
*Thèse présentée pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université de Strasbourg*

Discipline : Physique

Nathan GRUMBACH

Auto-organisation de molécules-aimants
et de nanoparticules magnétiques sur des
surfaces de copolymères dibloc

Soutenue publiquement le 07 décembre 2009

Membres du jury

Rapporteur Externe : Dr. Monique MAUZAC, Université Paul Sabatier (Toulouse)
Rapporteur Externe : Dr. Mario RUBEN, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH - Institut
für Nanotechnologie
Rapporteur Interne : Pr. Philippe TUREK, Université de Strasbourg
Directeur de Thèse : Dr. Jean-Louis GALLANI, IPCMS (Strasbourg)

בשבח והודיה לה' יתברך

A tous ceux que je suis fier d'appeler « les miens »

A ceux qui liront ces pages sans forcément les comprendre, juste parce qu'elles sont de moi

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est le fruit de 3 années pleines, belles et fructueuses passées au sein du département Matériaux Organiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux, à Strasbourg (IPCMS – DMO). Comme tout travail de recherche, il n'aurait pu voir le jour sans l'aide et la disponibilité d'un certain nombre de personnes. Qu'elles voient dans ces quelques lignes l'expression de ma gratitude.

A tout seigneur tout honneur, je voudrais commencer par remercier infiniment mon directeur de thèse, M. Jean-Louis GALLANI, pour m'avoir guidé tout au long de ces travaux. Mais plus encore, pour avoir cru en moi, pour m'avoir toujours offert sa disponibilité, son écoute, ses conseils avisés, pour avoir tempéré mes ardeurs aussi lorsqu'il le fallait, sans jamais hésiter à mettre la main à la pâte si nécessaire. Pour le temps consacré aux multiples relectures et corrections de ce manuscrit, toujours exigeant et constructif. Malgré ses responsabilités de directeur de département, son bureau n'a jamais été fermé pour moi, et j'en suis toujours ressorti plus confiant qu'en y entrant, merci.

Madame Monique MAUZAC, Monsieur Philippe TUREK et Monsieur Mario RUBEN ont accepté d'évaluer et de juger ce travail, et c'est pour moi à la fois un honneur et un plaisir. Je les remercie vivement pour leur participation à ce jury de thèse.

Le centre de recherches de l'IPCMS se distingue à mon sens par la qualité de ses installations scientifiques et par son dynamisme, et j'ai pu très largement profiter de l'ensemble du matériel disponible, ainsi que des conseils de ses chercheurs. Mes remerciements tout particuliers vont à MM. Marc DRILLON et Daniel GUILLON pour m'avoir permis de travailler à leurs côtés, et pour la confiance qu'ils m'ont accordé, dont j'espère m'être montré digne.

J'ai apprécié la collaboration, la disponibilité et l'aide précieuse de MM. Olivier SOPPERA et Ali DIRANI, au laboratoire de Photochimie Générale à l'Université de Haute Alsace à Mulhouse, qui ont conçu et réalisé les substrats nécessaires à la réalisation de ce travail.

Cette thèse a bénéficié des travaux d'Emmanuel TERAZZI et de Bertrand DONNIO à l'IPCMS, notamment pour la synthèse des nanoparticules d'or et des molécules aimants. J'ai pu également bénéficier des travaux de synthèse d'Emilie VOIRIN et de Romain GREGET pour les nanoparticules d'or, d'Arnaud DEMORTIERE sous la direction de Sylvie BEGIN pour les nanoparticules de ferrite. Je voudrais les remercier pour avoir apporté leurs compétences au service de mon travail, et pour avoir toujours été à l'écoute de mes demandes parfois complexes en termes de synthèse.

La plupart des études réalisées nécessitent l'utilisation d'appareils de très haute précision particulièrement complexes. Je voudrais ici remercier infiniment tous ceux qui ont travaillé à l'obtention de ces belles images et de ces non moins magnifiques courbes, tous ceux qui ont toujours dégagé du temps pour moi dans les agendas surchargés, même en parant au plus pressé. Les images MEB ont été obtenues grâce à Jacques FAERBER, et les images TEM grâce à Corinne ULHAQ et Driss IHAWAKRIM. Le SQUID est toujours dirigé de main de maître par Alain DERORY. J'ai bien évidemment une pensée particulière pour les mesures de XMCD, notamment les quelques jours bien remplis et très agréables passés du côté de Berlin et de Zürich. Merci à Jean-Paul KAPPLER, à Fabrice SCHEURER, à Loïc JOLY et à Jean-Louis GALLANI, pour des journées et des nuits pas toujours fructueuses mais toujours instructives.

Les mesures AFM ont été réalisées sur l'appareil du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères de Haute Technologie, à l'ECPM. Merci à Georges HADZIIOANNOU pour m'avoir permis d'utiliser son appareil, ainsi qu'à Thomas HEISER pour m'y avoir formé. Je souhaite également remercier M. Mircea RASTEI pour ses conseils et son expertise au service de l'analyse de mes images AFM.

J'ai passé 3 belles années à l'IPCMS et au DMO, en particulier grâce à la très bonne ambiance qui y règne. Je voudrais remercier l'ensemble de tout ceux qui ont toujours été là pour moi, pour un conseil une réponse, ou simplement autour d'un café que je ne prends pas, désolé. Merci donc à Cyril, Patrick, Stéphane, Emilie, Delphine, Hind, Laurent, Emilie, Yves, Benoît, Nicolas, Mircea. Pour toutes les questions administratives, Agnes BOUET et Rose-Marie WELLER ont toujours été d'un précieux secours. Des remerciements spéciaux vont à nos deux Emilie, sans qui mes immersions dans le monde merveilleux de la chimie se seraient avérées bien plus périlleuses. Je n'oublie pas bien sûr mes compagnons de bureau passés et présents, Jean, Ezzedine, Gilberto, Romain, Alexandre, JB, David, ainsi que mes autres

compagnons de galère, enfin de thèse, à savoir Virginie, Julien, Brice, Giuseppe, Jérôme, Alfonso, Kosuke, William, Annabelle, Saïwan.

3 ans de recherches, c'est aussi 3 ans de vie. Au moment de refermer ce chapitre, mes pensées vont tout naturellement vers mes parents, José et Arielle, qui me soutiennent, me guident, me supportent depuis 25 ans. Je n'aurais pas assez d'une vie pour leur rendre ce qu'ils m'ont apporté. Mes frères et sœurs, Sami, David, Judith et Elise qui m'en voudraient de ne pas avoir été cités, mais qui le méritent amplement. Il y'en a tant d'autres qui comptent infiniment pour moi, mais leur discrétion les honore, en tout cas ils se reconnaîtront. Je ne peux m'empêcher de saluer la mémoire de ma grand-mère Nicole SCHWARTZ, partie beaucoup trop tôt le 25 mai 2007 et qui se réjouit forcément pour moi.

Le dernier mot est toujours le plus cher, aussi est-il réservé à celle qui a accepté le 26 août 2008 de devenir ma femme, et de m'accompagner, jour après jour. Roselyne, je t'aime.

Sommaire

Sommaire	- 7 -
Introduction	9
<i>Chapitre 1.....</i>	<i>17</i>
1. Stockage magnétique de l'information et limites	17
1.1. Quelques rappels de magnétisme	18
1.1.1. Comportements magnétiques	18
1.1.2. Notion de limite superparamagnétique	23
1.2. Stockage magnétique de l'information	27
1.3. Verrous technologiques – limitations fondamentales	30
<i>Chapitre 2.....</i>	<i>36</i>
2. Présentation des nano-objets magnétiques étudiés	36
2.1. Les molécules-aimants	37
2.2. Les nanoparticules magnétiques.....	44
2.3. Organisation des nano-objets	49
<i>Chapitre 3.....</i>	<i>53</i>
3. Copolymère dibloc et séparation de phase.....	53
3.1. Origine thermodynamique de la séparation de phase.....	55
3.1.1. Enthalpie libre de mélange	55
3.1.2. Mélange de polymères et séparation de phase.	59
3.2. Structuration des copolymères dibloc.	61
3.2.1. Copolymère dibloc symétrique : micro domaines lamellaires	62
3.2.2. Copolymère dibloc asymétrique et diagramme de phase.....	67
3.3. Démixtion en volume, démixtion en surface.	69
3.4. Elaboration de nanostructures en utilisant les copolymères dibloc.....	74
3.5. Contrôler la démixtion d'un copolymère dibloc en surface – Concept TSA.....	76
3.5.1. Modifier les structures naturellement formées.....	77
3.5.2. Orientation de copolymères dibloc	78
<i>Chapitre 4.....</i>	<i>86</i>
4. Déposer des nano-objets sur une surface	86
4.1. Auto-assemblage et auto-organisation	88
4.1.1. Mécanismes d'auto-organisation.....	89
4.1.2. Nanoparticules d'or et alcanethiols	93
4.2. Dépôt sélectif de nanoparticules en surface en utilisant des copolymères dibloc....	97
4.3. Dépôt de molécules aimants en couches minces : état de l'art	99
4.3.1. Dépôt organisé de SMM sur une surface.	100
4.3.2. Formation de microstructures de SMMs sur des surfaces.....	104
4.3.3. Conclusions	106

<i>Chapitre 5</i>	108
5. Etude du dépôt des nano-objets magnétiques	108
5.1. Observations par microscopie	109
5.2. Démixtion dirigée du copolymère dibloc PS-PMMA.....	112
5.2.1. Domaines lamellaires et cylindriques sur une surface de silicium.....	112
5.2.2. Démixtion lamellaire orientée.....	119
5.3. Nanoparticules sur les domaines de PS.....	124
5.3.1. Dépôt de nanoparticules	124
5.3.2. Dépôt de nanoparticules sur une démixtion en fingerprints.....	126
5.3.3. Comparaison des différentes méthodes de dépôt.....	131
5.3.4. Vers de l'auto-organisation ?	135
5.4. Domaines lamellaires orientés et nanoparticules.....	139
5.5. Observations de SMMs	142
 <i>Chapitre 6</i>	 145
6. Propriétés magnétiques des assemblées organisées	145
6.1. Mesures magnétiques pour des monocouches partielles : utilisation du XMCD... 146	
6.1.1. Principe des mesures.....	146
6.1.2. Sélectivité et sensibilité.....	152
6.2. Magnétisme des SMMs en monocouche.....	153
6.2.1. Première mesure de XMCD	155
6.2.2. Mesure de SQUID	157
6.2.3. Spectres d'absorption X et information structurale	159
6.2.4. Courbe d'aimantation.....	163
6.3. Magnétisme des nanoparticules	165
6.4. Anisotropie magnétique	167
 Conclusions	 174
 <i>Annexe</i>	 179
7. Présentation des appareils de mesure	179
7.1. Microscopie à force atomique AFM	179
7.1.1. Principe général.....	179
7.1.2. Modes d'utilisation de l'AFM.....	181
7.1.3. Autre microscopie à champ proche : le microscope à effet tunnel STM.....	183
7.2. Microscopie électronique : SEM et TEM	184
7.2.1. Principe de fonctionnement.....	184
7.2.2. Microscopie électronique en transmission, TEM.....	185
7.2.3. Microscopie électronique à balayage, MEB	188
7.3. Mesurer des variations infinitésimales de champ magnétiques : le SQUID	191
7.3.1. Principe de la mesure	191
7.3.2. L'appareil de mesure	194
7.4. XMCD : quelques détails expérimentaux.....	195

Introduction

La question du stockage des informations s'est posée dès l'origine de la civilisation. Si le papier est longtemps resté le seul support de stockage, les progrès de la physique ont permis le développement d'un grand nombre de moyens alternatifs, avec leurs avantages et leurs inconvénients. La révolution numérique stocke aujourd'hui l'information sous forme de bits, et il existe un grand nombre de technologies utilisant les propriétés optiques (CD ou DVD), électroniques (mémoires flash) ou magnétiques (disque dur) de matériaux. Les méthodes de stockage magnétique de données informatiques sont apparues dès le début des années 1950 avec les mémoires à bandes et les mémoires à tores de ferrite. Ces dernières ont disparu dans les années 1970, les systèmes à bandes sont encore utilisés pour l'archivage ou les sauvegardes mais déclinent depuis l'invention du disque dur par IBM en 1956. Les disques durs sont sans doute aujourd'hui les systèmes de stockage les plus utilisés, avec de très nombreux avantages (rapidité, réversibilité, stabilité, faible coût).

La technologie n'a cessé d'évoluer depuis leur création pour aller vers toujours plus de performance, de diminution des tailles ou du coût. Jusqu'à présent, l'évolution des matériaux, des moyens de production, des systèmes de lecture/écriture ont permis d'augmenter les densités de stockage d'information, même si fondamentalement, la technologie n'a que peu évolué depuis la fin des années 1970. Mais les limites physiques commencent à apparaître, et il n'est plus possible à l'heure actuelle de ne se baser que sur des innovations technologiques pour améliorer les performances. Une révolution est en marche, basée sur une profonde modification physique des techniques de stockage magnétique.

Dans une mémoire magnétique, l'information est stockée sur un **support magnétique**, constitué d'un très grand nombre d'unités de stockage. Chaque unité élémentaire code un bit d'information (0 ou 1) dans son état magnétique correspondant, et l'ensemble de ces unités de stockage contient l'information stockée sous forme séquentielle. L'ordre de lecture ou d'écriture étant évidemment important, il est crucial que les unités élémentaires soient organisées spatialement sur le support. Pour augmenter les capacités de stockage, les travaux

de recherche tendent notamment à diminuer la taille de ces unités de stockage, que l'on peut appeler le volume élémentaire d'information magnétique (VEIM).

En miniaturisant à l'extrême la taille du VEIM, on se heurte finalement aux limites physiques que sont la **limite superparamagnétique**, l'effet de paroi, l'augmentation du champ coercitif si le milieu devient trop continu,... Pour conserver son état magnétique, l'unité de stockage magnétique doit avoir une taille minimum, principalement du fait que tous les éléments magnétiques à l'intérieur de cette unité interagissent. Si l'on cherche à discrétiser le milieu pour séparer au maximum les unités de stockage, c'est aux **limites technologiques** de la nanolithographie que l'on doit faire face. Si bien qu'au-delà de quelques améliorations ponctuelles qui peuvent faire gagner quelques facteurs en termes de stockage, les technologies actuelles atteignent leurs limites.

Nous proposerons avec cette thèse les résultats de nos tentatives pour organiser spatialement à plusieurs échelles de nouveaux objets magnétiques, les molécules-aimants et les nanoparticules magnétiques. Ces nano-objets pourraient permettre de dépasser les limitations évoquées plus haut et donc de gagner plusieurs ordres de grandeur en termes de densité de stockage.

Ces matériaux présentent un comportement de type ferromagnétique **au niveau de l'objet individuel**. Il est donc envisageable d'utiliser une molécule ou nanoparticule unique et isolée, pour stocker magnétiquement une information à l'échelle nanométrique, comme le montre la figure I.1.

L'utilisation pratique de tels objets en tant que VEIM reste encore aujourd'hui un objectif à très long terme, qui nécessite de traiter de nombreux problèmes qui dépassent largement le cadre de cette thèse. La question de l'adressage est à ce titre particulièrement épineuse. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la question de l'organisation et de l'adressage de tels objets, prérequis indispensable pour tout système de lecture/écriture magnétique. Plus précisément, comment est-il possible de créer des **réseaux ordonnés**, à l'échelle **nanométrique**, de molécules aimants ou de nanoparticules magnétiques ? Comment **organiser sur une surface** le dépôt de ces architectures moléculaires, de façon à pouvoir ensuite lire ou écrire une direction d'aimantation ? Les **propriétés magnétiques** de ces objets sont-elles modifiées ?

Ce sont ces questions, et d'autres, qui ont motivé nos recherches.

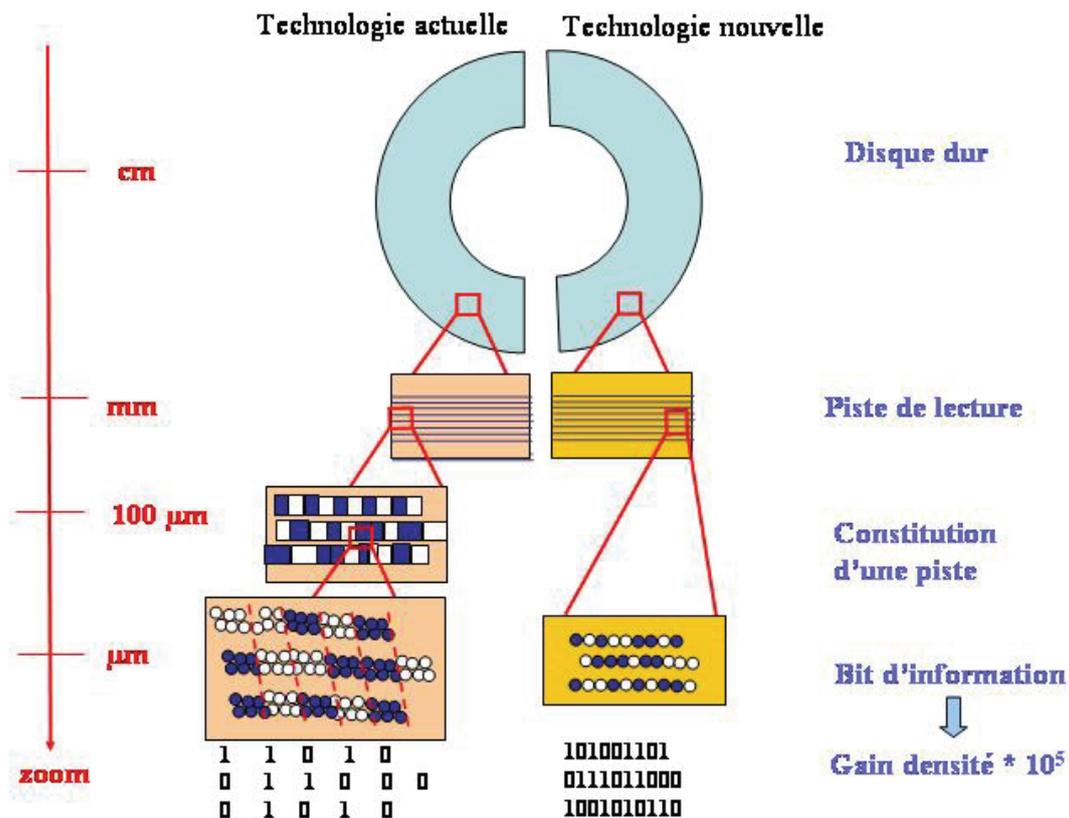


Figure I.1 : Le rêve : passer d'un système de stockage magnétique par grain d'un matériau ferromagnétique à un système de stockage magnétique à l'échelle moléculaire.

Les objets magnétiques considérés sont construits autour d'un cœur magnétique et de ligands périphériques, modifiables chimiquement à l'échelle moléculaire. En fonction du ligand greffé, il est possible d'induire l'auto-organisation de ces objets sur une surface, pour former des réseaux 2D. Il est possible également de leur conférer d'autres propriétés. On peut imaginer par exemple de coupler leurs propriétés magnétiques et optiques : la longueur d'onde de la luminescence serait fonction de l'état magnétique, ou l'état magnétique serait commutable optiquement, facilitant ainsi l'adressage.

L'organisation sur une surface de nano-objets magnétiques amène à considérer un autre problème, celui des moyens de structurer une surface à l'échelle nanométrique. S'il est relativement aisé d'auto-organiser des nano-objets en réseaux 2D sur des surfaces, les longueurs de corrélations spontanées sont relativement faibles. Il faut donc trouver un moyen de propager à longue distance cet ordre nanométrique, notamment pour "faire le joint" avec notre monde macroscopique, en particulier pour la question essentielle de l'adressage. Toute technologie mettant en œuvre des nano-objets doit donc posséder une organisation spatiale

multi-échelle permettant de connecter les technologies top-down (e.g. lithographies) et bottom-up (auto-organisation).

Les lithographies optiques ou électroniques constituent aujourd'hui le moyen le plus simple pour organiser une surface, la rendre sélective à un dépôt et ainsi obtenir un réseau structuré de particules. Cependant, outre son coût, la nanolithographie électronique a une résolution limitée à une vingtaine de nanomètres, avec des conditions expérimentales contraignantes, et sur une surface qui ne fait que quelques micromètres. La lithographie optique, quant à elle, a fait des progrès impressionnants mais son coût devient exorbitant et il est très difficile de graver des structures plus fines que la centaine de nanomètres.

L'approche développée lors de ce travail pour structurer une surface à l'échelle nanométrique repose sur l'utilisation de la micro séparation de phase en surface d'un copolymère dibloc qui peut former spontanément des domaines de taille nanométrique, chimiquement différents. Ces domaines, qui sont en fait des lamelles, peuvent être orientés sur des distances millimétriques par l'utilisation de substrats convenablement préparés par lithographie optique. Sur ces lamelles on dépose ensuite par affinité chimique des molécules aimants et des nanoparticules fonctionnalisées capables d'auto-organisation, et pouvant former des réseaux bidimensionnels.

Des copolymères dibloc comme moyen de lithographie ont déjà été utilisés pour former des réseaux de plots nanométriques, avec une périodicité plus petite¹, et nous utiliserons les mêmes propriétés des copolymères dibloc.

Nous avons ainsi tenté lors de ce travail d'organiser à plusieurs échelles le dépôt d'objets magnétiques nanométriques aptes à être le support de l'information magnétique à très haute densité, et ce à plusieurs niveaux :

- En structurant le support (verre ou silicium) par lithographie optique à une échelle de 100 à 200 nm.
- En utilisant ces supports pour promouvoir une démixtion contrôlée du copolymère et obtenir une surface structurée à l'échelle de la dizaine de nanomètres
- Des nano-objets se déposent sélectivement sur certaines lamelles de polymère et s'auto-organisent en réseaux ordonnés de pas nanométrique.

¹ Cheng J., Ross C., *Adv. Mater.* **13**, 1174 (2001)

L'objectif final est la formation de réseaux 2D ordonnés nanométriques où chaque molécule aimant pourrait avoir un comportement magnétique individuel. La question est donc de savoir comment organiser des VEIM de type molécules-aimants ou nanoparticules à plusieurs échelles, du nanomètre au millimètre, en combinant les techniques de lithographie (de type top-down) et d'auto-assemblage (de type bottom-up).

Dans le cadre d'une utilisation pour le stockage magnétique, la question des propriétés magnétiques des monocouches organisées formées est cruciale. Le peu d'études magnétiques sur les propriétés magnétiques de molécules aimants déposées sur une surface, les éventuelles modifications des propriétés magnétiques spectaculaires de ces objets liées au dépôt, les effets d'anisotropie introduits par le réseau ont motivé notre approche du comportement magnétique des assemblées organisées formées.

Jusqu'à présent, le comportement de type ferromagnétique des molécules-aimants a surtout été observé en trois dimensions, et la question de la persistance de ce comportement après dépôt sur une surface est une question d'actualité qui reste à trancher. L'une des principales raisons tient dans l'absence de technique expérimentale simple permettant d'observer ces molécules : jusqu'à présent, seules des mesures de microscopie en champ proche par effet tunnel ont permis de les observer, mais cette technique d'imagerie est incompatible avec les molécules-aimants que nous avons utilisées. D'autre part il est techniquement difficile de mesurer les propriétés magnétiques d'assemblées moléculaires sub-monocouche sans utiliser des techniques lourdes : rayonnement synchrotron et très basses températures.

Les **nanoparticules magnétiques** pourraient constituer une solution alternative, notamment du fait de leur plus grande stabilité et parce qu'elles sont magnétiques à plus haute température. Elles sont cependant plus grosses, ce qui réduirait le gain en densité de stockage, et aussi polydisperses, ce qui peut poser des problèmes.

Les défis, tant théoriques qu'expérimentaux sont nombreux pour pouvoir considérer l'utilisation de cette technologie de rupture dans le cadre du stockage magnétique à très haute densité.

Dans une **première partie**, nous présenterons les **différentes thématiques** abordées lors de ce travail, les concepts utiles pour comprendre la démarche et les résultats obtenus, ainsi que la stratégie utilisée lors de cette thèse. Dans une **seconde partie**, nous décrirons les **résultats obtenus**, en termes de dépôt et d'organisation de ces objets nanométriques sur une surface, puis en termes de propriétés magnétiques des surfaces obtenues.

Le **premier chapitre** sera consacré à un bref rappel de quelques notions de magnétisme utiles pour la suite de cet exposé, puis à une description des techniques actuelles de **stockage magnétique** et de leurs limitations.

Au **deuxième chapitre**, nous présenterons les **objets magnétiques utilisés** pour dépasser les limitations physiques ou technologiques : les molécules aimants et les nanoparticules magnétiques (or et ferrite).

Dans le **troisième chapitre**, nous traiterons des moyens de structurer une surface pour la rendre sélective à un dépôt et permettre un dépôt organisé, par la **micro-séparation de phase** d'un copolymère dibloc. Les techniques actuelles de nanolithographie utilisant des copolymères dibloc, ainsi que le copolymère dibloc utilisé, de type **PS-PMMA**, ainsi que sa morphologie de séparation de phase sur une surface, feront l'objet d'une attention particulière.

Le **quatrième chapitre** s'intéressera à la **déposition** des objets magnétiques sur une surface : d'abord par un état de l'art rapide des résultats déjà obtenus, puis par une présentation des techniques **d'auto-assemblage** et autres stratégies de type « bottom-up », appliquées à notre système. Nous décrirons en particulier la notion d'auto-assemblage guidé par la surface ou TSA.

Nous présenterons ensuite les résultats obtenus lors de ce travail. Dans un premier temps, le **cinquième chapitre** traitera du **dépôt organisé** de nanoparticules magnétiques sur une surface de PS-PMMA.

Au **sixième chapitre**, nous décrirons les résultats obtenus concernant les **propriétés magnétiques** des monocouches organisées formées, et des applications en termes de stockage magnétique.

L'image de synthèse que constitue la figure I.2 symbolise l'objectif de départ de cette thèse en termes de dépôt d'objets magnétiques.

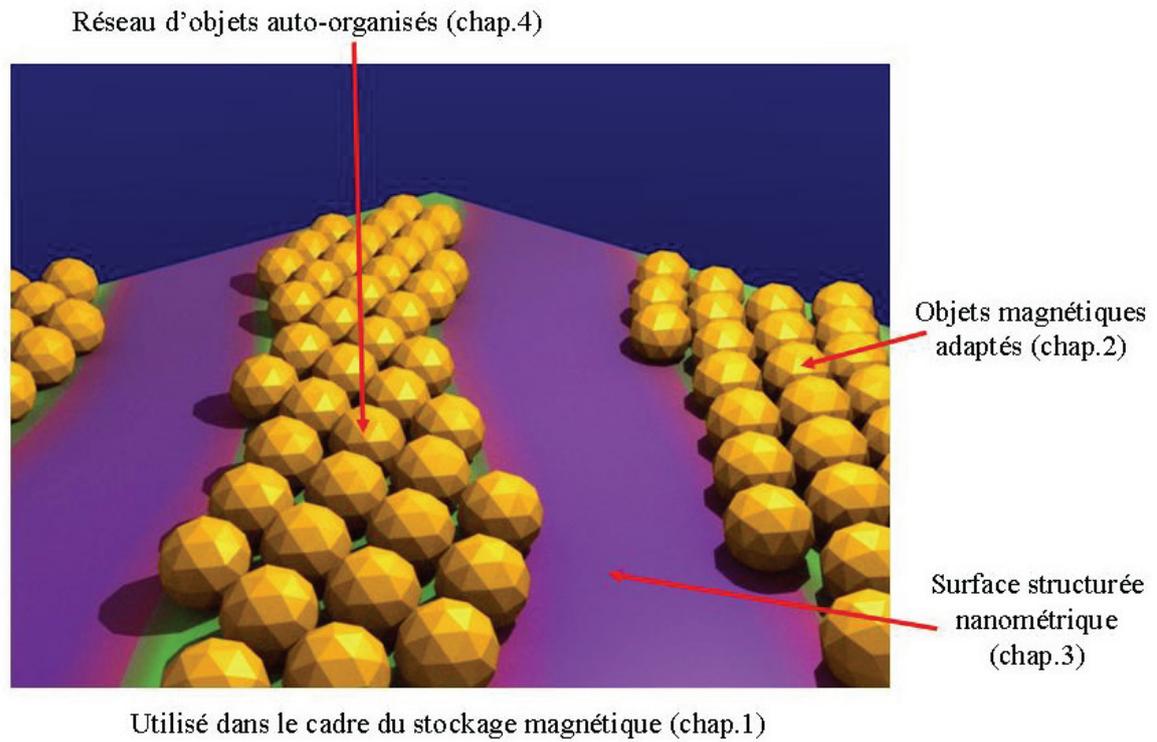


Figure I.2 : Image de synthèse représentant l'objectif de travail de cette thèse. Les différents points ayant conduit nos travaux seront étudiés dans les chapitres suivants.

Chapitre 1

1. Stockage magnétique de l'information et limites

Le magnétisme est dû aux électrons. Par un effet relativiste d'une part, qui implique que toute particule chargée en mouvement crée un champ électromagnétique, mais aussi parce qu'ils possèdent intrinsèquement un moment magnétique à cause de leur spin. Dans la matière magnétique le déplacement des électrons est à l'origine d'un moment magnétique dit « orbital », leur spin crée le moment dit « de spin ». Le moment magnétique électronique d'un atome ou d'une molécule se schématise donc comme sur la figure 1.1 :

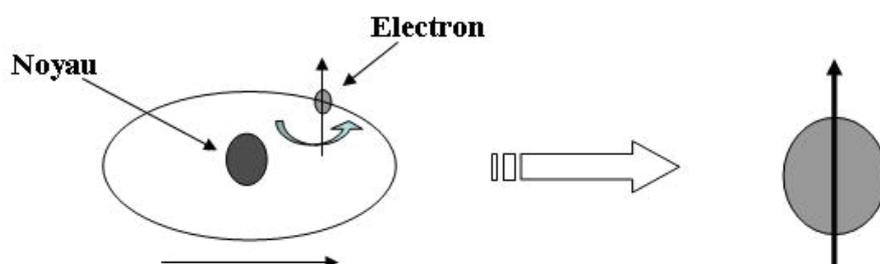


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une entité magnétique élémentaire, et de son moment magnétique. Le moment magnétique est représenté par une flèche qui peut être dirigée vers le haut si le moment magnétique est positif ou vers le bas. Le noyau peut aussi avoir un moment magnétique à cause du spin des nucléons.

Les matériaux magnétiques usuels sont des assemblages à une dimension (1D), deux dimensions (2D) ou trois dimensions (3D) d'atomes inorganiques magnétiques, principalement de métaux de transition ou d'éléments de la famille des lanthanides.

Le magnétisme est un phénomène extrêmement vaste, et qui regroupe un grand nombre d'aspects et de propriétés. Nous allons ici nous contenter de décrire brièvement quelques comportements magnétiques de base, ainsi que leurs propriétés et caractéristiques. Ces rappels nous permettront par la suite de présenter le comportement magnétique des molécules aimants. Par la suite, nous détaillerons les techniques actuelles de stockage magnétique de l'information, basées sur des matériaux magnétiques classiques, ainsi que leurs limitations, et les solutions déjà envisagées. Ceci, de façon à comprendre en quoi les molécules-aimants peuvent révolutionner les techniques actuelles.

1.1. Quelques rappels de magnétisme²

1.1.1. *Comportements magnétiques*

Si l'on s'intéresse à une entité magnétique élémentaire (atome, molécule), il existe fondamentalement deux types de comportements magnétiques : le diamagnétisme et le paramagnétisme. Tous les comportements plus complexes découlent de ces deux comportements de base.

Le diamagnétisme est l'absence de moment magnétique atomique en l'absence de champ magnétique appliqué, lié au fait que les orbitales atomiques ou moléculaires contiennent une ou plusieurs paires d'électrons appariés. L'application d'un champ extérieur induit un moment magnétique de signe opposé, proportionnel au champ appliqué : les matériaux diamagnétiques sont repoussés par les aimants. Le diamagnétisme est en général très faible et indépendant de la température.

Le paramagnétisme résulte lui de l'existence d'un moment magnétique atomique même en l'absence de champ magnétique appliqué, les orbitales atomiques ou moléculaires contenant un ou plusieurs électrons non appariés. L'aimantation d'un matériau paramagnétique est plus importante pour une même valeur du champ appliqué que celle d'un matériau diamagnétique, et dépendant de la température même si certains matériaux montrent un paramagnétisme indépendant de la température (TIP). En général, on appelle magnétiques des matériaux qui au niveau atomique se comportent comme des matériaux paramagnétiques.

La figure 1.2 représente ces deux comportements, ainsi que leur courbe d'aimantation associée (en champ faible). On appelle courbe d'aimantation $M(H)$ d'un matériau toute courbe donnant l'aimantation M en fonction du champ appliqué H .

A l'échelle macroscopique, le comportement magnétique d'un matériau entre la plupart du temps dans l'une des 4 grandes classes que sont le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferrimagnétisme. Ces 4 classes décrivent 4 façons différentes qu'ont les moments magnétiques adjacents de s'orienter, et sont schématisés sur la figure 1.3, même si nous ne nous intéresserons qu'aux comportements ferromagnétiques et

² Pour plus de détails, on pourra se référer entre autre à *Magnétisme : Fondements*, Collection Grenoble Sciences, dirigé par Jean Bornarel (Edition EDP Sciences)

paramagnétiques, ceux que l'on peut retrouver pour les molécules aimants ou les nanoparticules magnétiques.

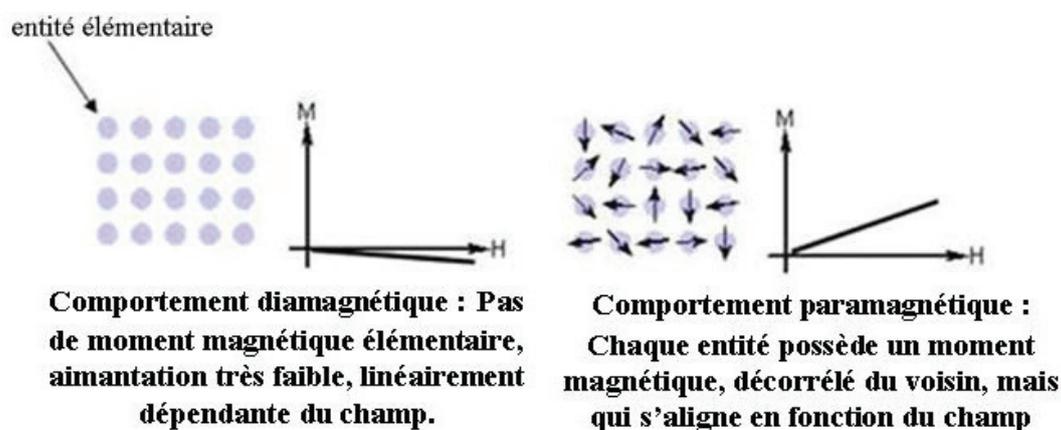


Figure 1.2 : Comportements diamagnétique et paramagnétique des entités magnétiques élémentaires. Les courbes d'aimantation distinguent les réponses à un champ magnétique appliqué des deux comportements.

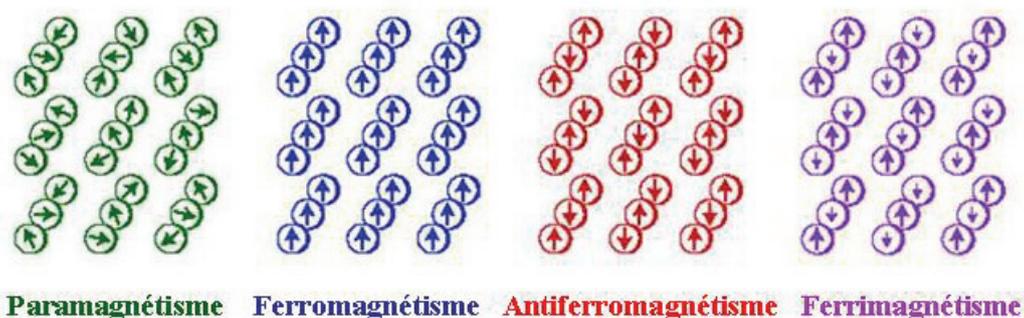


Figure 1.3 : L'alignement des moments magnétiques au zéro absolu pour les 4 grandes classes de matériaux magnétiques. Aucun alignement des moments magnétiques adjacents n'est observable pour des matériaux paramagnétiques. Les matériaux ferromagnétiques ont un alignement parallèle des moments magnétiques adjacents, alors que l'alignement est antiparallèle pour des matériaux antiferromagnétiques. Dans le cas du ferrimagnétisme, les deux réseaux antiparallèles de moments magnétiques n'ont pas la même intensité.

La différence principale entre paramagnétisme et ferromagnétisme est l'existence d'une aimantation stable non nulle en l'absence de champ appliqué^{3,4,5}. Nous ne nous intéresserons dans cet exposé qu'à une description très succincte et non exhaustive de certaines propriétés, en introduisant uniquement les notions qui seront utilisées par la suite.

Pour un matériau paramagnétique, l'orientation du moment magnétique de chaque entité élémentaire est très peu corrélée à celle de ses voisins. Les différents spins ont une orientation aléatoire les uns par rapport aux autres, ce qui résulte en une aimantation globalement nulle en

³ Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, New York (1993)

⁴ O'Connor C.J., *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 203 (1982)

⁵ Atkins P.W., *Chimie Physique*, De Boeck Université, 670 (2000)

l'absence de champ appliqué. Mais, ces moments magnétiques peuvent être alignés par l'application d'un champ magnétique extérieur. Cependant, même dans ce cas, lorsque le champ magnétique cesse, le système relaxe vers une distribution aléatoire des moments magnétiques.

La dépendance en température de l'aimantation d'un matériau paramagnétique est décrite par la loi de Curie, et sa réponse à un champ magnétique extérieur par la fonction de Brillouin. La susceptibilité magnétique χ mesure quantitativement la réponse du matériau à un champ magnétique appliqué, suivant la définition donnée par l'équation ci-dessous. La loi de Curie décrit la dépendance en température d'un matériau paramagnétique idéal, avec χ_m la susceptibilité magnétique molaire, N le nombre d'Avogadro, g le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr et k_B la constante de Boltzmann.

$$\chi = \frac{M}{H}$$

$$\chi_m \approx \frac{Ng\mu_B}{k_B T} \approx \frac{C}{T} \text{ lorsque } H/k_B T \text{ est petit devant } 1$$

On définit ainsi une constante de Curie C .

La fonction de Brillouin décrit le comportement magnétique d'un matériau paramagnétique idéal. En pratique, cette fonction donne l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué, à température constante. La fonction est donnée par les équations ci-dessous :

$$M = ng\mu_B j B_j(X), \text{ (où } B_j(X) \text{ est la fonction de Brillouin d'ordre } j, \text{ pour la variable } X)$$

$$\text{avec } B_j(X) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j} X\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{X}{2j}\right), \quad X = \frac{jg\mu_B H}{kT}$$

La figure 1.4 représente la fonction de Brillouin pour plusieurs valeurs du spin S .

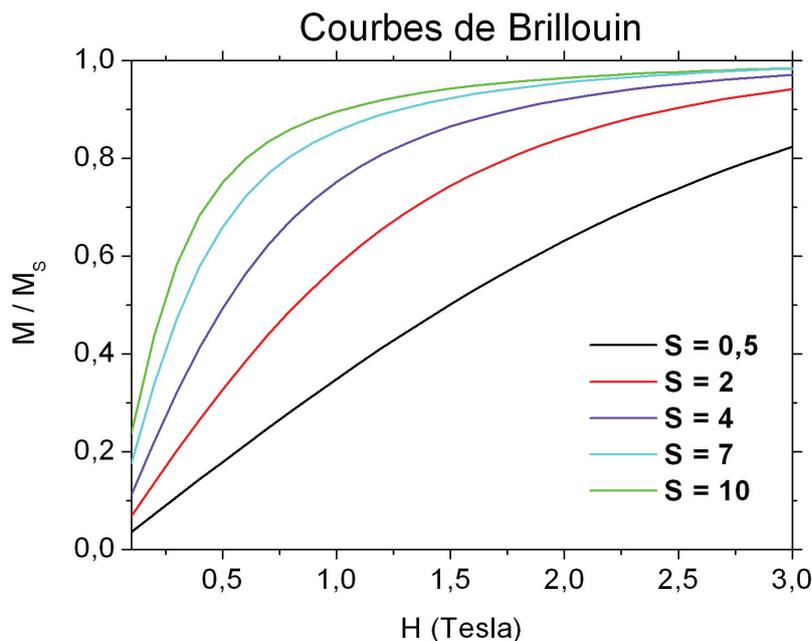


Figure 1.4 : Courbes de Brillouin pour des matériaux paramagnétiques idéaux. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs de S . On représente l'aimantation, normalisée par la valeur à saturation, en fonction du champ appliqué H , exprimé en Tesla. Les systèmes avec une grande valeur de S atteignent leur valeur à saturation plus rapidement que ceux avec une valeur de S plus petite.

Les matériaux ferromagnétiques en revanche se caractérisent par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans la même direction, ce qui a pour conséquence un large moment magnétique macroscopique. Contrairement au paramagnétisme, les matériaux ferromagnétiques possèdent un moment magnétique même en l'absence de champ magnétique appliqué.

La caractéristique la plus remarquable des matériaux ferromagnétiques est l'existence d'une courbe d'aimantation dite d'hystérésis (voir figure 1.5), qui décrit le réarrangement des domaines magnétiques lors de l'établissement d'un champ magnétique, de sa coupure, de l'établissement d'un champ opposé de même valeur, puis du retour jusqu'au champ magnétique établi. Une courbe d'hystérésis typique est donnée dans la figure 1.5. L'une des caractéristiques des cycles d'hystérésis est que l'aimantation du matériau ne dépend pas que du champ appliqué mais également de ses états antérieurs, de son « histoire ».

Outre sa forme, le cycle d'hystérésis possède trois points caractéristiques, l'aimantation rémanente M_r , l'aimantation à saturation M_{sat} et le champ coercitif H_C . L'aimantation à saturation est obtenue en appliquant un très haut champ magnétique, de façon à orienter complètement tous les domaines magnétiques. Une aimantation persiste même en champ appliqué nul, l'aimantation rémanente. Elle est à la base des aimants permanents, et des petits

‘magnets’ qui décorent nos réfrigérateurs. En champ appliqué nul, l’aimantation d’un matériau ferromagnétique vaut $+M_R$ ou $-M_R$ en fonction de son « histoire ». Ces deux directions opposées définissent l’état ‘0’ ou ‘1’ d’un bit d’information. Le champ coercitif est le champ magnétique nécessaire pour faire repasser l’aimantation du système à zéro. On distingue alors les aimants dits durs ou mous en fonction de la valeur du champ coercitif.

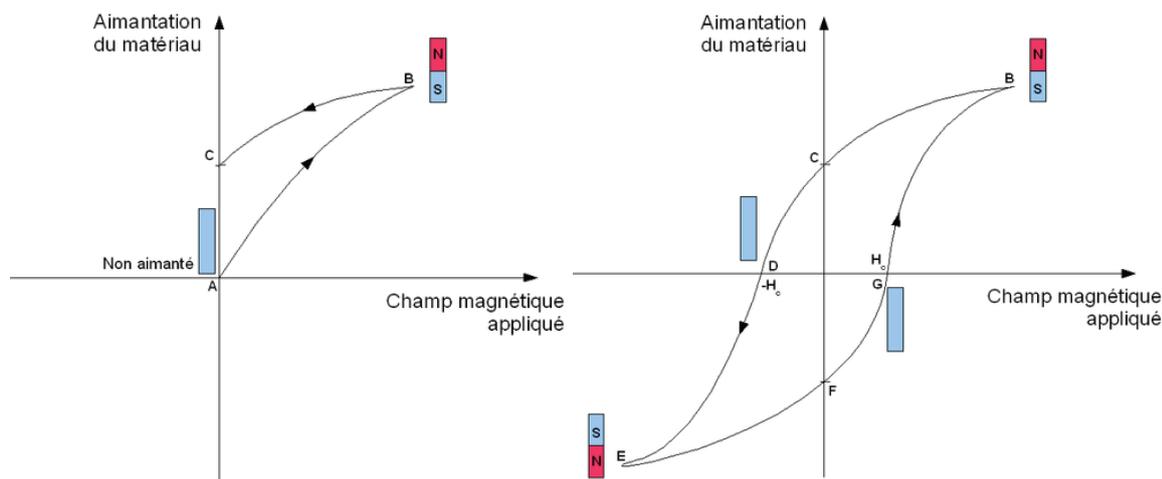


Figure 1.5 : Courbes d’hystérésis d’un matériau ferromagnétique idéal. *A gauche : au départ (point A) le matériau n’est pas aimanté. L’application d’un champ magnétique H va lui faire prendre une aimantation (point B). Lorsque le champ magnétique appliqué est retiré, le matériau conserve son aimantation (C) : c’est devenu un aimant. A droite : le cycle d’hystérésis complet. Il faut appliquer un champ magnétique $-H_c$, appelé champ coercitif, pour faire perdre son aimantation au matériau (D). L’application d’un champ $-H$ plus intense va aimanter le matériau dans l’autre sens (E). Là encore, lorsqu’on retire le champ magnétique appliqué le matériau conserve son aimantation (F), et un champ coercitif $+H_c$ est alors nécessaire pour lui faire perdre son aimantation (G). L’application d’un champ $+H$ plus intense inversera de nouveau son aimantation (B). Le cycle peut être parcouru à volonté, aimantant ainsi le matériau dans un sens ou dans l’autre.*

A haute température, un matériau ferromagnétique devient paramagnétique. En effet, les moments magnétiques individuels prennent une direction commune d’alignement sous l’effet de l’interaction d’échange. L’énergie de cette interaction est plus ou moins grande d’un système à l’autre, selon la nature des matériaux. Aux environs de la température de Curie, l’énergie thermique désorganise le système et vient contre l’alignement, laissant une orientation aléatoire des spins les uns par rapport aux autres. La température de Curie correspond à la température pour laquelle l’énergie thermique contrebalance exactement l’énergie d’organisation magnétique. On parlera de transition para/ferro.

1.1.2. Notion de limite superparamagnétique

Les matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, qui possèdent un moment magnétique élevé, ne présentent généralement pas d'aimantation spontanée, si aucun champ magnétique n'a jamais été appliqué. La raison en est que ces matériaux sont constitués de domaines, les domaines de Weiss. Chaque domaine possède sa propre aimantation, mais ces domaines ont une orientation aléatoire les uns par rapport aux autres, le moment magnétique global est donc nul. La figure 1.6 schématise les domaines de Weiss.

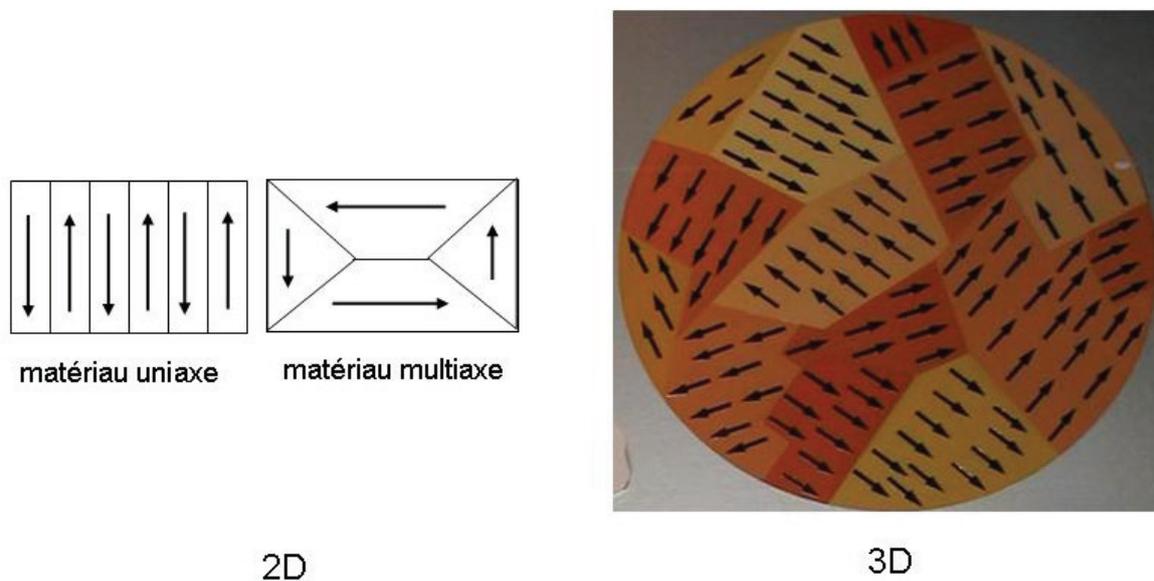


Figure 1.6 : Domains de Weiss d'un matériau ferromagnétique. A gauche : domaines de Weiss d'un matériau à deux dimensions. On a représenté les domaines pour un matériau uniaxe (une seule direction d'aimantation possible, alternance de domaines avec des moments magnétiques selon cet axe, en sens contraire) et un matériau multiaxe (plusieurs axes d'aimantations possibles). Le moment magnétique total du matériau est nul. A droite : domaines de Weiss dans le cas d'un matériau 3D.

L'existence des domaines de Weiss résulte d'un compromis entre deux effets antagonistes. D'un côté, l'interaction d'échange tend à aligner l'ensemble des moments magnétiques dans une seule direction. D'un autre côté, chaque moment magnétique subit de la part des autres moments une interaction dipolaire magnétique, qui devient prépondérante à grande distance. Pour éviter la formation de pôles, cette interaction dipolaire tend à refermer les lignes de flux magnétique au sein de la matière aimantée, et s'oppose ainsi à l'établissement d'une aimantation macroscopique résultante uniforme. L'état auquel aboutit ce compromis est celui décrit précédemment, avec des domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée suivant l'une ou l'autre des directions de facile aimantation. Il y a équipartition du

volume des domaines en l'absence de champ appliqué, ce qui explique l'aimantation globale nulle que l'on rencontre expérimentalement.

Appliquer un champ magnétique tend à faire croître les domaines où l'aimantation est dans la direction du champ appliqué, au détriment des autres, comme le montre la figure 1.7. En appliquant un champ magnétique, on augmente la taille des domaines de Weiss dont l'orientation est parallèle au champ, jusqu'à ne former qu'un seul domaine où tous les moments sont orientés dans une seule direction. En diminuant le champ, les domaines restent orientés dans la même direction jusqu'à ce que le champ appliqué atteigne la valeur du champ coercitif nécessaire pour faire tourner l'aimantation du matériau.

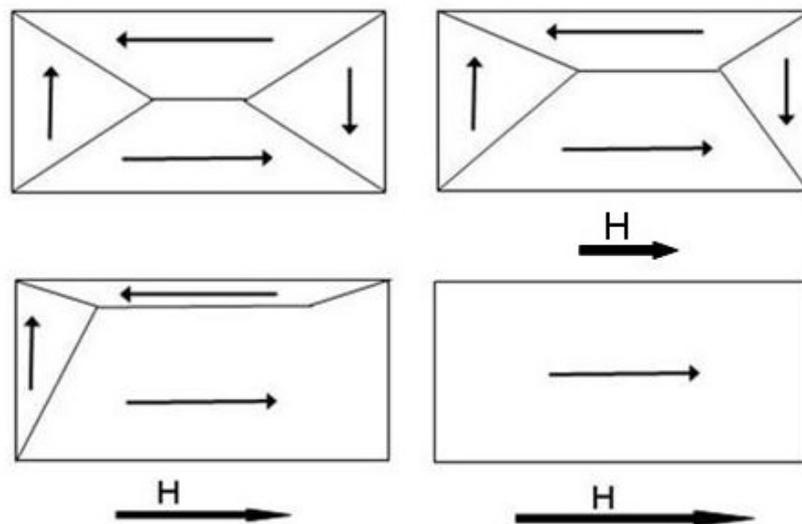


Figure 1.7 : croissance des domaines de Weiss sous l'application d'un champ magnétique, dans la direction de ce champ magnétique.

Entre deux domaines de Weiss, on observe une zone tampon, plus ou moins large, à l'intérieur de laquelle l'aimantation tourne : c'est une paroi, dite paroi de Bloch, qui met en jeu le compromis entre les interactions précitées. Elle possède une largeur définie, caractéristique du matériau considéré. On la représente comme sur la figure 1.8.

Quel que soit le matériau considéré, il existe une paroi entre deux domaines ferromagnétiques, de taille nanométrique mais incompressible, au comportement magnétique différent.

Parois de Bloch

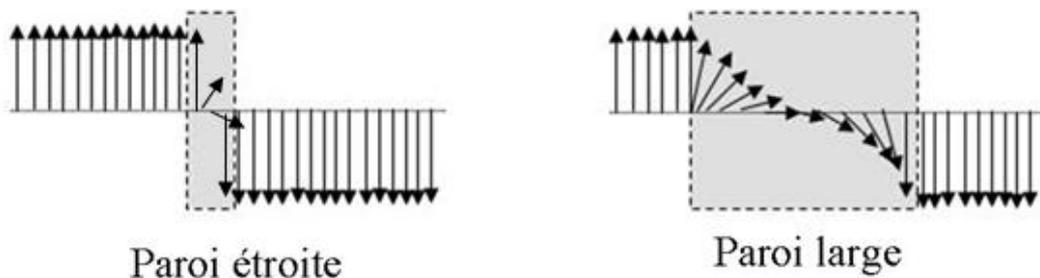


Figure 1.8 : parois de Bloch séparant deux domaines de Weiss d'un matériau ferromagnétique. On distingue deux types de parois, plus ou moins larges en fonction de la capacité des moments magnétiques du matériau à changer brutalement de direction.

L'effet superparamagnétique apparaît en dessous de la taille typique des domaines de Weiss d'un matériau ferromagnétique. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un matériau ferromagnétique, on obtient la courbe d'aimantation représentée sur la figure 1.9 :

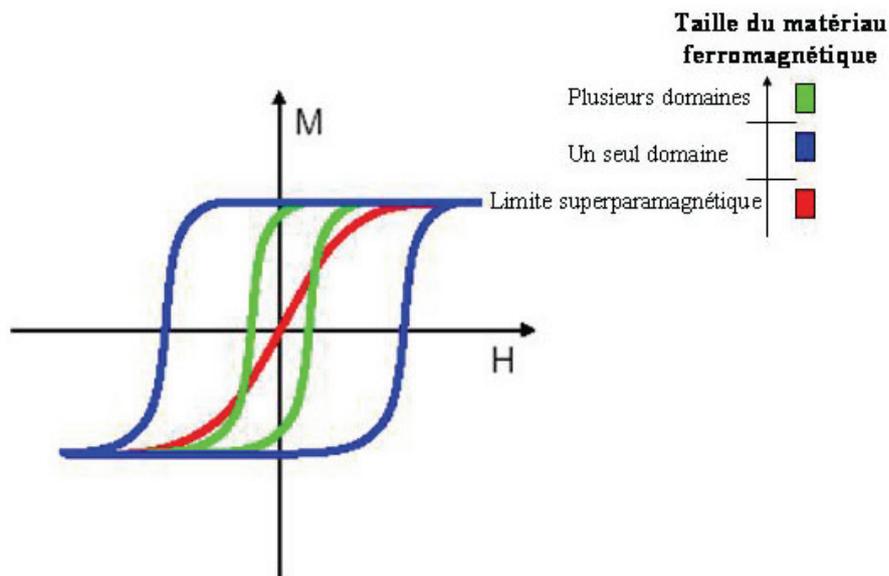


Figure 1.9 : Limite superparamagnétique. On distingue trois comportements en fonction de la taille d'un matériau ferromagnétique. Pour des matériaux de grande taille (en vert), la courbe d'aimantation montre un cycle d'hystérésis classique. Si l'on diminue la taille, on passe à un matériau monodomaine, ce qui se traduit par une forte augmentation du champ coercitif (en bleu). Si l'on diminue encore la taille en dessous de la limite superparamagnétique, le matériau perd son comportement ferromagnétique classique (en rouge).

On peut distinguer 3 comportements différents en fonction de la taille du matériau :

- Si la taille est relativement importante, plusieurs domaines de Weiss coexistent dans le matériau, et l'on a une courbe d'hystérésis classique.

- Si l'on diminue la taille du matériau, on ne forme alors plus qu'un seul domaine de Weiss : le matériau a toujours un comportement ferromagnétique, mais le champ coercitif augmente brutalement.
- En dessous d'une certaine limite, on n'observe plus de champ coercitif ni de cycle d'hystérésis, mais une courbe d'aimantation caractéristique d'un comportement paramagnétique.

Pour des tailles plus petites que la taille d'un domaine magnétique, le système devient superparamagnétique, c'est-à-dire qu'il se caractérise par une grande valeur de l'aimantation à saturation M_S , on parle souvent de macro-spin, mais n'a plus d'aimantation rémanente M_R . Le système se comporte comme un matériau paramagnétique du point de vue de sa courbe d'aimantation, même en dessous de la température de transition para/ferro, alors qu'il devrait être ferromagnétique. Cette transition a été décrite une première fois par Louis Néel en 1949⁶.

Le ferromagnétisme étant un comportement collectif, la limite superparamagnétique apparaît quand le nombre d'atomes magnétiques impliqués n'est plus suffisant pour stabiliser le comportement ferromagnétique. L'énergie thermique n'est pas suffisante pour supplanter les forces de couplage entre atomes voisins, mais est suffisante pour changer la direction d'aimantation du cristallite entier.

Plus précisément, comme le montre la figure 1.10, il existe deux états d'énergie possibles pour un matériau ferromagnétique, correspondant à deux directions d'aimantation possibles, avec une barrière d'énergie entre ces deux états, responsable de la conservation d'une certaine orientation des moments magnétiques. Lorsque la taille du matériau diminue, cette barrière d'énergie devient comparable à l'énergie d'agitation thermique kT . La direction d'aimantation fluctue donc dans le temps, entre une direction parallèle et une direction antiparallèle, ce qui donne une aimantation totale nulle et donc le comportement paramagnétique⁷.

⁶ Néel L., *Ann. Geophys.*, **5**, 99(1949)

⁷ Martin J.I *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **256**, 449 (2003)

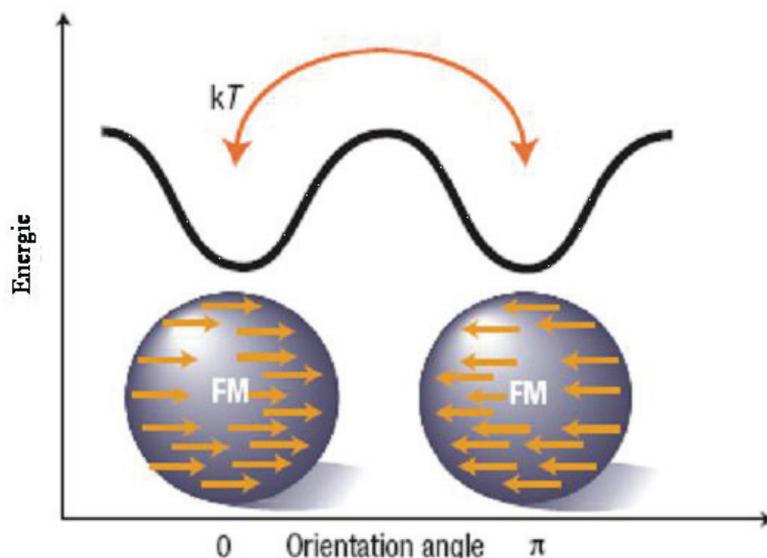


Figure 1.10 : Energie des états électroniques en fonction de la direction du moment magnétique du matériau monodomaine. On distingue deux états possibles, caractérisés par deux directions antiparallèles, et l'on peut passer d'un état à un autre en franchissant une barrière d'énergie comparable à kT ⁸.

En fonction des matériaux, la taille minimale d'un domaine ferromagnétique varie entre 10 et 100 nm. Cette limite est évidemment gênante pour le stockage magnétique, dans la mesure où le stockage de l'information se fait sur des domaines magnétiques. Une solution pourrait être de baisser la température, mais ce n'est pas vraiment pratique pour la plupart des applications...

1.2. Stockage magnétique de l'information

L'enregistrement magnétique n'est pas une chose récente. On pourrait presque dire que c'est la Terre elle-même qui a inventé le principe ! En effet certaines roches magmatiques contiennent du fer qui, lors d'éruptions volcaniques ou de coulées de laves, a pu s'aimanter du fait du champ magnétique terrestre, et cette aimantation s'est retrouvée figée par le refroidissement des roches. Aujourd'hui, ces roches peuvent être datées, nous permettant de savoir comment était orienté le champ magnétique terrestre à une époque donnée. Ainsi, la Terre a vu une partie de son évolution enregistrée sous forme magnétique.

⁸ Image d'après Eisenmenger *et al.*, *Nature Materials*, **2**, 437 (2003)

L'enregistrement magnétique repose sur la capacité à écrire des domaines magnétiques sur un support aimantable, à conserver cette aimantation représentant l'information de manière fiable pour la durée de vie nécessaire, et à relire cette information avec le plus faible taux d'erreur. La technologie des disques durs a vu ces derniers temps une forte progression technique, qui se traduit par une augmentation de capacité de 60% par an depuis 10 ans.

Dans les disques durs, l'information est stockée dans un film magnétique continu très fin déposé à la surface du disque. Chaque bit d'information est codé par la direction du moment magnétique d'un matériau ferromagnétique, '0' et '1' pour l'un et l'autre sens. Les bits de données sont lus en détectant les variations de champs magnétiques quand le disque ou la bande est mis en mouvement sous la tête de lecture. Dans un disque dur, cette tête intègre à la fois un élément de lecture et un d'écriture montés sur un support en céramique (slider). La tête est maintenue au dessus de la surface du disque en rotation via une suspension en levier. La figure 1.11 représente une vue d'ensemble d'une tête de lecture d'un disque dur. Une unité de disque dur comprend généralement un empilement de disques - tête de lecture/écriture plus les moteurs et l'électronique de contrôle.

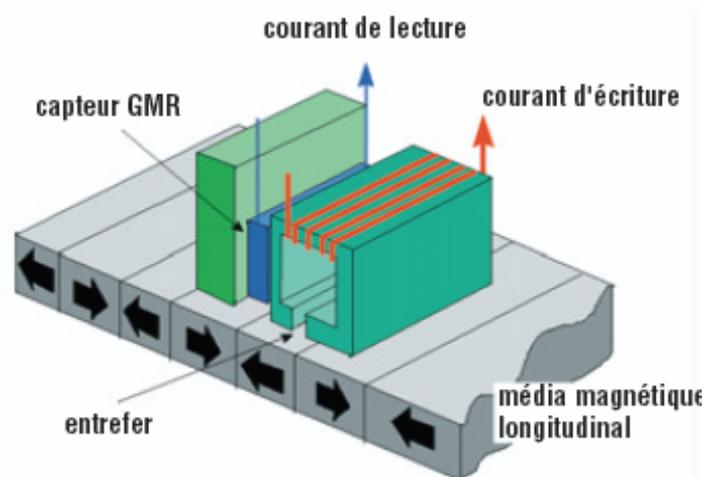


Figure 1.11 : Vue d'ensemble d'une tête de lecture –écriture magnétique d'un disque dur

“There is no physical law against shrinking devices down to the atomic level. Using 100 atoms per bit, all the human information can be stored in a $0,15 \text{ mm}^3$ cube”⁹, disait en 1959 Richard Feynman. Ce physicien indiquait déjà la route des progrès qui mettront un demi-siècle à aboutir.

⁹ Feynman R.P, *Eng. and Sci.*, **23**, 22 (1960) ; An invitation To Enter a New Field of Physics (1959)

Depuis l'invention des disques durs au début des années 50, la densité de stockage (i.e. le nombre de bits stockés par unité de surface) n'a cessé de croître régulièrement et très rapidement, essentiellement avec la miniaturisation des têtes de lecture/écriture. La surface occupée par un bit a été réduite d'un facteur 100 000 en trente années de recherches et d'innovations.

La figure 1.12 montre l'évolution dans le temps de la densité de stockage des disques durs. On y mentionne également quelques grandes avancées technologiques, en particulier, l'utilisation de l'AMR (MagnétoRésistance Anisotrope) et de la GMR MagnétoRésistance Géante) dans les têtes de lecture qui a encore augmenté le rythme de croissance.

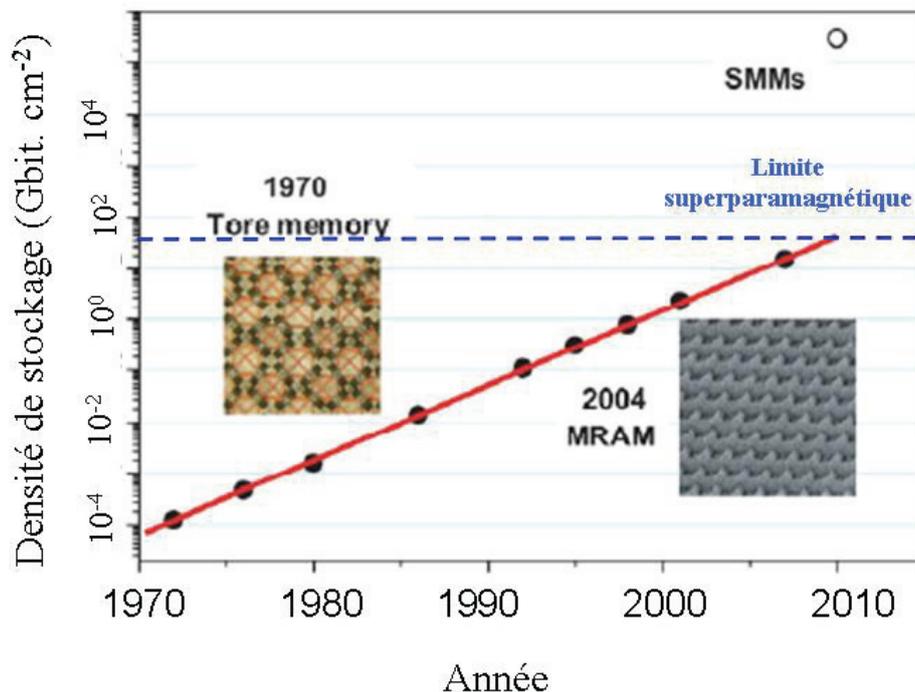


Figure 1.12 : Evolution de la densité de stockage magnétique en fonction des années. Certaines avancées technologiques à l'origine de progrès remarquables sont soulignées. On remarque l'arrivée dans la zone de la limite superparamagnétique. On indique en point blanc la densité de stockage que permettrait d'atteindre l'utilisation de molécules aimants (SMMs)

Les principaux enjeux pour les futurs systèmes de stockage de données concernent principalement l'augmentation de la densité des mémoires, et d'autre part la mise au point de mémoires non volatiles et rapides (qui augmentent considérablement la consommation énergétique et limitent les applications).

1.3. Verrous technologiques – limitations fondamentales

Aujourd'hui, augmenter la densité des mémoires consiste principalement à diminuer la taille du VEIM (Volume Élémentaire d'Information Magnétique), en miniaturisant la tête d'écriture et en augmentant la sensibilité de la tête de lecture. Avec les méthodes actuelles d'enregistrement, on utilise pour obtenir une densité de stockage maximale avec un signal conséquent, et donc un rapport signal/bruit assez faible, un VEIM composé de quelques centaines de particules ferromagnétiques faiblement couplées. Mais, à trop vouloir diminuer la taille du VEIM, et donc le nombre de grains par unité d'information, on peut entraîner le renversement de la direction d'aimantation lorsque l'on s'approche de la limite superparamagnétique. **Avec une croissance de l'ordre de 60% par an, la limite superparamagnétique sera atteinte d'ici 2010...** Une seconde raison qui interdit de continuer à diminuer la taille des VEIM est que deux domaines sont forcément séparés par une paroi de taille incompressible. (Notons au passage que certains prototypes de mémoires magnétiques stockent l'information avec les parois et non plus sur les domaines!) ¹⁰

En 2006, la miniaturisation a amené les constructeurs à l'enregistrement *perpendiculaire*. Sur le plateau, les domaines magnétiques ne sont plus aimantés parallèlement à la surface le long de la piste de lecture, mais perpendiculairement à elle, comme le montre la figure 1.13. Le principe reste le même, mais la technique a permis de réduire les dimensions des domaines, et donc d'augmenter la quantité de données qui peuvent être écrites sur une même surface. Les gains qu'on peut atteindre sont de l'ordre d'un facteur 4. C'est grâce à cette technique que des disques durs d'un téra-octet ont pu être fabriqués.

¹⁰ Konishi S., *IEEE Trans. Mag.*, **19**, 1838 (1983)

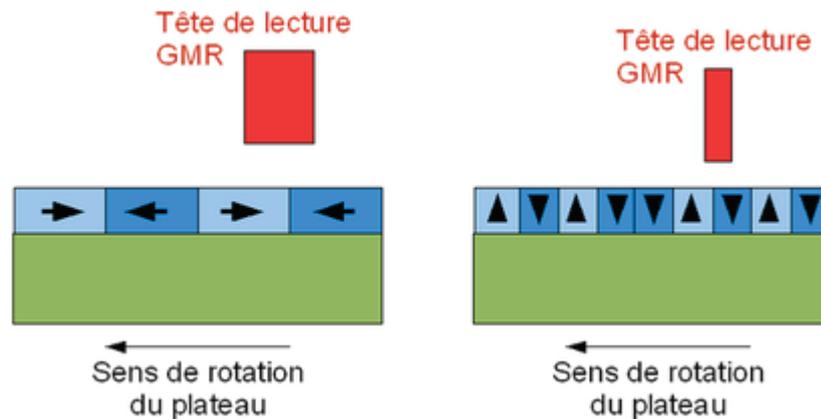


Figure 1.13 : Enregistrement perpendiculaire. Les domaines magnétiques sont orientés dans la direction perpendiculaire à la tête de lecture, ce qui permet de quadrupler la densité de stockage. A gauche : l'enregistrement magnétique standard (parallèle) ; à droite : l'enregistrement perpendiculaire.

On peut également réduire la taille des VEIM en utilisant un matériau ferromagnétique dans une couche sous-jacente à la couche ferromagnétique. Cette couche antiferromagnétique crée une interaction supplémentaire à l'interface, ce qui a pour effet d'augmenter l'anisotropie magnétique, et de stabiliser le moment magnétique dans une certaine direction, comme le montre la figure 1.14. Le moment magnétique global de la couche antiferromagnétique étant nul, le moment magnétique total de l'échantillon n'est pas modifié. En revanche, il en résulte une augmentation de la barrière d'énergie à franchir pour faire tourner la direction d'aimantation, permettant ainsi de diminuer la taille des domaines ferromagnétiques sans que la barrière ne soit franchissable à température ambiante. La limite superparamagnétique est repoussée.

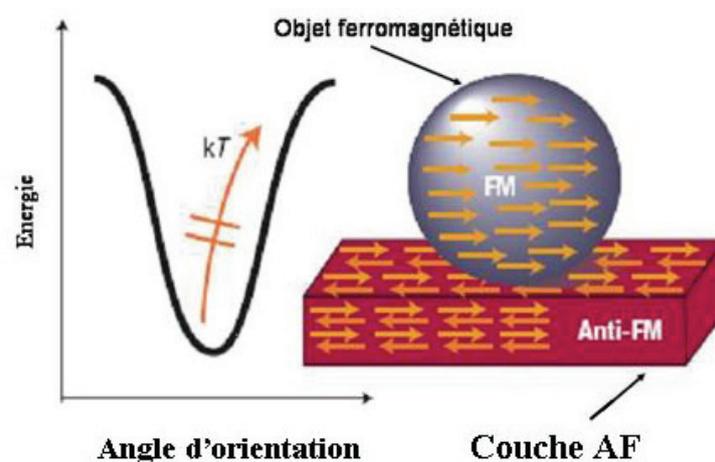


Figure 1.14 : superposition d'une couche antiferromagnétique et d'un matériau ferromagnétique. Ce qui a pour effet d'augmenter la barrière d'énergie à franchir entre les deux états possible, et donc de repousser la limite superparamagnétique¹¹.

¹¹ Image d'après Eisenmenger *et al.*, *Nature Materials*, **2**, 437 (2003)

L'augmentation de la barrière d'énergie est la conséquence d'un autre phénomène, que l'on le 'bias' (ou biais en français), représenté sur la figure 1.15. Il s'agit d'un décalage vers la gauche de la courbe d'hystérésis, qui augmente considérablement la valeur du champ coercitif¹². Ces systèmes sont mal connus aux dimensions nanométriques¹³, et ce 'bias' fait encore l'objet de nombreuses études, notamment pour connaître son influence sur le moment magnétique rémanent. On ne peut par ailleurs pas trop augmenter le champ coercitif, si l'on veut garder la possibilité de modifier facilement l'aimantation et donc d'écrire une aimantation dans le matériau.

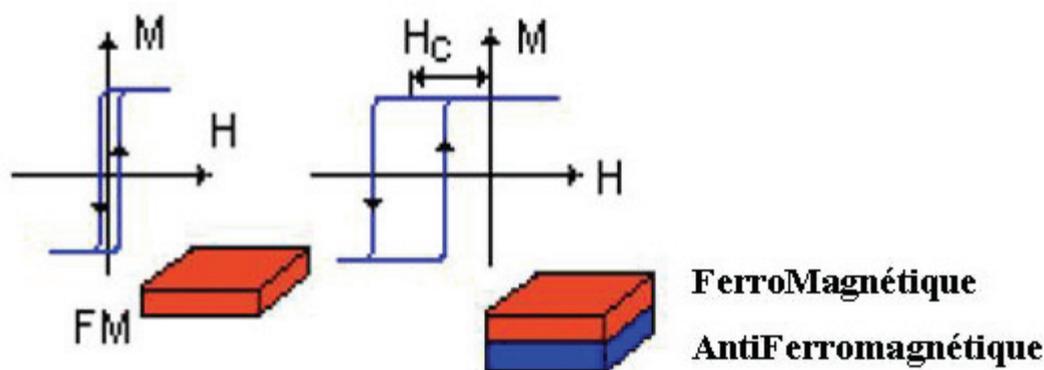


Figure 1.15 : Effet de 'bias' : décalage de la courbe d'hystérésis, ce qui entraîne une augmentation du champ coercitif, suite à la superposition d'un matériau ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AF). Le décalage de la courbe d'aimantation résulte de l'accumulation de spins non compensés à la surface.

Des études¹⁴ ont montré que la limite superparamagnétique allait se produire pour une densité de stockage autour de 7 Gbits/cm². Cependant la stabilité des domaines magnétiques empêche d'atteindre de telles densités. Malgré toutes les récentes améliorations, les disques durs ont actuellement une densité de l'ordre de 30 Gbit/cm² (200Gb/in², valeur vérifiée), ce qui correspond à un VEIM de 30×30×30nm³. La limite superparamagnétique est déjà atteinte, et si l'on veut respecter la loi empirique de Kryder, qui prévoit le doublement des densités de stockage tous les 13 mois¹⁵, il est nécessaire non pas de la repousser, mais véritablement de la dépasser. Une technologie de rupture se prépare, de la même nature que celle qui a remplacé les cartes perforées par les tores de ferrite, puis les tores de ferrite par les milieux ferromagnétiques continus, disques et bandes.

¹² Nogues J., Schuller I.K., *J. Magn. Magn. Mat.*, **192**, 203 (1999)

¹³ Liu K., Baker S., *Phys. Rev. B*, **63**, 060403 (2001)

¹⁴ S. H. Charap, P.-L. Lu, Y. He, *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 978 (1997).

¹⁵ C. Walter, *Scientific American*, Août 2005, (<http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=kryders-law>).

Pour augmenter la densité de stockage, on peut aussi augmenter le nombre de domaines magnétiques par unité de surface. Au-delà d'une certaine densité, les moments magnétiques de chaque domaine deviennent trop proches et commencent à se coupler. Il est alors plus difficile de contrôler l'écriture des bits. La seule solution pour limiter le couplage dipolaire entre bits d'information est d'éloigner les domaines magnétiques. Il faut pour cela «discrétiser» le milieu, c'est-à-dire à supprimer son caractère continu en introduisant un élément isolant entre 2 bits pour limiter le couplage. En pratique, on isole les grains les uns des autres en utilisant des alliages de CoPtCr dans lesquels le chrome entoure spontanément les grains de platine et forme une barrière. Toutefois, les interactions dipolaires entre grains magnétiques restent présentes à des distances de l'ordre de la dizaine de nanomètre et engendrent un bruit magnétique non négligeable.

Une autre solution envisagée consiste à déposer les bits d'information sur une structure discontinue, c'est-à-dire sur une surface préparée par lithographie de façon à former un réseau discontinu de domaines magnétiques non couplés. Par exemple, des plots nanométriques magnétiques sont très sérieusement envisagés¹⁶ (voir figure 1.16). Mais dans ce cas, diminuer la taille des bits d'information nécessite de fabriquer avec précision des objets ou des structures nanométriques. De telles dimensions ne sont aujourd'hui pas facilement réalisables par la lithographie optique, qui reste la technologie préférée par l'industrie. Pour des motifs de très petites dimensions, des technologies de gravure plus lourdes sont nécessaires (faisceaux ioniques, électroniques). Ces moyens de lithographie sont des procédés en série, et ne pouvant traiter que de faibles surfaces à la fois ($\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Ces méthodes sont trop lentes et trop chères pour des fabrications industrielles, et de toute façon limitées à une résolution de l'ordre de la vingtaine de nanomètres, ce qui reste insuffisant.

¹⁶ Zheng M., Yu M., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2606 (2001) ; David C., Heydemann L., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4989 (2004)

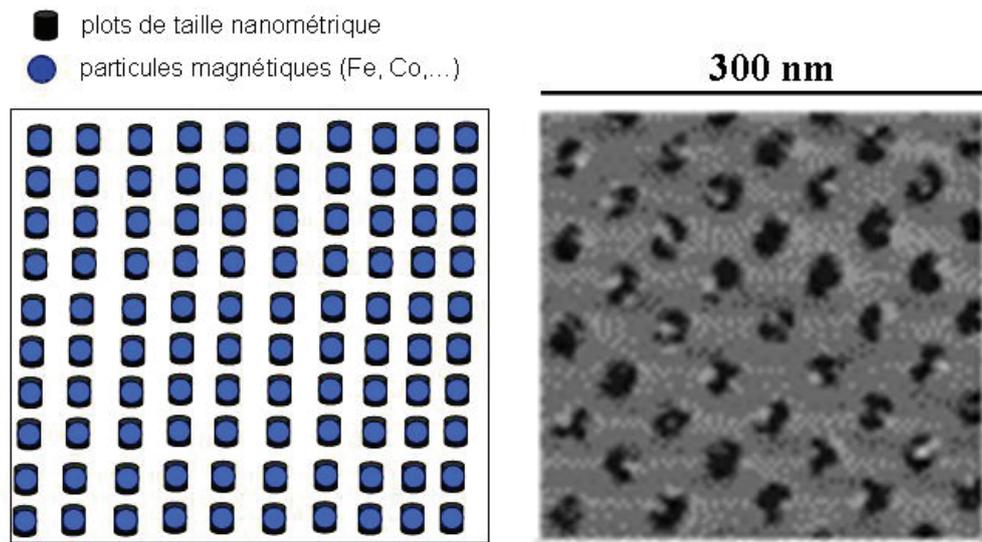


Figure 1.16 : *A gauche : Un système de stockage magnétique envisagé et réalisé : plots nanométriques. A droite : Image MFM de films et plots élaborés à partir de multicouches de CoPt. (Travaux de thèse de J. Vénuat sous la direction d'E. Beaurepaire, IPCMS).*

Il nous semble raisonnable de penser que la technologie de rupture permettant de dépasser la limite superparamagnétique mettra en jeu de nouveaux objets magnétiques atypiques. C'est le cas de deux objets magnétiques étudiés lors de ce travail de thèse, et qui seront présentés au chapitre 2 : les molécules aimants et les nanoparticules magnétiques, essentiellement les nanoparticules d'or (puisque'elles sont magnétiques à température ambiante). Ces objets montrent un comportement magnétique non collectif, sans faire intervenir d'interaction d'échange. Ils sont donc des candidats intéressants pour stocker l'information magnétique à l'échelle moléculaire ou nanométrique.

Chapitre 2

2. Présentation des nano-objets magnétiques étudiés

Nous nous sommes intéressés à deux types d'objets magnétiques nanométriques, les nanoparticules et les molécules-aimants. Nous allons dans ce chapitre présenter ces deux types d'objets.

Les molécules-aimants sont une classe d'objets aux propriétés très singulières, et dont les applications envisagées, certes sans doute lointaines, sont multiples. Dans le cadre du stockage magnétique, la principale propriété de ces molécules est leur comportement que l'on peut apparenter à du ferromagnétisme, mais au niveau de la molécule unique. Les molécules-aimants seront décrites d'un point de vue structurel puis du point de vue de leur comportement magnétique. Nous mentionnerons au passage l'existence d'effets quantiques, dans la mesure où ceux-ci peuvent limiter les capacités de stockage des molécules-aimants mais ouvrir des perspectives dans le domaine du traitement quantique de l'information.

Nous présenterons ensuite les nanoparticules magnétiques étudiées. Les nanoparticules d'or, synthétisées au sein du laboratoire présentent des propriétés magnétiques surprenantes, qui s'expriment également à l'échelle de la nanoparticule unique, en faisant un autre candidat au stockage magnétique. Les nanoparticules de ferrite ont également été utilisées, essentiellement pour des raisons pratiques d'observation.

Nous décrirons enfin l'organisation de ces deux types d'objets sur une surface. Les façons envisagées lors de ce travail de déposer ces objets magnétiques sur une surface seront elles décrites au chapitre 4.

2.1. Les molécules-aimants

Au début des années 1990^{17,18}, Sessoli *et al.* ont étudié une molécule possédant 12 atomes de manganèse, synthétisée à la fin des années 80, et ont mis en évidence une relaxation de son moment magnétique extrêmement lente à très basse température (de l'ordre de plusieurs mois à 2K). Il s'agissait du $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (en abréviation Mn12-ac)¹⁹. Plus tard, les travaux de Friedman *et al.* ont mis en évidence un cycle d'hystérésis magnétique marqué pour les mêmes molécules²⁰. En considérant ces deux aspects, le Mn₁₂-ac se comporte effectivement presque comme un aimant classique. Du fait de ces propriétés, on a donné à cette molécule le nom de molécule-aimant (ou SMM, pour Single Molecule Magnet).

Des expériences menées sur des solutions très diluées de SMMs²¹ - par RPE haute fréquence²² ou en mesurant la chaleur spécifique²³ - ont montré que la lente relaxation du moment magnétique est un effet lié à chaque molécule prise individuellement, et pas à des domaines magnétiques comme c'est le cas pour des aimants classiques. Il n'y a pratiquement aucun phénomène de couplage intermoléculaire et chaque molécule prise individuellement peut avoir un moment magnétique dirigé dans une direction indépendante de ses voisines, et donc pour ce qui nous intéresse, former l'équivalent d'un bit d'information magnétique.

Par la suite, d'autres structures aux propriétés équivalentes ont été synthétisées, si bien qu'aujourd'hui, le terme SMM désigne une classe de molécules, définies comme des complexes moléculaires possédant des propriétés magnétiques, qui sur certains points sont similaires à ceux d'aimants classiques. En raison de leurs propriétés magnétiques uniques, les SMMs ont été proposés pour des applications multiples, tels que le stockage magnétique à très haute densité²⁴, les mémoires²⁵, les capteurs²⁶, les applications vers l'ordinateur quantique²⁷, et plus récemment dans le domaine de la spintronique²⁸.

¹⁷ Caneschi A., Gatteschi D. Sessoli R., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5873 (1991)

¹⁸ Sessoli R., Gatteschi D., *Nature*, **365**, 141 (1993)

¹⁹ Sessoli R., Tsai H., Christou G., Hendrickson D., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1804 (1993)

²⁰ Friedman J.R., Sarachik M.P., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3830 (1996)

²¹ R. Sessoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **274**, 145 (1995)

²² Aubin S.M.J, Sun Z., *et al.*, *Inorg. Chem.*, **38**, 5329 (1999)

²³ Novak M.A., Sessoli R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **146**, 211 (1995)

²⁴ Krusin-Elbaum L., Shibauchi T., *Nature*, **410**, 444 (2001)

²⁵ Cavallini M., Gomez-Segura J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 888 (2005)

²⁶ Chang C.C, Sun K.W., *Biomaterials*, **28**, 1941 (2007)

²⁷ Chudnovsky E.M Tejada J., *Macroscopic Quantum Tunnelling of the Magnetic Moment*, Cambridge University Press, 1998

²⁸ Rocha A.R., Garcia-Suarez V., *Nature Materials*, **4**, 335 (2005)

Le Mn_{12} -ac est l'exemple de SMM le plus connu, le plus largement répandu et le premier à avoir été synthétisé. Il continue à être très étudié : sa synthèse est relativement simple, on peut assez facilement remplacer les acétates périphériques par d'autres ligands plus intéressants, son moment de spin est relativement élevé et sa température de blocage, 2K, n'impose pas de recourir à des conditions expérimentales extrêmes pour l'étudier. Le cœur de l'aimant est composé de 12 atomes de manganèse, reliés les uns aux autres par le biais d'atomes d'oxygène. On le représente comme sur la figure 2.1 :

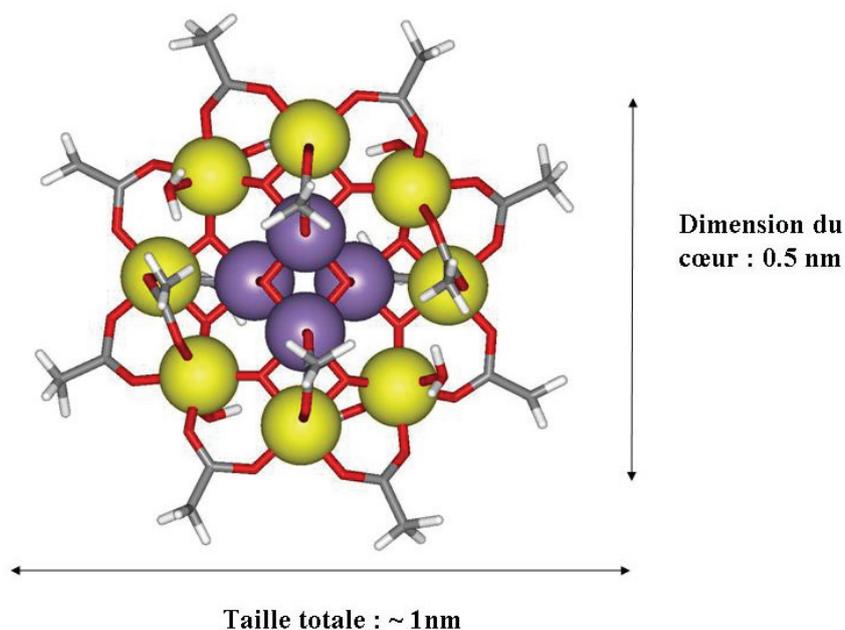


Figure 2.1 : Molécule de Mn_{12} -Ac. Les ions Mn^{IV} sont en violet, les ions Mn^{III} en jaune, l'oxygène en rouge, carbone en gris, hydrogène en blanc.

Le cœur de cette molécule, à l'origine de l'essentiel des propriétés magnétiques, est constitué de 4 atomes de manganèse de degré d'oxydation IV dans une structure cubique, et 8 atomes de manganèse de degré d'oxydation III, dans une structure de type couronne. Les 4 atomes de type Mn^{4+} ($3d^3$, $S = 3/2$) sont couplés ferromagnétiquement pour un spin total de 6. Les 8 atomes de type Mn^{3+} ($3d^4$, $S = 2$) sont également couplés ferromagnétiquement, ce qui donne un spin total de 16. Les deux réseaux de Mn^{3+} et de Mn^{4+} sont couplés antiferromagnétiquement, soit un spin total de $S = 16 - 6 = 10$ pour chaque molécule²⁹. Notons que les ligands périphériques (acétates dans le cas du Mn_{12} -ac) influent aussi sur les propriétés magnétiques du cluster, par des mécanismes encore peu clairs, le principal étant leur action sur la géométrie même de la structure, c'est à dire les distances interatomiques et les angles entre les liaisons.

²⁹ Christou G., Gatteschi D., *MRS Bull.*, **65**, 66 (2000)

Une autre molécule-aimant très étudiée pour ses propriétés magnétiques est communément appelée Fe_8 . La formule complète est $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$ avec tacn signifiant 1,4,7-triazacyclononane. On le représente figure 2.2³⁰. Les études montrent un comportement de type ferromagnétique, avec $S = 10$ ³¹. Les valeurs du spin s'expliquent de la façon la plus simple possible en considérant six atomes de fer ($S = 5/2$) en position 'up' et deux en position 'down'.

D'autres objets ont été identifiés avec un comportement magnétique similaire à celui des SMMs : avec un cœur de type Fe_4 ³², Mn_4 ³³, V_4 ³⁴, CrM_6 ³⁵, Ni_{12} ³⁶ ou Mn_{10} ³⁷. Tous ces objets ont montré une température de blocage bien inférieure à celles du Mn_{12} -ac. D'autres architectures moléculaires ont été identifiées comme des SMMs, avec un cœur composé d'un atome de type lanthanide (Tb ou Dy) entourés par deux molécules de phtalocyanine. Dans ce cas, les températures de blocage sont très basses (inférieures au kelvin), mais la synthèse de dérivés de type Pc_2 -Ln a plus haute température de blocage commence à être mise en œuvre.

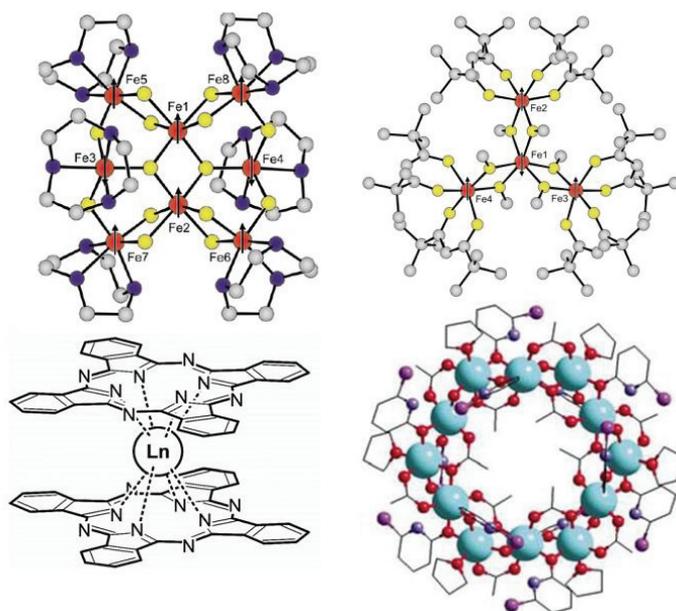


Fig. 2.2 : Autres molécules aimants. En haut : Fe_8 . (à gauche) et SMM dit Fe_4 (à droite). Le fer est en rouge, l'oxygène en jaune, le carbone en gris, et l'azote en bleu. On représente également la direction des moments magnétique des atomes de fer³⁸. En bas : à gauche : SMM dit Pc -Ln, composé de deux groupement phtalocyanines entourant un atome lanthanide (Tb ou Dy)³⁹. A droite : SMM dit Ni_{12} .

³⁰ Wieghardt K., Pohl K., *Angew. Chem.*, **96**, 63 (1984)

³¹ Delfs C., Gatteschi D., *Inorg. Chem.*, **32**, 3099 (2003)

³² Barra A.L., Caneschi A., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5302 (1999)

³³ Aubin S.M., Dilley N., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4991 (1998)

³⁴ Castro S.L., Sun Z.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2365 (1998)

³⁵ Mallah T., Auberger C., Verdager M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **61** (1995)

Scuiller A., Mallah T., *New J. Chem.*, **20**, 1 (1996)

³⁶ Cadiou C., Murrie M., *Chem. Commun.*, 2666 (2001)

³⁷ Barra A.L., Caneschi A., Gatteschi D. *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **145**, 484 (1999)

³⁸ D'après Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A., *Chem. Commun.*, 725 (2000)

³⁹ D'après Gomez-Segura J., Diez-Perez I., *Chem. Commun.*, 2866 (2006)

Si l'on mesure la courbe d'aimantation du Mn₁₂-ac à plusieurs températures, on obtient les courbes représentées figure 2.3 :

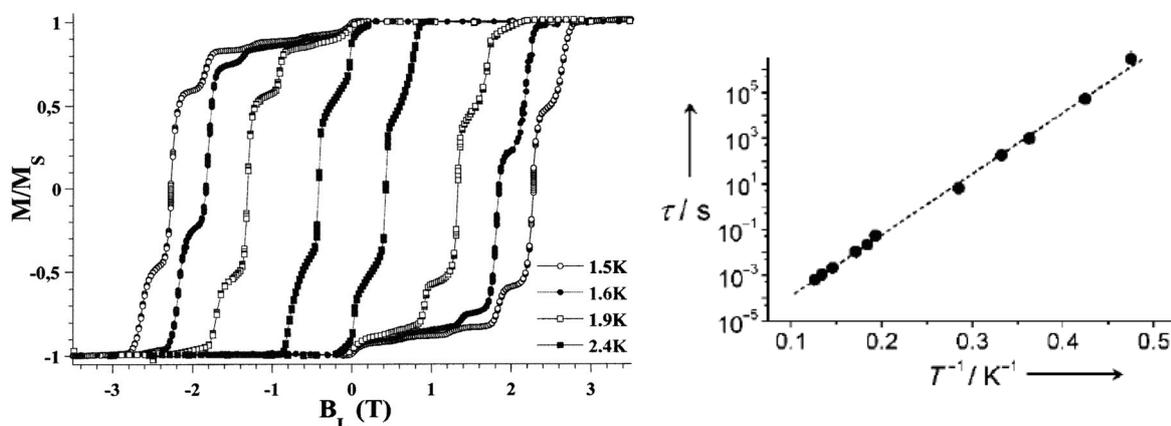


Figure 2.3 : A gauche : Courbe d'aimantation du Mn₁₂-ac, pour plusieurs valeurs de la température⁴⁰. Noter l'ouverture progressive du cycle d'hystérésis. A droite : Courbe donnant le temps de relaxation du moment magnétique de Mn₁₂-ac en fonction de l'inverse de la température⁴¹. La ligne en pointillée correspond à une loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 e^{\Delta E/kT}$, avec $\tau_0 = 2,1 \times 10^{-7}$ s et $\Delta E/k = 62$ K.

A quelques détails près dont nous parlerons plus loin, les courbes ressemblent à celles d'un matériau ferromagnétique habituel. On remarque que le cycle d'hystérésis s'ouvre de plus en plus quand la température descend, le champ coercitif variant de $\sim 0,5$ T à $\sim 2,5$ T entre 2,5K et 1,5K. Pour ce qui nous intéresse, le plus important est de constater l'existence d'un moment rémanent M_R , d'amplitude égale à celle du moment à saturation M_S soit $20\mu_B$. Il est donc possible d'aimanter ce matériau à $+M_R$ ou $-M_R$. A l'équilibre les deux états $+M_R$ et $-M_R$ sont peuplés de manière identique et l'aimantation du matériau est nulle. Si on applique un champ suffisant, on peuple un des états d'aimantation aux dépens de l'autre. Lorsque ce champ extérieur est coupé, le système relaxe vers son état d'équilibre à une vitesse qui dépend fortement de la température⁴² suivant une loi de type Arrhénius (figure 2.2).

Le temps de relaxation devient infiniment long à très basse température. Des molécules de Mn₁₂-ac préservent 40% de leur moment magnétique même après deux mois, à 2K, et en réduisant la température à 1.5K, le moment magnétique peut se conserver plusieurs années⁴³. On définit dès lors une température dite de blocage T_B comme la température en dessous de laquelle le temps de relaxation de l'aimantation est grand comparé au temps de mesure (4K

⁴⁰

⁴¹ Image d'après Sessoli R., Gatteschi D., *Angew. Chim. Int. Ed.*, **42**, 268 (2003)

⁴² Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A., *Nature*, **365**, 141 (1993)

⁴³ Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A., *Chem. Commun.*, **725** (2000)

pour le Mn_{12} -ac). Un SMM possédant un moment magnétique orienté conservera en dessous de T_B cette orientation même en l'absence de champ magnétique, et l'on peut considérer dans ces conditions, qu'il se comporte comme un petit aimant. La première preuve expérimentale de la lente relaxation du moment magnétique vient des mesures de susceptibilité magnétique de Caneschi *et al.*⁴⁴.

L'existence d'une température de blocage s'explique par l'apparition d'une barrière d'énergie entre les états d'énergie caractérisés par le troisième nombre quantique m_S positif (et donc un spin 'up') et ceux caractérisés par m_S négatif (et donc un spin 'down'). La relaxation du moment magnétique se fait en franchissant la barrière d'énergie par agitation thermique, ce qui s'explique qu'elle soit infiniment longue à très basse température. La température de blocage correspond à la température pour laquelle l'énergie d'agitation thermique est égale à la valeur de la barrière d'énergie.

Dans un matériau classique, tous les niveaux d'énergie correspondant à $m_S > 0$ et $m_S < 0$ sont dégénérés à l'état fondamental. Dans le cas du Mn_{12} -ac, les ions Mn^{III} induisent une distorsion de Jahn-Teller dans le cœur de la molécule⁴⁵, ce qui a pour conséquence une levée de dégénérescence, de ces niveaux d'énergie, même en absence de champ, ainsi que la barrière d'énergie.

On montre figure 2.4 le spectre d'énergie du Mn_{12} -ac avec la barrière d'énergie. Cette barrière vaut $\Delta E = DS^2$ avec S le spin de la molécule et D une constante caractérisant l'anisotropie magnétique uniaxiale de la molécule. La barrière d'énergie est d'autant plus haute, et donc la température de blocage plus élevée, que le spin du SMM est grand et que son anisotropie est grande. Dans le cas du Mn_{12} -ac ($S = 10$), la barrière d'énergie dépend pour beaucoup du spin, mais il existe des SMMs avec un spin très faible.

⁴⁴ Caneschi A., Gatteschi D. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5873 (1991)

⁴⁵ Voir Lis T., *Acta Cryst.*, **B36**, 2042 (1980) ; Aubin S.M.J., Sun Z., Eppley H.J., Rumberger E.M., Guzei I.A., *Inorg. Chem.*, **40**, 2127 (2001)

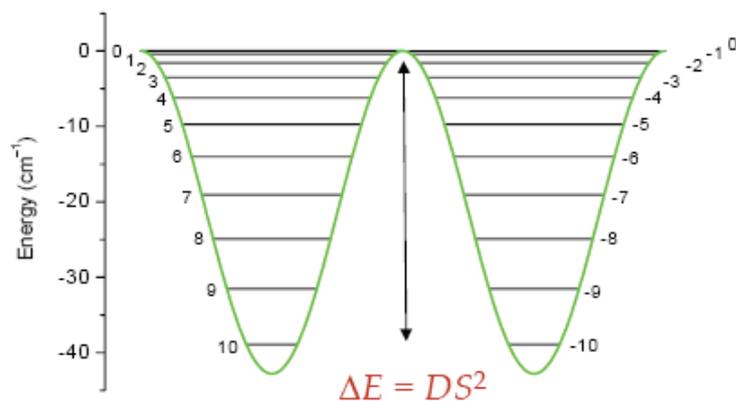


Figure 2.4 : levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'état fondamental, pour le Mn_{12} -ac, et formation d'une barrière d'énergie entre deux états possibles, avec $\Delta E = DS^2$. S correspond au spin du SMM, D est une constante caractérisant l'anisotropie uniaxiale et qui ne dépend que de la nature du SMM. (les numéros correspondent aux valeurs de m_s)

Le cycle d'hystérésis laisse apparaître une autre propriété fondamentale des molécules aimants. Le cycle n'est pas régulier comme ce serait le cas pour un aimant classique, mais constitué de paliers réguliers^{46,47} (cf. figure 2.5). Ces marches caractérisent un phénomène quantique, visible à l'échelle supra-atomique, un « effet tunnel quantique » du moment magnétique^{48,49}.

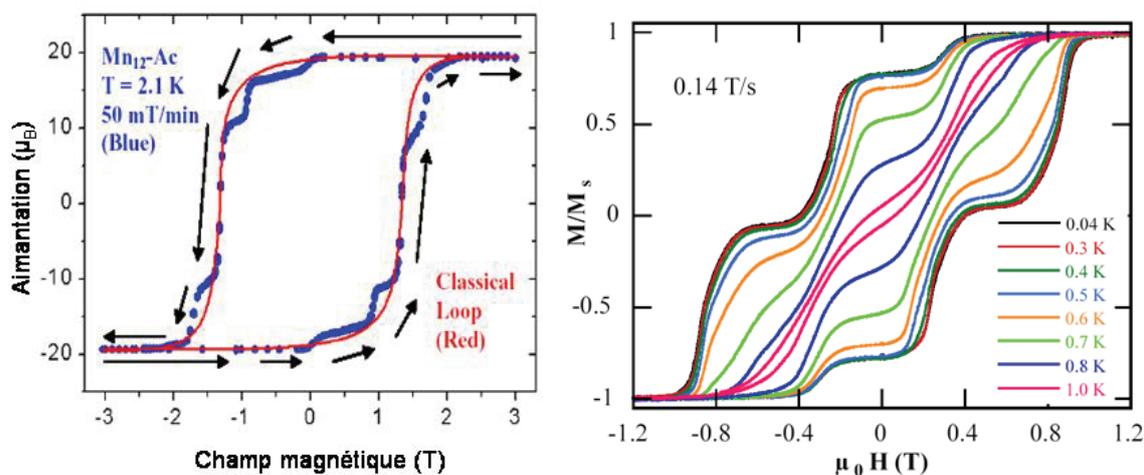


Figure 2.5 : A gauche : courbe expérimentale réalisée à 2K sur la base de mesures XMCD. Les points bleus correspondent aux points expérimentaux, la courbe rouge à la courbe d'aimantation théorique en régime purement classique. A droite : différentes courbes d'aimantation, pour différentes valeurs de la température⁵⁰. On représente l'aimantation M divisée par la valeur à saturation en fonction du champ appliqué H exprimé en Tesla.

⁴⁶ Friedman J.R, Sarachik M.P., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3830 (1996)

⁴⁷ Thomas L., Lioni F., Ballou R., *Nature*, **383**, 145 (1996)

⁴⁸ Gatteschi D., Caneschi A. *et al.*, *Science*, **265**, 1054 (1994)

⁴⁹ Christou G., Gatteschi D., Hendrickson D.N., Sessoli R., *MRS Bull*, **25**, 66 (2000)

⁵⁰ Wernsdorfer W., Aliaga N., Hendrickson D., Christou G., *Nature*, **416**, 406 (2002)

Le système que l'on étudie est une molécule formée d'atomes magnétiques, son spin résulte d'interactions entre les différents spins des atomes. À basse température, ces interactions empêchent la relaxation du spin des différents atomes, et la molécule apparaît comme ayant un spin bien déterminé. Le spin a alors deux solutions pour se retourner : soit passer par dessus de la barrière de potentiel par activation thermique, soit passer à travers cette barrière par effet tunnel, comme représenté sur la figure 2.4. On appelle ce phénomène l'effet quantique magnétique (MQT), observé expérimentalement pour la première fois par Bokacheva *et al.*⁵¹, et très important aussi bien pour des raisons fondamentales (frontière entre les mondes classique et quantique) que pratique.

Un champ magnétique appliqué, lève la dégénérescence des états d'énergie correspondant aux différentes valeurs de m_S , et une des deux directions d'aimantation est privilégiée (figure 2.6). Les différents états m_S n'ont plus forcément la même énergie, et le retournement d'aimantation par effet tunnel ne peut se faire que pour des valeurs bien précises du champ – notées H_0 – pour lesquelles on retrouve deux niveaux de même énergie. Ces valeurs particulières du champ correspondent aux paliers visibles sur la courbe d'hystérésis.

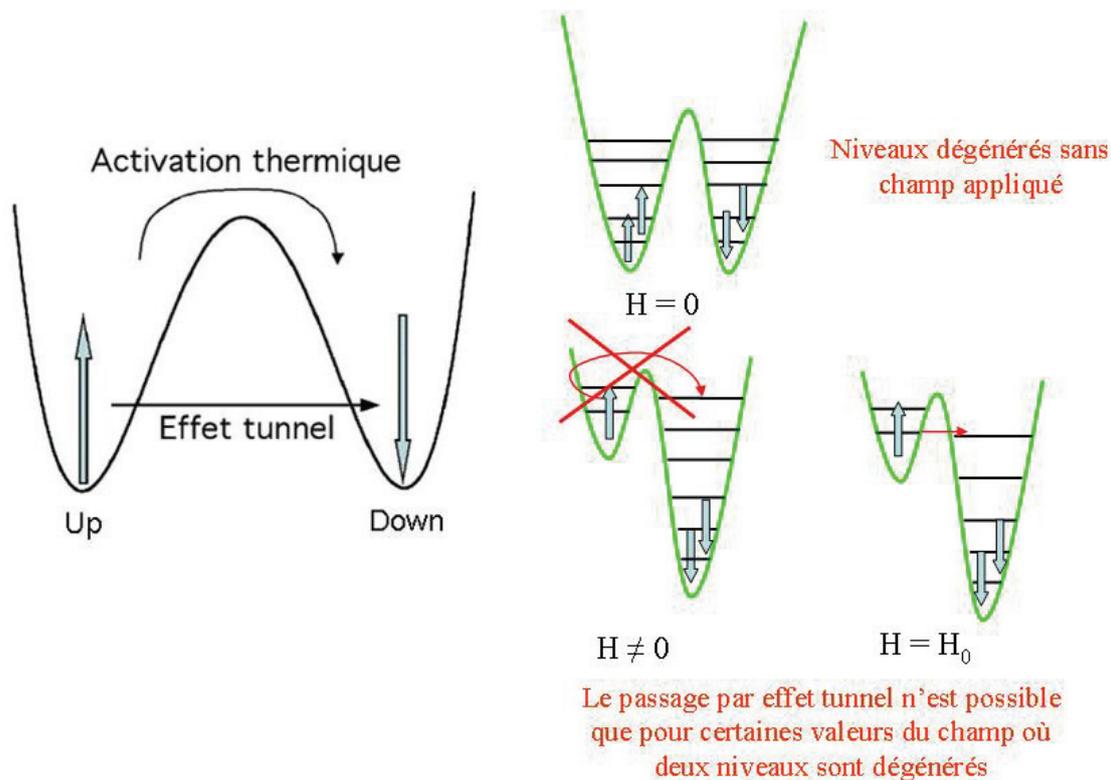


Figure 2.6 : Représentation schématique des différents niveaux d'énergie accessibles pour un SMM, principalement les deux niveaux de plus basse énergie, correspondant à une orientation 'up' ou 'down' du moment magnétique. La transition entre les deux états peut se faire soit par activation thermique, soit par effet tunnel.

⁵¹ Bokacheva L., Kent A.D, Walters M.A, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4803 (2000)

L'utilisation de SMMs comme unité de mémoire ne peut se faire si la mémoire est perturbée ou effacée par cet effet quantique. Si la direction d'aimantation du SMM est modifiée par effet quantique, le bit d'information est perdu. En voulant dépasser la limite superparamagnétique, on se retrouve confronté à une autre limite physique, celle où commencent à apparaître les effets quantiques. Mais, cette dernière est bien plus basse. Si l'effet MQT est très étudié pour ses implications dans la compréhension du phénomène magnétique des SMMs, il n'est pour le moment pas gênant pour le stockage magnétique. En revanche, cet effet est particulièrement intéressant puisqu'il caractérise les SMM en tant qu'« objets quantiques macroscopiques » (objets dont les propriétés quantiques sont visibles à l'échelle macroscopique), ouvrant la voie à leur utilisation dans le cadre d'un futur ordinateur quantique⁵².

Signalons également que si le comportement magnétique des SMMs, semble extrêmement intéressant pour le stockage d'informations à très haute densité, il a jusqu'à présent toujours été mesuré sur un échantillon massif, en trois dimensions. Or, avant de pouvoir éventuellement les utiliser, il faudrait encore étudier ces propriétés magnétiques en deux dimensions, après dépôt sur une surface.

2.2. Les nanoparticules magnétiques

Au sens le plus général, les nanoparticules sont définies comme étant des particules dont au moins une direction de l'espace est comprise entre 1 et 100 nm. Beaucoup de nanoparticules d'origine naturelle nous entourent déjà : poussières émises par la combustion ou les volcans, sables, érosion naturelle des matériaux, etc. Dans cette gamme de taille, la principale caractéristique est un rapport surface / volume très élevé. Contrairement au cas des matériaux macroscopiques, dans un objet nanométrique la fraction des atomes appartenant à la surface est loin d'être négligeable^{53,54} et les effets de surface commencent à devenir prédominants⁵⁵. La figure 2.7 indique le pourcentage d'atomes en surface en fonction du diamètre de ces particules. Dans la gamme dite des nanoparticules ultrafines (1-15 nm), celle qui nous intéresse, le pourcentage d'atomes en surface est supérieur à 25%. Cette importante fraction

⁵² Wernsdorfer W., *Nature materials*, **6**, 174 (2007)

⁵³ Alivisatos A.P., *Science*, **271**, 933 (1996)

⁵⁴ Coulthard I., Degen I.S., Zhu Y., Sham T.K., *Can. J. Phys.*, **76**, 1707(1998)

⁵⁵ Dormann J.L., Fiorani D., Tronc E., *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997)

d'atomes en surface va avoir pour conséquence de modifier significativement les propriétés atomiques, électroniques, physico-chimiques et également la réactivité des nanomatériaux par rapport aux mêmes matériaux mais de taille micrométrique⁵⁶.

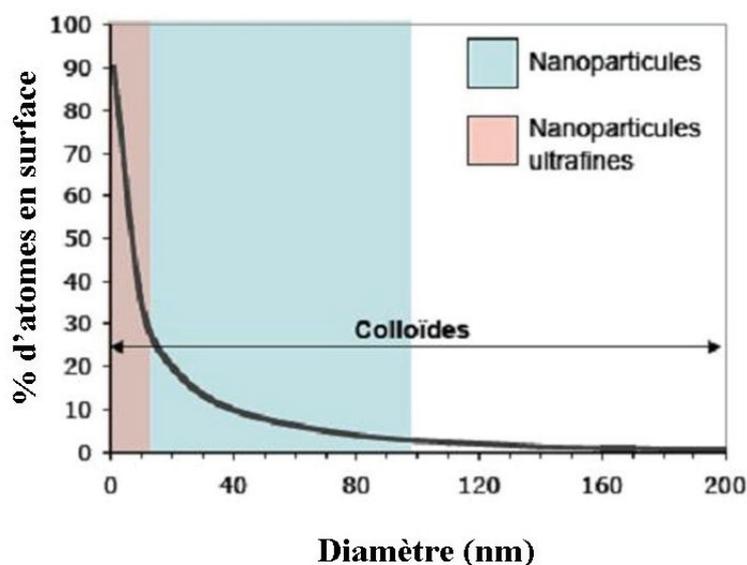


Figure 2.7 : Courbe représentant le pourcentage d'atomes à la surface d'une nanoparticule en fonction de son diamètre. Les deux régimes de nanoparticules sont représentés.

Les nanoparticules se définissent donc plutôt comme étant des organisations d'atomes ou de molécules qui du fait de leur taille nanométrique, présentent des propriétés physico chimiques différentes du matériau d'origine.

Les nanoparticules magnétiques sont constituées d'un cœur magnétique, composé d'éléments chimiques habituellement ferromagnétiques (fer, nickel, cobalt,...), recouvert en général par un ensemble de ligands périphériques. Les champs d'applications actuels et futurs ces nanoparticules sont très vastes (IRM, stockage magnétique, utilisation biomédicale, catalyse,...^{57,58,59,60,61}), si bien que les recherches ont été récemment appuyées dans ce domaine. On peut citer une revue récente qui décrit leur méthode de synthèse, leur comportement magnétique ainsi que les applications possibles notamment en termes de stockage d'information⁶².

⁵⁶ Kodama R.H., Makhlof S.A. Berkowitz A.E., *Phys. Rev. Letters*, **79**, 1393 (1997)

⁵⁷ Lu A.H, Schmidt W., *Ange. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4303 (2004)

⁵⁸ Gupta A.K., *Biomaterials*, **26**, 3995 (2005)

⁵⁹ Mornet S., Vasseur S., *et al.*, *Prog. Solid State Chem.*, **34**, 237 (2006)

⁶⁰ Hyeon T., *Chem. Commun.*, 927 (2003)

⁶¹ Elliott D.W, Zhang W. X., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4922 (2001)

⁶² Frey N.A., Peng S., Cheng K., Sun S., *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2532 (2009)

Il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser les nanoparticules magnétiques, parmi lesquelles la microémulsion, où les nanoparticules se forment à l'intérieur de micelles inverses, en présence d'eau, d'une huile et d'un surfactant. La méthode utilisée pour synthétiser les nanoparticules utilisées, principalement les nanoparticules d'or, dite de Brust *et al.*⁶³ est une des méthodes de préparation par microémulsion.

Les nanoparticules d'or (ou d'autres compositions) ont une tendance naturelle à s'agréger, en l'espace d'à peu près deux semaines. Pour prévenir cela, on ajoute un surfactant, sous forme de thiol par exemple, qui se lie aux nanoparticules d'or. On forme ainsi des nanoparticules d'or avec un ensemble de ligands en périphérie, comme on le voit sur la figure 2.8. Ces ligands périphériques permettent aussi la solubilisation des particules dans différents solvants. On utilise souvent comme agent de liaison le dodécane-thiol, avec une chaîne C₁₂. Ce ligand périphérique peut être ensuite éventuellement être échangé au profit d'un autre ligand. Le choix du ligand est crucial en termes de dépôt, comme nous le verrons, dans la mesure où le ligand contrôle les propriétés d'hydrophobie, la réactivité, la taille des particules, la tendance à l'agrégation, la capacité d'auto-organisation.

On forme par cette méthode des nanoparticules d'or avec un cœur magnétique d'une taille de 2 à 7 nm.

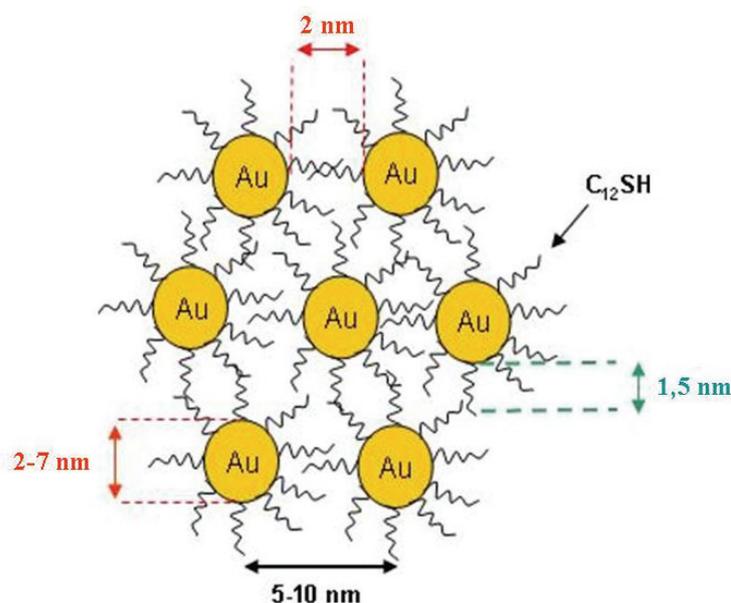


Figure 2.8 : nanoparticules d'or obtenues par la méthode de Brust, avec les dimensions respectives.

A l'intérieur de la classe des nanoparticules magnétiques, les nanoparticules d'or occupent une place à part. L'or massif est diamagnétique. Malgré cela, des nanoparticules d'or

⁶³ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994)

entourées de ligands de type thiol^{64,65}, peuvent présenter un comportement ferromagnétique à température ambiante, qui n'a pas encore été totalement compris. Ce comportement ferromagnétique est dépendant de la taille des nanoparticules et des ligands périphériques. Le champ coercitif augmente avec la taille pour les très petites tailles, atteint un maximum vers 3 nm puis diminue ensuite très fortement. Pour des tailles d'environ 7 nm, on se rapproche du comportement de l'or massif et il n'y a plus de ferromagnétisme⁶⁶.

Le comportement magnétique des atomes d'or est essentiellement le fait des électrons situés sur la bande $5d$. Des mesures de spectres d'absorption de rayons X type XANES ont montré pour de l'or massif la présence de trous sur la bande d'électrons de type d , liés à l'hybridation des niveaux s , p et d ⁶⁷. Dans le cas de nanoparticules d'or, une contraction du réseau due à l'effet de taille des nanoparticules a également été observée. Les électrons de type d des atomes d'or sont de fait plus proches dans le cas des nanoparticules, ce qui se traduit par une augmentation des interactions entre ces électrons, et une diminution des trous sur la bande d ⁶⁸. Par ailleurs, pour des nanoparticules d'or sur lesquelles sont greffés des ligands fortement liés au cœur magnétique, comme des ligands de type thiol, le nombre de trous sur la bande $5d$ des atomes d'or augmentent, par délocalisation électronique au niveau de la liaison Au-S, comme le montrent les mêmes spectres d'absorption de rayons X.

L'effet de taille des nanoparticules et les interactions du ligand se cumulent pour modifier l'état de la bande électronique $5d$, et donc le comportement magnétique. Il est alors logique que ce comportement magnétique dépende de la taille des nanoparticules et du ligand greffé.

Schématiquement, on peut écrire que l'hypothèse privilégiée pour expliquer l'apparition d'un comportement ferromagnétique s'oriente vers une modification de la structure électronique, à l'origine d'un transfert d'électrons entre les atomes d'or et de soufre du ligand thiol et donc d'un moment magnétique⁶⁹. Normalement, pour une particule sphérique avec des ligands uniformément répartis, la somme doit donner un moment magnétique nul. Mais en dessous de 7 nm, la sphéricité n'est plus parfaite, et il subsiste un moment magnétique faible mais stable à température ambiante.

Les mesures effectuées au SQUID (voir figure 2.9) sur un échantillon massif montrent que la valeur de l'aimantation à saturation et donc du moment magnétique est très faible (~ 0.2

⁶⁴ Donnio B., Terrazzi E., *Adv. Mater.*, **19**, 3534 (2007)

⁶⁵ Daniel M.C., Astruc D., *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004) ; Luo W., Pennycook S.J., *Nano Letters*, **7**, 3134 (2007)

⁶⁶ Hori H., Yamamoto Y., Iwamoto T. *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **69**, 174411 (2004)

⁶⁷ Zhang P., Sham T.K., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 736 (2002)

⁶⁸ Coulthard I., Degen I.S., Zhu Y., Sham T.K., *Can. J. Phys.*, **76**, 1707 (2002)

⁶⁹ Crespo P., Litran R., *Physical Review Letters*, **93**, 087204 (2004)

μ_B /part., soit 100 fois plus faible que pour les SMMs). La valeur du champ coercitif dépend de la taille des nanoparticules, mais varie autour de 150 G.

Les nanoparticules d'or avaient déjà fait l'objet d'études, en raison de leurs propriétés (optiques, électroniques, biologiques, catalytiques,...) uniques, mais la récente découverte de ce comportement magnétique a relancé leur intérêt⁷⁰. Le comportement magnétique de ces nanoparticules n'est pas dû à l'interaction d'échange. On peut le considérer comme individuel, à l'instar des SMMs, ce qui fait qu'il est aussi possible de voir ces nanoparticules comme un support de l'information magnétique à l'échelle nanométrique⁷¹. Les avantages de ces nanoparticules en termes de stockage magnétique sont nombreux, au premier rang desquels bien sûr le fait que ce comportement de type ferromagnétique persiste même à température ambiante. On peut citer également la facilité de mise en forme, la plus grande stabilité. En revanche, le moment magnétique est 100 fois plus faible que pour les SMMs, et les problèmes d'organisation, de non-uniformité de taille des nanoparticules (puisque ce ne sont pas des objets moléculaires) restent un frein à leur utilisation.

Pour une étude complète des nanoparticules d'or et de certaines de leurs propriétés, on pourra se référer à une publication de Astruc et Daniel⁷².

Les nanoparticules de ferrite utilisées, synthétisées à l'IPCMS⁷³, sont superparamagnétiques à température ambiante, et de plus grande taille (entre 4 et 15 nm), si bien qu'elles ne sont a priori pas un candidat au stockage d'informations à haute densité. En revanche, deux raisons nous ont poussés à les étudier, en tant que modèle

- Une plus grande taille, ce qui simplifiera ou rendra possible les observations en microscopie (voir le chapitre 5).
- Aux températures où elles sont ferromagnétiques, la valeur du moment magnétique est très importante ($\sim 1000 \mu_B$ /part., voir figure 2.9), ce qui simplifiera ou rendra possible les mesures magnétiques.

⁷⁰ Dutta P., Pal S., Seehra M.S., Anand, M., Roberts C.B., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 213102 (2007)

⁷¹ Voir aussi dans le numéro spécial sur le magnétisme, Ibarra M.R., *Europhysics news*, **34**, 209 (2003)

⁷² Daniel M.C, Astruc D., *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004)

⁷³ M. Pauly, A. Demortière *et al.*, *Superlattices and Microstructures*, **46**, 195 (2009)

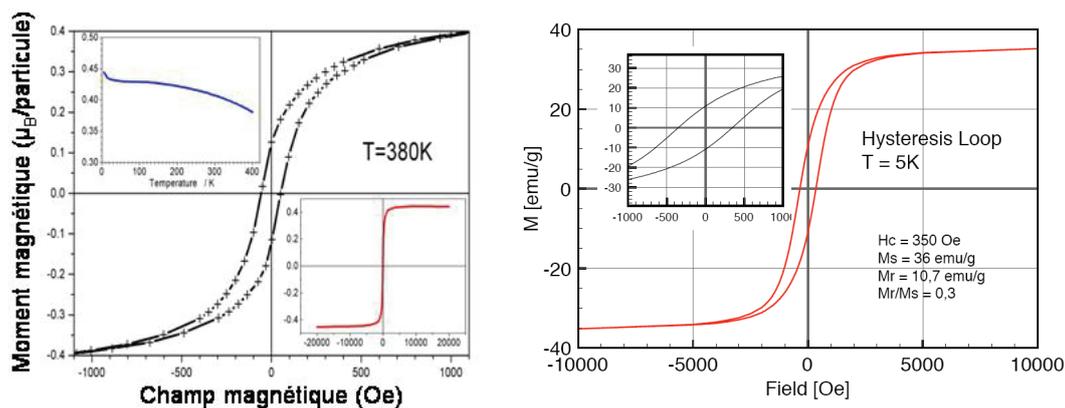


Figure 2.9 : courbes d'aimantation des nanoparticules utilisées, obtenues au SQUID. A gauche : nanoparticules d'or, de 3 nm de diamètre, à 380K. On représente en insert la courbe complète et l'aimantation sous champ constant de 0.1T en fonction de la température décroissante (d'après les travaux d'E. Terrazzi). A droite : nanoparticules de ferrite (d'après les travaux de A. Demortière).

2.3. Organisation des nano-objets

Comme cela a été mentionné, un atout supplémentaire des SMMs et des nanoparticules fonctionnalisées est que ces objets sont susceptibles de s'auto-organiser à 2 ou 3D s'ils sont synthétisés avec les ligands adéquats. Nous allons présenter ici rapidement quelques caractéristiques des objets magnétiques étudiés, en particulier le choix des ligands périphériques. Le choix des ligands va conditionner aussi bien les propriétés d'adsorption sur un substrat que la capacité d'auto-assemblage, la taille ou la forme du réseau ainsi formé. Nous disposons ainsi de trois types molécules aimants, avec trois ligands différents, qui diffèrent notamment par leur propriété d'organisation ainsi que par leur polarité.

- Un ligand de type cyanobiphenyle polaire (hydrophile).
- Un ligand de type méthyle très légèrement hydrophobe, et très court.
- Un ligand de type aliphatique hydrophobe.

La figure 2.10 représente les trois types de ligands disponibles. Toutes les synthèses ont été effectuées en partant du ligand aliphatique en C₁₂, puis en échangeant ce ligand avec un autre. Nous avons surtout utilisé le ligand hydrophobe, de façon à orienter le dépôt sélectivement sur les domaines de polystyrène, comme nous le verrons.

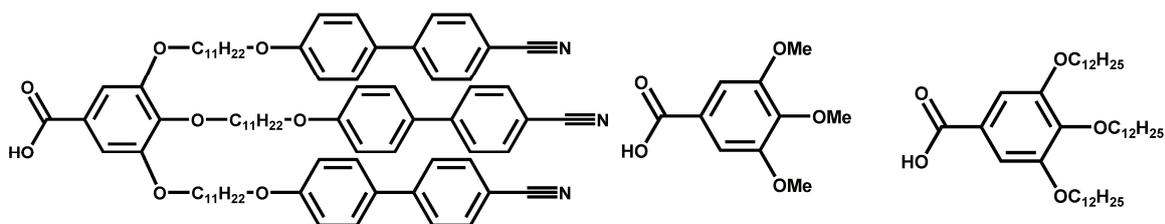


Figure 2.10 : les 3 SMMs utilisés lors de ces travaux, qui diffèrent par le choix du ligand périphérique. A gauche : le ligand cyanobiphényle. Au centre : le ligand méthyle. A droite : le ligand aliphatique.

Ces molécules-aimants n'ont jamais pu être observées directement par microscopie, nous ne pouvons de ce fait conclure à leur organisation sur une surface. En revanche, des mesures de diffractions des rayons X dans le volume ont montré une organisation en mésophase (donc fluide) de type cubique pour les dérivés portant des ligands aliphatiques en C_{12} , et de type smectique pour les dérivés portant des ligands cyanobiphényle. Il semble raisonnable d'envisager, à défaut de pouvoir l'observer, que ces mêmes SMMs déposés sur une surface s'organiseront suivant un réseau hexagonal 2D, par analogie avec d'autres systèmes comme les cristaux liquides traditionnels et les nanoparticules.

Les nanoparticules magnétiques disponibles ont toutes été synthétisées avec un ligand hydrophobe à chaîne aliphatique longue. On donne sur la figure 2.11 des observations en microscopie électronique en transmission (cf. chapitre 5), de nanoparticules déposées sur une grille de microscope.

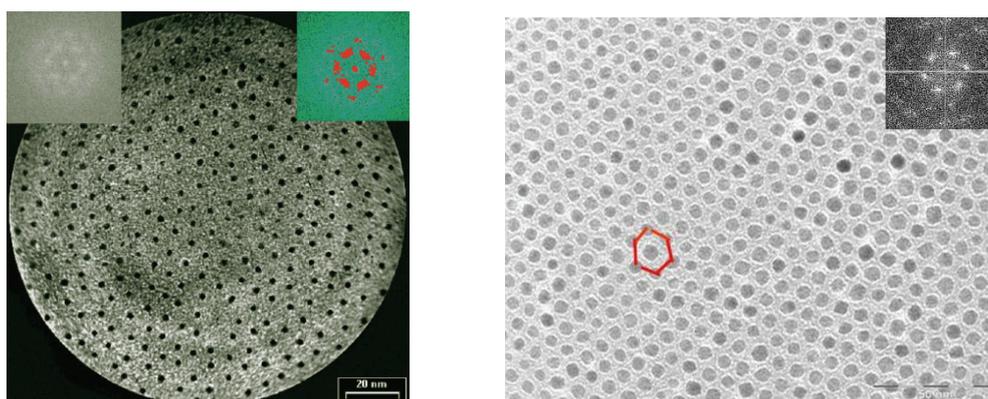


Figure 2.11 : auto-organisation de nanoparticules magnétiques sur une surface. A gauche : nanoparticules d'or avec ligand aliphatique (taille : 3 nm ⁷⁴). A droite ; nanoparticules de ferrite, avec ligand hydrophobe (taille : 10 nm)⁷⁵. Les nanoparticules de ferrite forment également un réseau hexagonal. On donne dans les deux cas en insert la transformée de Fourier de l'image qui fait apparaître l'ordre hexagonal.

⁷⁴ Image d'après E. Terazzi, C. Bourgoigne, R. Welter, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 490 (2008)

⁷⁵ Reproduit avec la permission de leur auteur, Arnaud Demortière (IPCMS)

Les nanoparticules d'or et de ferrite, avec ligand aliphatique en C_{12} s'organisent spontanément sur une surface en un réseau hexagonal, avec une distance entre plus proches voisins de l'ordre de 8 nm (particules de 2,1 nm, ligands en C_{12}). Les nanoparticules de ferrite s'organisent également en un réseau hexagonal (figure 2.10), avec une distance entre plus proches voisins qui dépend de la taille des nanoparticules et de celle des ligands. Nous avons tenté d'utiliser cette propriété dans le cadre du dépôt sélectif et organisé de nanoparticules. En revanche, les nanoparticules avec un ligand méthyle ne s'organisent pas et s'agrègent. Le ligand n'est pas suffisamment stabilisant pour compenser les interactions attractives de Van der Waals (cf. paragraphe 4.3).

Avant de décrire les stratégies utilisées pour déposer ces nano-objets sur une surface, nous allons nous intéresser aux techniques permettant de structurer efficacement une surface à l'échelle du nanomètre. La surface structurée permettra un dépôt organisé à plusieurs échelles d'objets magnétiques.

Chapitre 3

3. Copolymère dibloc et séparation de phase

Un polymère est une macromolécule construite à partir d'une molécule qu'on appelle motif unitaire répétée un très grand nombre de fois. Lorsqu'il n'y a qu'une seule unité de répétition (que l'on note A), il s'agit d'un homopolymère. Lorsqu'il y a deux ou plusieurs motifs unitaires chimiquement distincts (A et B), on parlera alors d'hétéropolymère ou de copolymère. La figure 3.1 représente un homopolymère et un copolymère.

Les polymères en général, les copolymères en particulier ont fait l'objet de très nombreuses études depuis leur apparition, et de très nombreuses applications ont vu le jour⁷⁶. Nous ne nous intéresserons qu'à certains points, et particulièrement à une description de la micro-séparation de phase des copolymères dibloc, et de son utilisation comme moyen de structurer une surface à l'échelle nanométrique. Nous avons utilisé la micro-séparation de phase en domaines lamellaires d'un copolymère dibloc particulier pour former des lignes, d'une dizaine de nanomètres de largeur, sélectives au dépôt des molécules-aimants ou des nanoparticules magnétiques. L'objectif est de former des « pistes de lecture » distinctes, d'une dizaine de nanomètres de largeur, sur lesquelles on pourrait lire l'aimantation globale d'un petit nombre d'objets magnétiques.

Il existe plusieurs types de copolymères, en fonction de l'ordre de la succession de monomères A et B, qui sont représentés sur la figure 3.1 :

- Des copolymères alternés : avec une alternance régulière de motifs unitaires A et B (1)
- Des copolymères à blocs : avec des blocs, ou sous-unités, d'unités de répétition A et B, blocs reliés entre eux par une liaison covalente. (2) Lorsque seuls deux types de blocs d'unités sont présents, on parlera de copolymère dibloc, lorsqu'il y en a 3 on parlera de copolymère tribloc.
- Des copolymères aléatoires (ou statistiques) : avec une séquence aléatoire de A et B (3)
- Des polymères branchés : incluant les copolymères en étoile, en brosse,...

⁷⁶ Chanda M., Roy S.K., *Industrial Polymers and Their Applications*, (Edition Taylor & Francis, 2008)

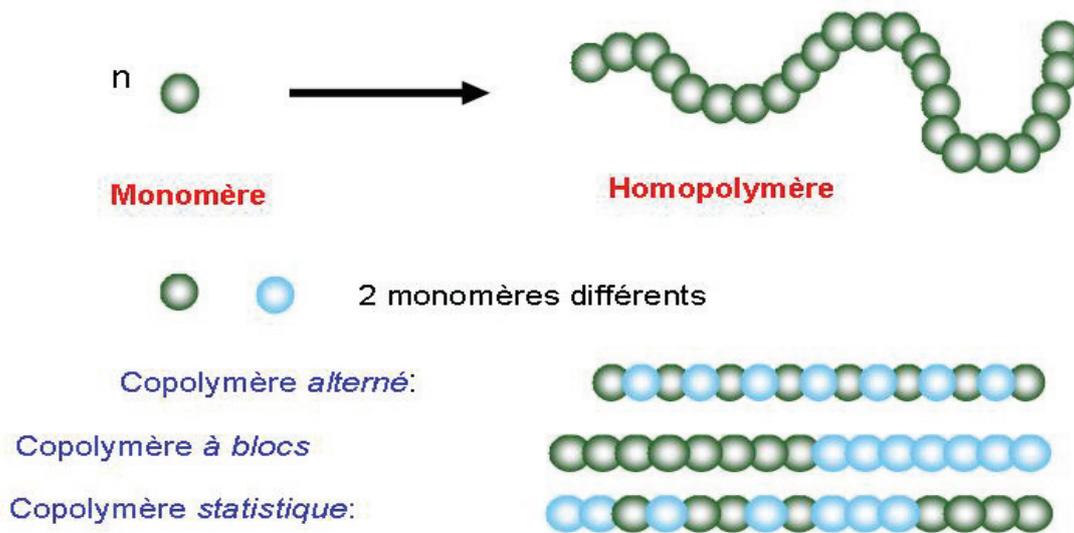


Figure 3.1 : Définition d'un homopolymère et d'un copolymère. Un homopolymère est défini par la répétition un grand nombre de fois d'un monomère. S'il y a deux monomères différents, on parle de copolymère.

Nous entamerons ce chapitre par une description de l'origine thermodynamique de la séparation de phase dans un mélange en général, ou dans le cas un polymère dans un solvant, pour aboutir à la séparation de phase à l'échelle macroscopique dans le cas d'un mélange de polymères. Puis, nous décrirons les critères de séparation de phase à l'échelle microscopique dans le cas d'un copolymère dibloc. Tout ceci nous permettra de comprendre les mécanismes de séparation de phase d'un copolymère dibloc sur une surface, et surtout la formation de domaines chimiquement différents, et de taille nanométrique.

Les copolymères dibloc ont déjà été beaucoup utilisés pour leur capacité à former des domaines nanométriques. En particulier, il est possible de former des domaines sous la forme de lignes d'une dizaine de nanomètres de largeur seulement en utilisant un copolymère dibloc polystyrène PS – polyméthylmétacrylate PMMA. C'est sur ces domaines que l'on projette déposer des objets magnétiques nanométriques.

La démixtion d'un copolymère dibloc peut être contrôlée en utilisant un substrat adapté, notamment pour améliorer l'alignement des domaines lamellaires. Nous nous intéresserons alors à ce concept dit TSA (pour Templated Self-Assembly).

3.1. Origine thermodynamique de la séparation de phase

3.1.1. Enthalpie libre de mélange

Définir l'homogénéité d'un mélange nécessite la définition d'une phase. De manière générale, nous pouvons dire qu'une phase est une portion de matière « uniforme » qui a des propriétés physiques, physico-chimiques, thermomécaniques stables et homogènes. Il n'y a pas en général d'interface qui délimiterait des zones de la solution, du mélange ou du matériau où ses propriétés changeraient. De plus, les propriétés d'une phase sont exclusivement fonction des variables thermodynamiques et sont indépendantes du temps. Lorsqu'il n'y a qu'une seule phase, on parle de mélange homogène ; le mélange est dit hétérogène lorsque ce n'est pas le cas.

L'homogénéité d'un mélange est définie par l'existence à l'équilibre d'une ou plusieurs phases. Elle est régie par l'écriture de l'enthalpie libre de mélange du système

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m.$$

ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange du système, c'est-à-dire la différence, pour G, H et S, entre la valeur pour les deux composants pris séparément et les composés mélangés.

Deux critères sont nécessaires et suffisants pour qu'un mélange soit homogène, ou pour qu'un polymère soit soluble dans un solvant :

$$\begin{cases} \Delta G_m \leq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial f^2} \right) \geq 0 \end{cases}$$

où f est la fraction volumique de polymère.

Il existe trois allures possibles de variation de l'enthalpie libre en fonction de la composition, qui sont tracées sur la figure 3.2.

- Les deux composants sont complètement miscibles en toute composition si la trajectoire de ΔG_m a des valeurs négatives et une courbure positive dans toute la

gamme de compositions. Mathématiquement, il n'y a aucun point d'inflexion, et

$$\text{pour toute composition : } \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial f^2} \right) \geq 0 \quad (\text{A})$$

- Le cas inverse, d'une non miscibilité totale, correspond à une situation où toutes les valeurs de ΔG_m sont positives (C)
- Les composants peuvent être également partiellement miscibles, et l'on aura alors séparation de phase. La trajectoire de ΔG_m est caractérisée par deux points d'inflexion, et des valeurs de ΔG_m négatives. (B)

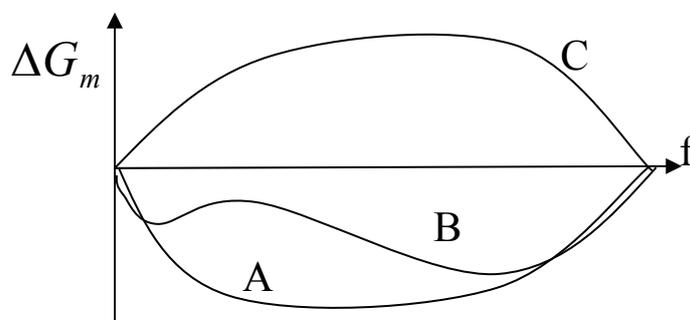


Figure 3.2 : Evolution de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m en fonction de la composition de ce mélange.

Le premier modèle appliqué aux solutions de polymères est la théorie de réseau de Flory et Huggins⁷⁷. Bien que certaines théories thermodynamiques ultérieures aient eu pour but de décrire tous les comportements observés expérimentalement, elle reste encore aujourd'hui la théorie la plus largement utilisée pour exprimer ΔG_m et décrire le comportement thermodynamique de polymères en solution.

Flory et Huggins ont considéré, pour représenter le mélange polymère/solvant, un modèle de « réseau », dessiné sur la figure 3.3 où les molécules de solvant sont considérées comme sphériques et le polymère comme étant constitué de chaînes infiniment flexibles, composées de segments de motifs unitaires d'une taille équivalente à celle d'une molécule de solvant et occupant une case du réseau. On considère également l'équiprobabilité de remplissage des cases du réseau par une petite molécule ou par un motif unitaire du polymère.

⁷⁷ Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca :Cornell Univ. Press (1953)

Une condition nécessaire pour qu'un mélange soit homogène est que ΔG_m soit négatif. Dans le cas idéal d'un mélange macromoléculaire athermique ($\Delta H_m = 0$), l'équation décrivant l'enthalpie libre de Gibbs peut être résolue uniquement par la détermination de l'entropie de mélange. Ce terme négatif est toujours favorable aux conditions de miscibilité et peut être calculé par la thermodynamique statistique. L'entropie de mélange, mesure du « désordre », diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes du polymère : en effet, le nombre de conformations possible est limité par les segments d'une même molécule de polymère, lesquels doivent occuper des cellules adjacentes. Ainsi, de manière générale, la non miscibilité entre deux polymères est d'origine entropique : plus les molécules sont de taille importante, plus ΔS_m est faible, et moins les constituants du mélange sont miscibles.

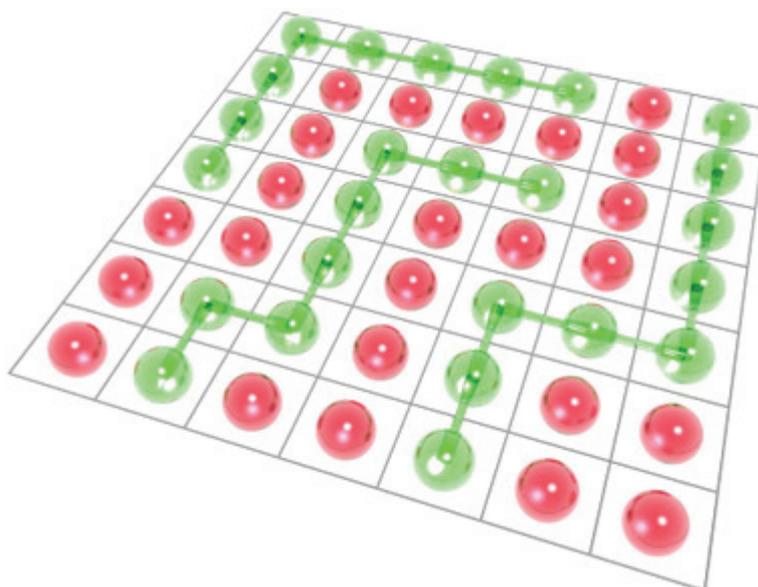


Figure 3.3 : Modèle de Flory-Huggins pour un polymère dans un solvant. Les billes vertes représentent un polymère, les billes rouges représentent le solvant

Les conditions de miscibilité peuvent être améliorées lorsque ΔH_m est négatif, donc lorsqu'il existe des interactions spécifiques entre les deux entités en présence. Les mélanges athermiques, où avec des ΔH_m négatifs correspondent à des cas particuliers. Les mélanges macromoléculaires réels sont dans la plupart des cas loin de vérifier ces conditions.

L'apport de la théorie de Flory-Huggins a consisté à calculer l'enthalpie de mélange dans le cas de mélanges réguliers, avec $\Delta H_m > 0$ et suffisamment faible pour pouvoir admettre que l'ordonnement des molécules dans le mélange soit toujours aléatoire, en faisant intervenir

les énergies élémentaires d'interaction entre les différents segments. La théorie introduit un paramètre d'interaction spécifique d'un couple polymère/solvant lié à l'enthalpie de mélange et appelé paramètre d'interaction de Flory Huggins, noté χ . Il est proportionnel à l'inverse de la température, et est relié aux énergies d'interaction entre segments par l'intermédiaire des paramètres de solubilité :

$$\chi(T) = \frac{V_R}{R.T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{avec}$$

$\chi(T)$ = paramètre d'interaction
 R = constante des gaz parfaits
 T = température
 V_R = volume de référence
 δ = paramètres de solubilité du solvant (1) et du polymère (2)

La comparaison des paramètres de solubilité constitue en général la première approche thermodynamique. La miscibilité étant d'autant plus favorable que le mélange est proche d'un mélange athermique, la condition de miscibilité exige que δ_1 et δ_2 aient des valeurs aussi proches que possible. Schématiquement, χ représente le changement en terme d'énergie libre lorsque l'on prend un polymère dans un environnement uniquement composé de ce polymère, et que l'on le place dans un environnement composé uniquement du solvant.

Dans la théorie de Flory-Huggins, la variation de l'énergie libre du mélange ΔG_m est exprimée par :

$$\frac{\Delta G_m}{R.T} = \frac{f_1}{Z_1} \ln(f_1) + \frac{f_2}{Z_2} \ln(f_2) + \chi(T) \cdot f_1 \cdot f_2 / Z_1$$

avec : $f_{1(2)}$ = fraction volumique de 1 (2)

$V_{1(2)}$ = volume molaire de 1(2)

$Z_{1(2)} = V_{1(2)} / V_R$

On écrit en général, pour un mélange de deux petites molécules :

$$\frac{\Delta G_m}{k.T} = f_1 \ln(f_1) + f_2 \ln(f_2) + \chi(T) \cdot f_1 \cdot f_2$$

Les deux premiers termes de l'égalité représentent l'entropie molaire combinatoire de mélange, et proviennent du fait que chaque site est occupé soit par une molécule de solvant, avec une probabilité f_1 , soit par un motif unitaire, avec une probabilité f_2 . Le troisième terme

est associé à l'enthalpie de mélange. Le volume de référence est généralement choisi comme étant le volume molaire du solvant⁷⁸.

3.1.2. Mélange de polymères et séparation de phase.

Dans le cas de mélanges de deux polymères ; la chaleur de mélange ΔH_m est généralement importante, et il est impossible de calculer séparément les termes ΔS_m . L'entropie de mélange ne peut donc plus être considérée uniquement comme une variation d'entropie statistique, certains arrangements étant privilégiés. Un terme représentatif de l'entropie d'excès (variation d'entropie non statistique), défavorable à la miscibilité, doit être introduit dans l'expression de χ , qui est alors défini, comme :

$$\chi = \frac{a}{T} + b, \text{ où } a \text{ et } b \text{ sont des constantes.}$$

La détermination de χ s'effectue généralement par des mesures de diffusion de neutrons ou de rayons X dans des mélanges de polymères. On arrive ainsi à déterminer une valeur expérimentale de χ , qui reflète à la fois les interactions de type énergétiques ou entropiques.

On donne quelques expressions pour χ , pour certaines paires de motifs unitaires :

✓ Pour un mélange de polystyrène et de polyisoprène : $\chi = \frac{26.5}{T} + 1.18 \times 10^{-2}$

✓ Pour un mélange de polyéthylpropylène et de polyéthyléthylène:

$$\chi = \frac{4.46}{T} + 2.5 \times 10^{-2}$$

La valeur de χ détermine également les conditions pour lesquelles on a séparation de phase. Pour un mélange de molécules, à température ambiante, on trouve une valeur critique de

$$\chi_{\text{crit}} \# 2.$$

On considère maintenant un mélange de deux polymères, chacun constitué de N monomères. Le système peut se représenter comme le cas précédent, mais le nombre de motifs unitaires du « solvant » (ou de la molécule la plus petite) passe de 1 à N. Alors, l'entropie de mélange n'est pas modifiée, mais l'enthalpie de mélange doit elle être multipliée par N. Ce qui nous donne l'équation de l'énergie libre par molécule de polymère :

⁷⁸ Blanco M., Corcuera M.A *et al.*, *Polymer*, **46**, 19, 7989 (2005)

$$\left. \frac{\Delta G_m}{k.T} \right|_{\text{parmolécule}} = f_1 \ln(f_1) + f_2 \ln(f_2) + \chi(T) \cdot N \cdot f_1 \cdot f_2$$

$$\text{Ou alors : } \left. \frac{\Delta G_m}{k.T} \right|_{\text{parpolymère}} = \frac{f_1}{N} \ln(f_1) + \frac{f_2}{N} \ln(f_2) + \chi(T) \cdot f_1 \cdot f_2$$

Ce qui signifie que le système est à reconsidérer, avec cette fois ci non pas χ comme paramètre d'interaction, mais χN . Ce qui nous donne pour un mélange de polymères :

$$\chi_{\text{crit}} \# 2 / N,$$

avec N pouvant valoir plusieurs milliers.

Ce qui nous permet de conclure que si la condition critique pour des petites molécules est rarement atteinte, c'est très souvent le cas pour un mélange de polymères : **un mélange de polymères à de très fortes tendances à la séparation de phase, même si les interactions défavorables entre polymères différents sont très faibles.**

Pourquoi cela ? La raison tient à l'entropie de mélange. Pour de petites molécules, même si l'enthalpie de mélange est positive et que le mélange est donc défavorable énergétiquement, l'entropie de mélange est très forte et favorise grandement la miscibilité de ces molécules. Mais les polymères sont des molécules beaucoup plus grandes, et de fait, l'entropie de mélange est beaucoup plus faible.

L'existence d'une valeur critique pour χN , en deçà de laquelle il n'y a pas de séparation de phase a également pour conséquence l'existence d'une température, au-delà de laquelle il n'y a plus de séparation de phase, et donc plus d'ordre quel que soit le système : on parlera de température de transition ordre-désordre T_{ODT} . Il existe également une température de transition vitreuse T_G , au-delà de laquelle le copolymère passe à l'état de verre. Il est nécessaire de dépasser cette transition lors de la mise en forme du copolymère. A titre d'indication, la température de transition vitreuse du copolymère dibloc PS-b-PMMA que nous avons utilisé est de 108°C et sa température de transition ordre/désordre est autour de 200°C .

D'une manière générale, le mélange de deux homopolymères A et B non miscibles conduit à une macro séparation de phase (pour des polymères, on parle aussi de démixtion), donnant lieu à la coexistence de deux phases, l'une riche en homopolymère A et l'autre riche en

homopolymère B. Dans le cas des copolymères à blocs, il ne peut y avoir de séparation de phase totale dans la mesure où les différents blocs sont reliés par une liaison chimique. Le système se réorganise malgré tout de façon à diminuer son énergie libre, et c'est ce que nous allons décrire dans la suite.

3.2. Structuration des copolymères dibloc.

Les mêmes considérations thermodynamiques pour des copolymères dibloc ont pour conséquence la formation de structures périodiques de taille nanométrique. D'un côté, l'interaction répulsive entre les deux blocs chimiquement différents, incompatibles et non miscibles devrait conduire à une séparation de phase macroscopique. Mais d'un autre côté, les blocs étant liés entre eux par une liaison covalente, ils ne peuvent complètement se séparer : ils forment donc ce que l'on appelle une « micro séparation de phase », c'est-à-dire une succession de blocs de polymère A et B organisés en domaines de taille nanométrique, comme la figure 3.4 en montre un exemple :

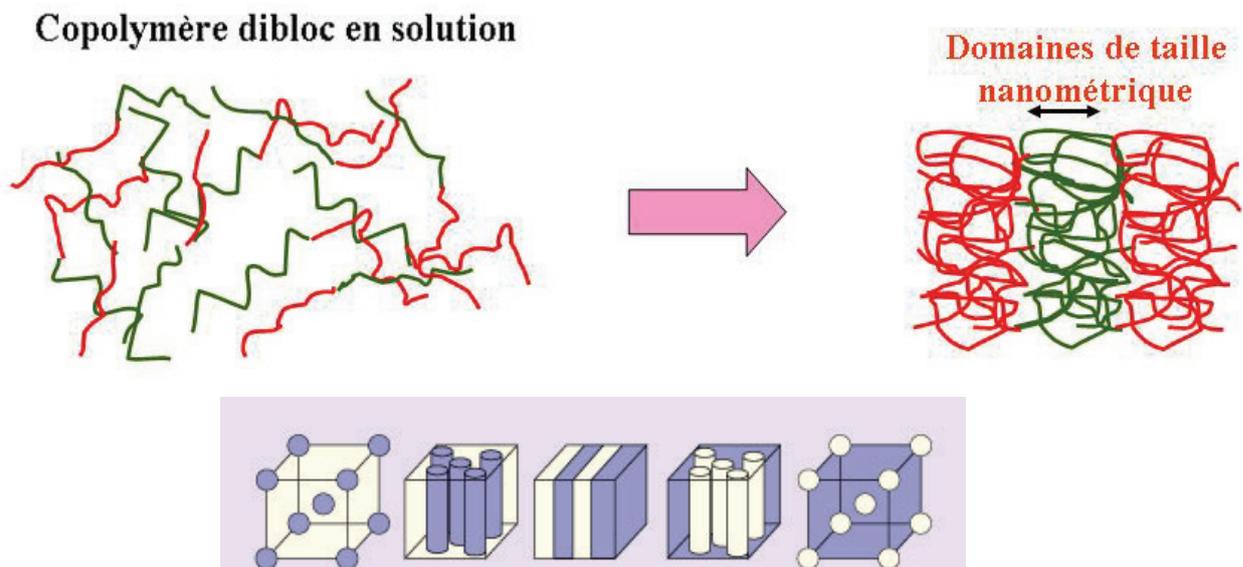


Figure 3.4 : structuration d'un copolymère dibloc en domaines de taille nanométrique. En haut : formation des domaines par minimisation des interactions à partir d'un copolymère dibloc en solution. En bas : plusieurs géométries de domaines, en fonction de la proportion relative des différents blocs.

Le système s'auto-organise en structures ordonnées et complexes, de façon à minimiser l'interaction entre les deux blocs non miscibles.

3.2.1. Copolymère dibloc symétrique : micro domaines lamellaires

Considérons dans un premier temps un copolymère dibloc A/B où les blocs sont de masse molaire identique : il s'agit d'un copolymère dibloc dit symétrique.

Même si les différents blocs ne peuvent avoir une séparation de phase à l'échelle macroscopique, on constate que lorsque χ atteint une valeur proche de celle à laquelle les deux blocs auraient vu une séparation de phase s'ils n'étaient pas liés (soit $\chi_{\text{crit}} \approx 2 / N_A = 4 / N$, où N_A et N sont respectivement le nombre de monomères dans un bloc de A et dans une chaîne), on voit apparaître deux phases, l'une riche en polymère A et l'autre riche en polymère B.

La théorie de champ moyen de Flory, appliquée par Leibler⁷⁹ au cas des copolymères dibloc montre que la séparation de phase a lieu pour

$$\chi = \chi_{ODT} = 5.25 / N_A = 10.5 / N$$

A une température donnée, la masse molaire pour laquelle un copolymère dibloc symétrique s'ordonne est à peu près 5 fois supérieure à celui pour lequel un mélange de polymères A et B s'ordonne.

Plus précisément, on distingue 3 régimes en fonction de la valeur de χN , qu'on appelle régimes de ségrégation :

- Si χN est faible ($\chi N < 10.5$), l'effet entropique a encore une place importante et le mélange est encore quelque peu favorisé. Alors le profil de composition entre deux domaines est sinusoïdal autour de sa valeur moyenne, ce qui signifie que les phases ne sont pas très bien marquées. Les chaînes sont peu perturbées, et proches de leur état gaussien qu'elles adoptent dans un mélange homogène. La largeur des domaines d est liée au nombre de monomères par bloc N par une relation de type marche aléatoire $d \sim N^{1/2}$.

⁷⁹ Leibler L., *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980)

C'est cette transition qui a été décrite par Leibler⁸⁰, puis corrigée par Frederickson et Helfland⁸¹, puis par Mayes et Olivera⁸².

- Si χN est élevé ($\chi N \gg 100$), on est dans un régime de ségrégation forte, où les domaines contiennent essentiellement les polymères A ou B à l'état pur. Ces systèmes ont été traités en supposant une interface franche, des interphases étroites et une approche de champ moyen conduit à une écriture de l'énergie libre du système⁸³. Il en ressort qu'aucune transition ne pourra s'y produire sous l'influence de la température.
- Dans la zone intermédiaire ($\chi N \approx 10.5$) le système commence à s'ordonner. Cette zone est restée longtemps incomprise, jusqu'aux travaux de Matsen et Bates⁸⁴ en 1996, qui parviennent à déterminer un diagramme de phase très proche des données expérimentales, et qui prédisent l'apparition de phases complexes.

Dans nos études, nous nous placerons en régime de ségrégation forte.

La répulsion entre A et B contraint les chaînes à s'organiser pour minimiser les contacts. Le lien chimique entre le bloc A et le bloc B, n'ayant pas d'autre possibilité que de subir cette répulsion, va se localiser à l'interface entre les domaines tandis que les autres parties de la chaîne vont tenter de s'en éloigner. Les blocs A et B vont donc se déployer perpendiculairement à l'interface afin qu'elle soit la plus réduite possible. L'équilibre entre répulsion et étirement conduit à une morphologie lamellaire.

Largeur des domaines

Comme nous le verrons au chapitre 6, nous nous sommes intéressés à la question de la largeur des domaines lamellaires. Pour déposer des nano-objets sur un domaine, et observer la

⁸⁰ Leibler L., *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980)

⁸¹ Frederickson G.H., Helfland E., *Journ. Chem. Phys.*, **87**, 697 (1987)

⁸² Mayes A.M., Cruz M., *Journ. Chem. Phys.*, **91**, 7228 (1989)

⁸³ Matsen M.W., Bates F.S., *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996)

⁸⁴ Matsen M.W., Bates F.S., *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996)

formation de réseau, il faut au préalable maîtriser, contrôler et être capable d'ajuster ce paramètre pour faciliter la formation d'un réseau.

Soit d la largeur des lamelles, qui est extrêmement régulière et bien définie. Soit a la longueur d'un monomère.

Lorsque l'on augmente d , on diminue l'aire d'interface par unité de volume, et donc on diminue l'énergie d'interface. Mais d'un autre côté, lorsque les lamelles sont plus courtes, les chaînes sont repliées sur elles même à l'intérieur des domaines, ce qui est très favorable d'un point de vue entropique. La figure 3.5 schématise cet effet de repliement des chaînes de polymère, et l'équilibre qui en découle.

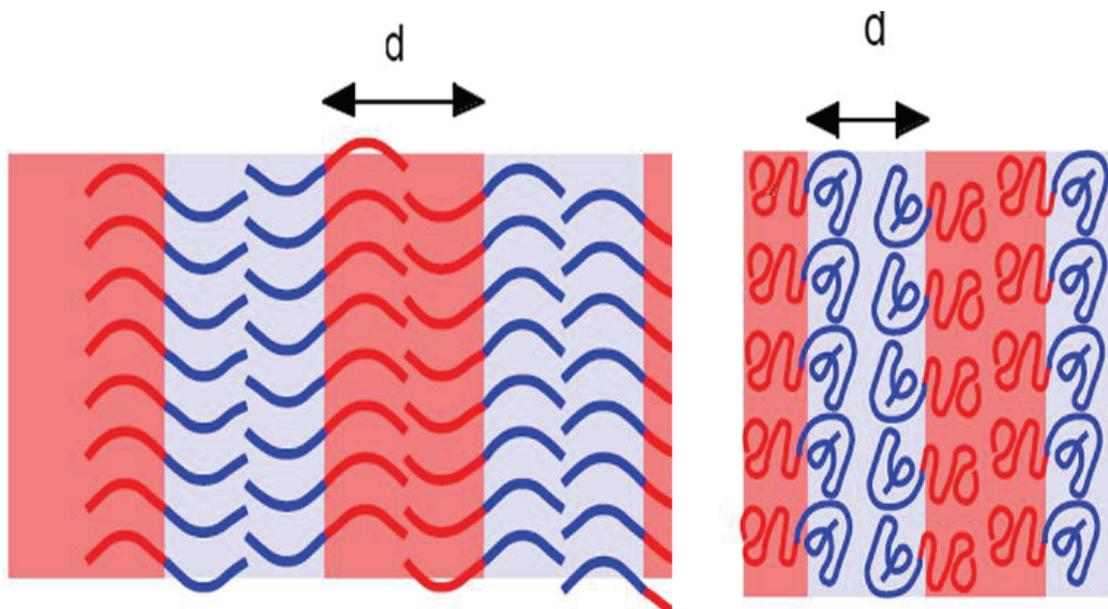


Figure 3.5 : largeur des domaines d'un copolymère dibloc. En diminuant d , on augmente le repliement, en augmentant l'interface entre blocs hétérogènes mais en diminuant l'entropie.

On peut alors estimer l'épaisseur des lamelles à l'équilibre, en écrivant et en minimisant l'énergie libre totale, la somme des contributions de l'interface et du repliement à l'intérieur des lamelles.

$$\text{On peut écrire que : } F(d) \approx \frac{\gamma}{d} + \frac{1}{Na^3} \frac{d^2}{Na^2} \cdot kT$$

avec $\frac{\gamma}{d}$ l'énergie d'interface (on a $1/d$ interface par unité de volume, d'où une énergie libre de $\frac{\gamma}{d}$) et avec $\frac{1}{Na^3} \frac{d^2}{Na^2} kT$ l'énergie de repliement (une énergie de $\frac{d^2}{Na^2} kT$ par chaîne, et $\frac{1}{Na^3}$ chaînes par unité de volume).

Ce qui nous donne la valeur de d en minimisant F :

$$d \approx \left(\frac{\gamma a^5}{kT} \right)^{1/3} \cdot N^{2/3} \quad \text{ou aussi} \quad d \approx a \cdot \chi^{1/6} \cdot N^{2/3}$$

Ainsi, dans le cas d'un copolymère dibloc symétrique, la structure formée est lamellaire, avec une largeur des domaines extrêmement bien définie. Pour un copolymère donné, elle ne dépend que de la longueur d'un monomère a , du nombre de monomères N et du paramètre d'interaction χ .

La question qui se pose alors est : peut-on augmenter la taille des domaines lamellaires, ou de l'un des domaines ? Cela va-t-il modifier la forme de la démixture ? L'objectif reste de contrôler la taille d'un domaine lamellaire sur lequel on dépose des nano-objets magnétiques, afin d'observer un phénomène d'auto-organisation (cf. chapitre 4), de favoriser un dépôt, ... Pour cela, la première idée est d'ajouter un homopolymère A à l'intérieur d'un domaine de A.

Lorsqu'un copolymère dibloc AB est mélangé avec un homopolymère A, soit le mélange subit une macro séparation de phase, soit l'introduction de l'homopolymère provoque une modification de la morphologie du dibloc.

C'est la longueur relative de l'homopolymère A par rapport à la longueur du bloc A qui va gouverner la miscibilité de ces mélanges. Les travaux d'Hashimoto, Tanaka et Hasegawa⁸⁵ ainsi que les études de Koizumi et *al.*⁸⁶ ont montré trois grands types de situations.

- Régime de brosse humide : si la longueur du bloc A est très supérieure à celle de l'homopolymère A (cf. figure 3.6).

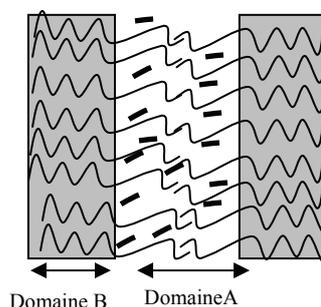


Figure 3.6 : insertion d'un homopolymère A en régime de brosse humide⁸⁷.

⁸⁵ Hashimoto T., Hasegawa H., Tanaka H., *Macromolecules*, **23**, 4378 (1990) ; Tanaka H., Hashimoto T., *Macromolecules*, **24**, 5713 (1991)

⁸⁶ Koszumi S., Hasegawa H., *Macromol. Chem.*, **62**, 75 (1992)

⁸⁷ Tanaka H., Hasegawa H., Hashimoto T., *Macromolecules*, **24**, 240 (1991)

La pénétration de l'homopolymère dans la brosse est favorisée thermodynamiquement car la présence de chaînes courtes permet la relaxation des blocs A. Une réduction de l'aire interfaciale par jonction, donc une contraction des lamelles B, est provoquée par le gonflement des blocs A. Si l'homopolymère est ajouté en assez grande quantité, une transition de morphologie peut se produire : de lamellaire, elle va s'orienter vers une morphologie gyroïde puis cylindrique (les transitions entre les phases sont les mêmes que dans le cas d'un dibloc pur).

- Régime de brosse sèche : si la longueur du bloc A est très proche de celle de l'homopolymère A (cf. figure 3.7).

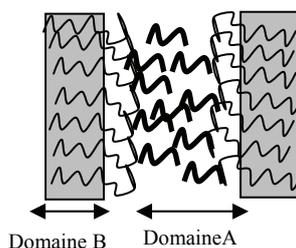


Figure 3.7 : insertion d'un homopolymère A en régime de brosse sèche.

La pénétration de l'homopolymère est partielle, elle n'induit pas de modification de l'aire interfaciale, la brosse est dite sèche.

- Macro séparation de phase : si la longueur du bloc A est très inférieure à celle de l'homopolymère A (cf. figure 3.8).

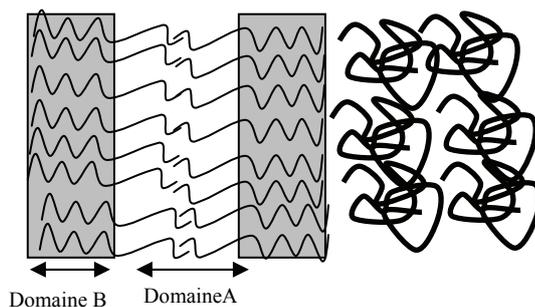


Figure 3.8 : insertion d'un homopolymère A en régime de macro séparation de phase.

Les chaînes d'homopolymères sont trop longues pour gonfler la brosse A. le bloc A et l'homopolymère A sont, dans ce cas, non miscibles. Une macro séparation de phase a lieu, formant des domaines de dibloc d'une part, et des domaines d'homopolymère pur d'autre part.

Dans tous les cas, l'ajout d'un homopolymère A est quasiment sans effet sur la taille des domaines de A.

3.2.2. Copolymère dibloc asymétrique et diagramme de phase

Si l'on introduit une dissymétrie dans la longueur des blocs (A plus long que B), les blocs vont être étirés de façon égale afin de conserver une interface plane. Les contraintes entropiques pour l'étirement seront d'autant plus grandes que le bloc A sera long. Afin de limiter ces contraintes et d'autoriser plus de conformations aux blocs A, l'interface va se courber, comme représenté sur la figure 3.9.

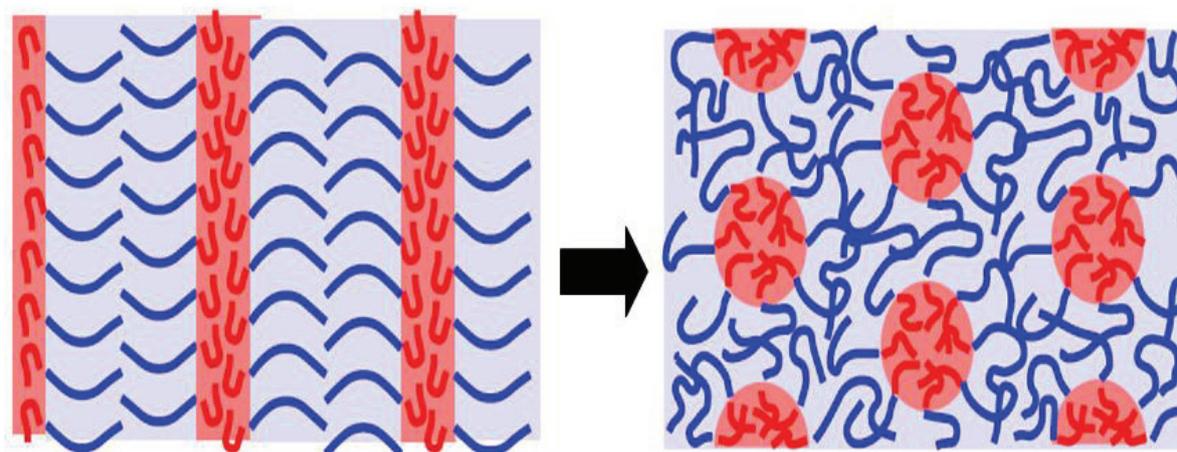


Figure 3.9 : copolymère dibloc, avec des blocs de longueurs différentes. Cela se traduit par l'adoption de géométries différentes des domaines lamellaires, pour augmenter l'entropie de conformation.

On distingue alors plusieurs géométries différentes, qui dépendent des paramètres du système. Si l'on appelle f_A la proportion volumique de A, c'est-à-dire la taille relative des blocs de A par rapport à celle de B, on peut décrire plusieurs morphologies en fonction de f_A .

On aboutit ainsi à l'écriture de diagrammes de phase, donnant la morphologie de la micro-séparation de phase en fonction des valeurs de f_A et de χN . La figure 3.10 reproduit un diagramme de phase d'un copolymère dibloc A-B, établi d'après les travaux de Matsen et Bates en 1996⁸⁸

⁸⁸ Matsen M.W., Bates F.S., *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996)

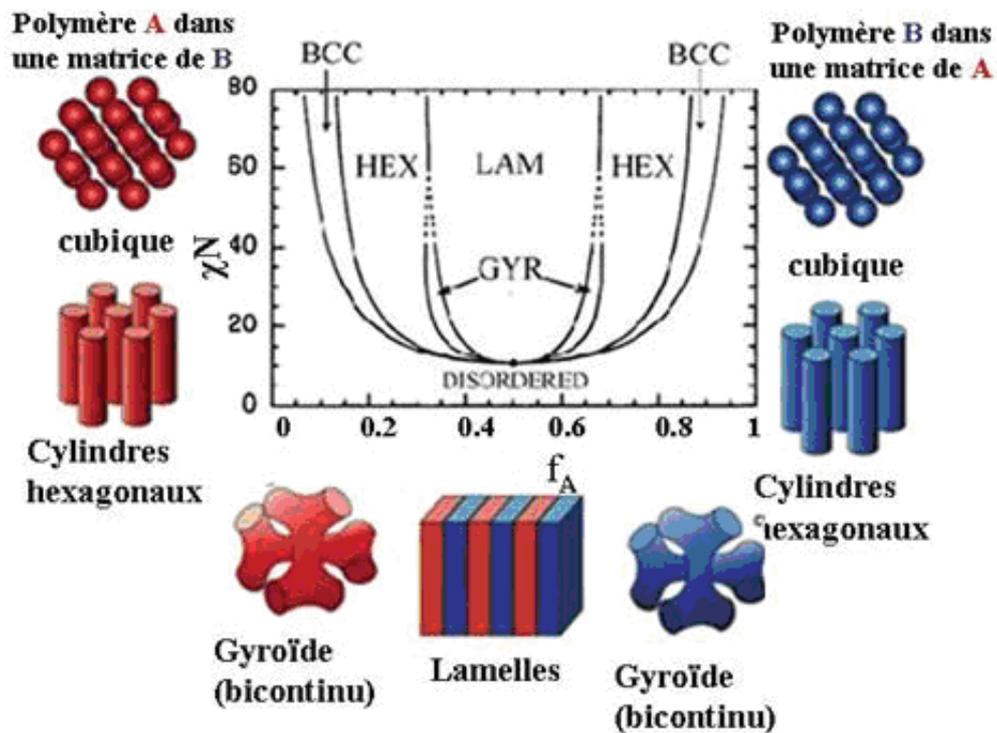
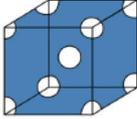
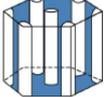
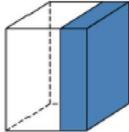


Figure 3.10 : diagrammes de phase d'un copolymère dibloc de type A-B. Différentes conformations sont possibles, En fonction du paramètre d'interaction χN est des proportions de A et de B.⁸⁹

- Pour $f_A \leq 0.18 - 0.23$, on forme des sphères de A dans une matrice de B, les sphères étant réparties suivant une symétrie cubique. 
- Pour $f_A \leq 0.30 - 0.35$, on forme des cylindres de A avec un arrangement des cylindres en un réseau hexagonal. 
- Pour $f_A \approx 0.5$, on forme des domaines lamellaires. 
- Si $f_A \geq 0.5$, on forme les mêmes structures inversées.
- Entre ces phases, il existe également des phases plus complexes, bicontinues. 

Cette description est valable pour le copolymère dibloc PS-b-PMMA

⁸⁹ Image d'après www.physics.nyu.edu/.../CopolyPhases.jpg

(Polystyrène et Polyméthylmétacrylate), dont la formule est décrite figure 3.11. Il s'agit du copolymère dibloc utilisé lors de notre travail.

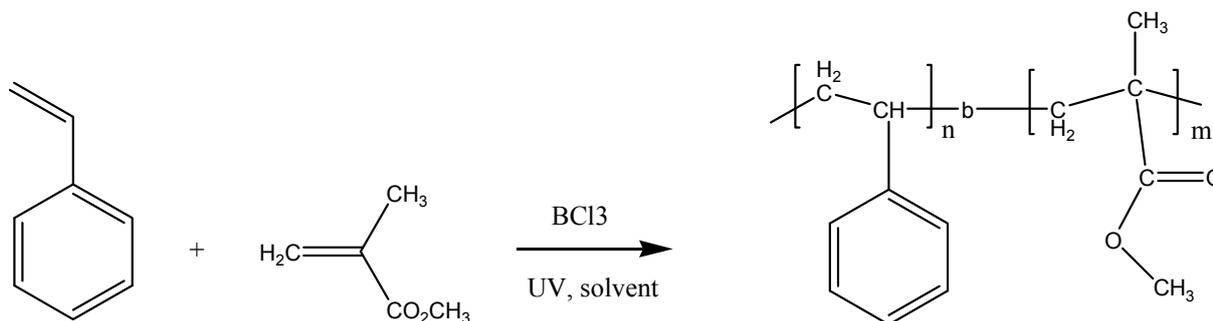


Figure 3.11 : réaction de synthèse du copolymère dibloc PS-PMMA

3.3. Démixtion en volume, démixtion en surface.

Les films minces de polymère (épaisseur inférieure au micromètre) font l'objet d'un grand intérêt et de nombreuses recherches, notamment dans la mesure le polymère peut jouer le rôle de support à un dépôt organisé, ou de masque pour la nanolithographie. Pourtant, les propriétés physico-chimiques de ces films ultrafins diffèrent assez considérablement de celles des mêmes polymères en volume, en 3D. Les interactions avec la surface sont également à prendre en compte, en plus des considérations entropiques et enthalpiques.

Plus précisément, les effets entropiques associés au confinement et à l'ordonnement des chaînes de monomères, et les effets enthalpiques associés aux interactions entre les monomères, et entre les monomères et l'interface, modifient le diagramme de phase et la température de transition. L'épaisseur d'un film de polymère a une influence sur des paramètres tels que température de transition (qui décroît avec l'épaisseur du film, la viscosité, la dynamique de la chaîne de polymères,...). Dans le cas d'un copolymère, la différence de tension de surface, et donc l'attraction préférentielle d'un monomère par rapport à l'interface joue aussi un rôle dans la modification du diagramme de phase.

Si l'on s'intéresse uniquement, à la morphologie de films minces de copolymères dibloc, on peut obtenir des figures de la forme représentée sur la figure 3.12. On y voit la formation de phases, régulièrement espacées suivant une structure périodique, avec une distance entre deux domaines qui se chiffre en nanomètres.

Les domaines formés par un copolymère dibloc peuvent s'orienter parallèlement ou perpendiculairement au substrat. Si l'on prend l'exemple d'un copolymère dibloc symétrique, les arrangements possibles des lamelles dépendent des énergies de surface des deux blocs du copolymère, ainsi que de l'interaction du polymère avec le substrat, mais également avec l'air. S'il y a ségrégation forte aux deux interfaces, avec un mouillage différent entre les deux blocs, on forme des lamelles parallèles au substrat, avec des blocs différents aux deux interfaces. Il n'y aura de film uniforme que si l'épaisseur de ce dernier vérifie la relation $\left(n + \frac{1}{2}\right)d$, avec d la longueur des lamelles. Sinon, on forme une surface avec des îlots et des trous, de hauteur d^{90} . Si le mouillage est similaire pour les deux blocs, il n'y aura de film uniforme que si l'épaisseur vérifie nd .

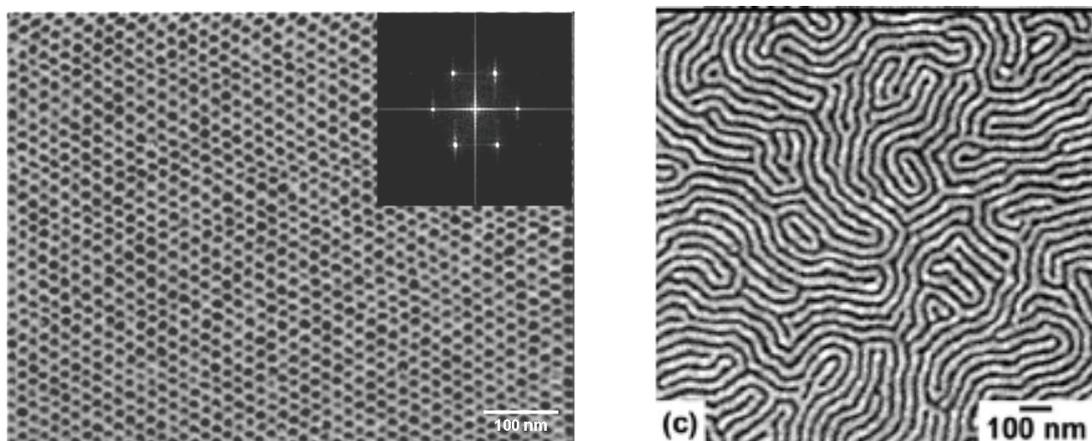


Figure 3.12 : demixion en surface d'un copolymère dibloc. A gauche : demixion cylindrique de PS-PEO⁹¹ (on donne en insert la transformée de Fourier). A droite : demixion lamellaire de PS-PMMA⁹²

Les copolymères dibloc asymétriques, qui donnent en 3D des morphologies de type cylindriques, sphériques, ou autres, forment en deux dimensions des cylindres parallèles aux substrats, ou ce que l'on peut appeler des plots (sphères ou cylindres perpendiculaires au substrat). On peut contrôler la géométrie de la couche mince formée, par exemple en ajoutant un homopolymère, comme le montre la figure 3.13.

⁹⁰ Ausserré D., Chatenay D., Coulon G., Collin R., *J. Physique*, **51**, 2571 (1990)

⁹¹ Source : www.pse.umass.edu/trussell/images/pspeo.jpg

⁹² Black C.T., Bezencenet O., *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **3**, 412 (2004)

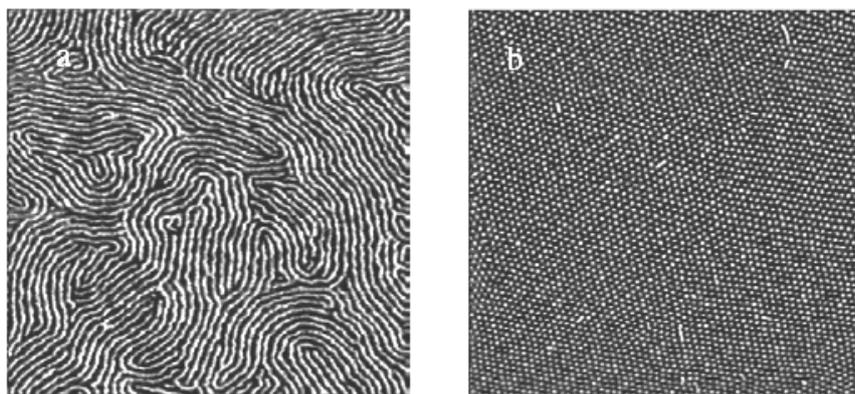


Figure 3.13 : Images AFM en contraste de phase de la démixtion en surface d'un copolymère tribloc PS-PI-PS. (a) démixtion du copolymère tribloc seul. (b). démixtion du copolymère avec ajout de 14% en masse de PI⁹³.

Dans tous les cas, si l'énergie de surface du copolymère dibloc est bien supérieure à celle du substrat, on observe un phénomène de démouillage, dont les mécanismes ont été étudiés⁹⁴, sans aucun ordre sur une surface. Le choix du substrat approprié permet cependant d'éviter ce problème de démouillage.

Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'au copolymère PS-*b*-PMMA, fréquemment utilisé, et avec une géométrie de micro séparation de phase parfaitement définie. Ce copolymère est en particulier utilisé dans la mesure où les domaines de PMMA peuvent être sélectivement retirés, avec de l'acide acétique, laissant un matériau nanoporeux, qui peut servir de masque pour la nanolithographie^{95,96}.

Pour préparer des couches minces de copolymère dibloc, nous avons utilisé la technique dite de spin-coating, la plus couramment utilisée. Une goutte d'une solution de copolymère dibloc dans un solvant organique volatil est posée sur une surface solide, dans notre cas un substrat de silicium. Le film de polymère est étalé lors du spin-coating alors que le solvant s'évapore rapidement. Cette méthode permet d'obtenir des films avec une rugosité de surface assez faible, et sur des surfaces de plusieurs cm². L'épaisseur de la couche mince dépend de la vitesse de rotation⁹⁷, de la concentration du copolymère dans la solution initiale ou de la

⁹³ Mykhaylyk T.A, Collins S., Evans S., *J. Mater. Sci.*, **39**, 2249 (2004)

⁹⁴ Hamley I.W, Hiscutt E.L, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 255 (1999) ; Limary R., Green P.F., *Langmuir*, **15**, 5617 (1999) ; Müller-Buschbaum P., Gutmann J.S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3857 (1999)

⁹⁵ Thurn-Albrecht T., Steiner R. *et al.*, *Adv. Mater.*, **12**, 787 (2000)

⁹⁶ Bates F.S., Fredrickson G.H., *Phys. Today.*, **52**, 32 (1999)

⁹⁷ Knoll A., Horvat A., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 035501 (2002)

volatilité du solvant⁹⁸. On peut également obtenir des couches minces uniformes par dip-coating⁹⁹.

Le copolymère PS-b-PMMA utilisé, composé de 70% de PS et 30% de PMMA, pour un poids moléculaire total de $M_n = 64$ kg/mol, forme après spin-coating et recuit au dessus de sa température de transition vitreuse un réseau hexagonal de cylindres de 20 nm de diamètre de PMMA à l'intérieur d'une matrice de PS (distance centre à centre de $d = 40$ nm environ).

L'orientation de ces cylindres est très dépendante de l'épaisseur de la couche de copolymère, donc essentiellement, de la vitesse de spin-coating. Plus précisément, la morphologie de la surface est fonction d'une longueur intrinsèque au polymère : $l = \sqrt{3}d/2 = 35$ nm, où d est la largeur des domaines lamellaires déjà évoquée. Si l'épaisseur de la couche est inférieure à l , le film de copolymère va lors du recuit se composer de façon à mettre uniquement certains domaines en compatibilité avec l . La figure 3.14 montre les morphologies de séparation de phase obtenues d'après les travaux de Black *et al.*¹⁰⁰ La figure 3.14a, avec une épaisseur de film de 27 nm, montre un taux de recouvrement de cylindres de 31 % uniquement, le reste de la surface étant occupée par une couche complètement désordonnée. Si l'on augmente l'épaisseur du film (figure 3.14b, 31 nm), on augmente le taux de recouvrement de la surface, jusqu'à arriver à une surface complètement recouverte de cylindres parallèles au substrat (fig. 3.14c, 35 nm). Si l'on augmente encore l'épaisseur du film, (fig. 3.14d, 42 nm), on commence à former une deuxième phase avec des cylindres dont l'orientation est cette fois-ci normale au substrat.

Ainsi, il est possible de former une surface entièrement recouverte de cylindres de PMMA orientés parallèlement au substrat et sur toute l'épaisseur du film. Si l'épaisseur est parfaitement ajustée, la démixtion en cylindres parallèles au substrat s'oriente vers une démixtion en lamelles, comme nous aurons l'occasion de le démontrer au chapitre 6. Ces lamelles ne sont pas droites, et correctement orientées. Elles ressemblent plutôt à une forme d'empreinte digitale, si bien que l'on parlera de démixtion en « fingerprint ».

⁹⁸ Strawhecker K.E., Kumar S.K., *Macromolecules*, **34**, 4669 (2001)

⁹⁹ Böker A., Müller A., Krausch G., *Macromolecules*, **34**, 7477 (2001)

¹⁰⁰ Black C.T., Bezancenet O., *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **3**, 412 (2004)

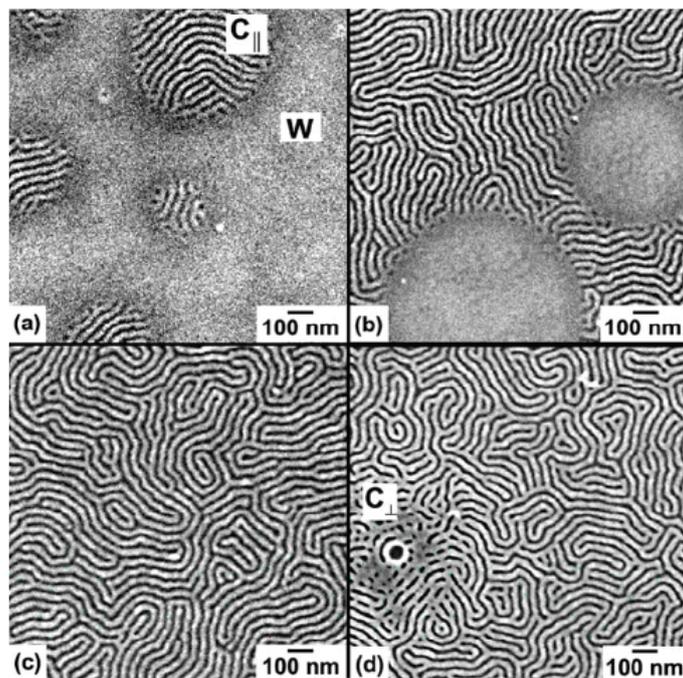


Figure 3.14 : *démixtion lamellaire du copolymère PS-PMMA utilisé sur une surface de silicium, d'après les travaux de Black et al. Images TEM obtenues avec des films de (a) 27 nm, (b) 31 nm, (c) 35 nm et (d) 42 nm d'épaisseur*

Les films minces de copolymères dibloc présentent ainsi une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Chaque bloc est régulièrement espacé, et possède des propriétés physico-chimiques ou d'adsorptions différentes. Cette disposition peut servir de base à un dépôt sélectif de nano-objets à la surface du film ultrafin, comme nous avons tenté de le faire.

Cette idée se base notamment sur un certain nombre de travaux précédemment publiés faisant état de l'utilisation de copolymères dibloc en tant que nanostructures sur une surface. Ces études sont extrêmement nombreuses et couvrent un champ très vaste, mais nous n'allons en présenter que quelques unes. Nous nous intéresserons ensuite à un second point tout autant nécessaire, celui du contrôle des différents paramètres de la démixtion du copolymère dibloc (géométrie, période, orientation des lamelles, ...)

3.4. Elaboration de nanostructures en utilisant les copolymères dibloc

La micro séparation de phase d'un copolymère dibloc en surface est souvent utilisée comme structuration d'une surface, première étape pour une organisation de nano-objets sur une surface. De très nombreux travaux ont été publiés à ce sujet^{101,102}, proposant des organisations variées, à plusieurs échelles, preuves du dynamisme de ce champ de recherches. Dans cette brève et non exhaustive description, nous ne nous intéresserons qu'aux techniques de nanolithographie utilisant un copolymère dibloc pour ensuite transférer des particules magnétiques sur une surface.

La première étude menée dans ce domaine¹⁰³ fait état de l'utilisation d'une couche de copolymère agissant comme un masque avec des motifs en forme de plots ou de lamelles. Le principe est d'éliminer sélectivement l'un des deux blocs du copolymère (dans cette étude le PolyIsoprène PI ou le PolyButadiène PB dans une matrice de PolyStyrène PS). Une réaction à l'ozone consécutive à une exposition aux UV détruit les doubles liaisons des polymères PI ou PB, de telle façon que l'on peut les éliminer sélectivement, formant ainsi un masque avec une matrice de PS et des trous de taille nanométrique. La densité de trous atteinte est de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} . La figure 3.15 montre le film de copolymère dibloc et le masque formé. Dans le cas du copolymère dibloc PS-PMMA, l'exposition aux UV suivie d'un traitement à l'acide acétique permet d'éliminer sélectivement les domaines de PMMA, laissant une surface constituée de canaux ou de pores d'une trentaine de nanomètres de largeur. La surface nanostructurée peut orienter le dépôt sélectif d'objets nanométriques en surface (cf. chapitre 5).

Les mêmes principes de nanolithographie utilisant des copolymères dibloc dont l'un des blocs est sélectivement éliminé sont actuellement à l'étude d'un point de vue industriel par une équipe d'IBM, pour une application sous la forme de mémoire magnétique de type RAM dynamique. Certains de leurs résultats ont déjà été publiés^{104,105,106}.

¹⁰¹ Pour une revue détaillée, voir Hamley I.W., *Nanotechnology*, **14**, R39 (2003)

¹⁰² Voir aussi Hamley I.W., *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.*, **42**, 1692 (2003) plus général

¹⁰³ Park M., Harrison C., Chaikin P.M., *Science*, **276**, 1401 (1997)

¹⁰⁴ Guarini K.W., Blach C.T., *J. Vac. Sci. Technology B*, **19**, 2784 (2001)

¹⁰⁵ Black C.T., Guarini K. W., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 409 (2001)

¹⁰⁶ Guarini K.W., Black C.T., *Adv. Mater.*, **14**, 1290 (2002)

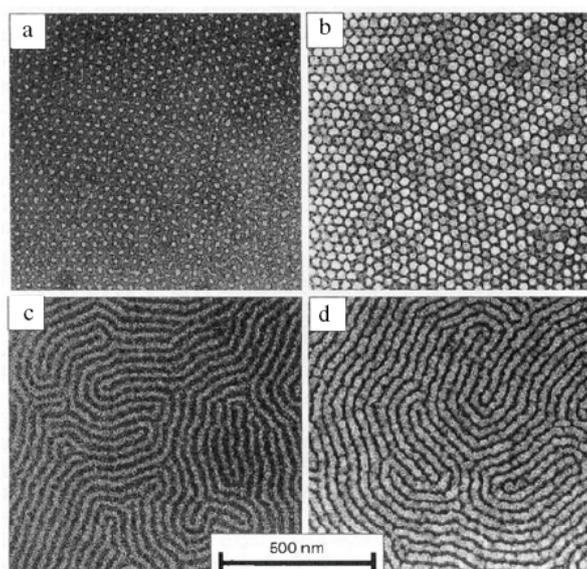


Figure 3.15 : Images TEM d'un copolymère dibloc PS-PB utilisé comme masque pour la nanolithographie, avant élimination sélective des blocs de PS (b et d), et après élimination (a et c). Sur les images (a) et (c), les zones blanches correspondent aux domaines de PB éliminés par ozonation¹⁰⁷.

Une autre étude a été publiée¹⁰⁸, qui cette fois-ci ne fait pas appel à une réaction d'ozonation, et dont le principe est montré sur la figure 3.16. Ces techniques de lithographie ont permis l'utilisation du phénomène d'auto-assemblage pour produire un réseau permettant le stockage magnétique à très haute densité (dans le cas présenté, basé sur des plots nanométriques de cobalt). La technique de nanolithographie ainsi que les résultats obtenus *in fine* sont présentés sur la figure 3.16. Il existe de très nombreuses autres études, utilisant des couches minces de copolymère dibloc en tant que lithographie à l'échelle nanométrique, suivant de nombreuses méthodes, et une revue a été publiée à ce sujet¹⁰⁹.

Une autre approche consiste à déposer directement des nanoparticules sur une surface de copolymère dibloc, plus proche de ce que nous avons fait. Les résultats déjà publiés sur le sujet seront présentés au chapitre 4 - consacré au dépôt de nano-objets sur des surfaces - en mettant l'accent sur les limites des travaux présentés pour le dépôt de molécules aimants.

¹⁰⁷ Image obtenue d'après Park M. et al., *Science*, **276**, 1401 (1997)

¹⁰⁸ Cheng J.Y, Ross C.A, et al., *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001)

¹⁰⁹ Harrison C., et al., *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, ed. I Hamley (2003)

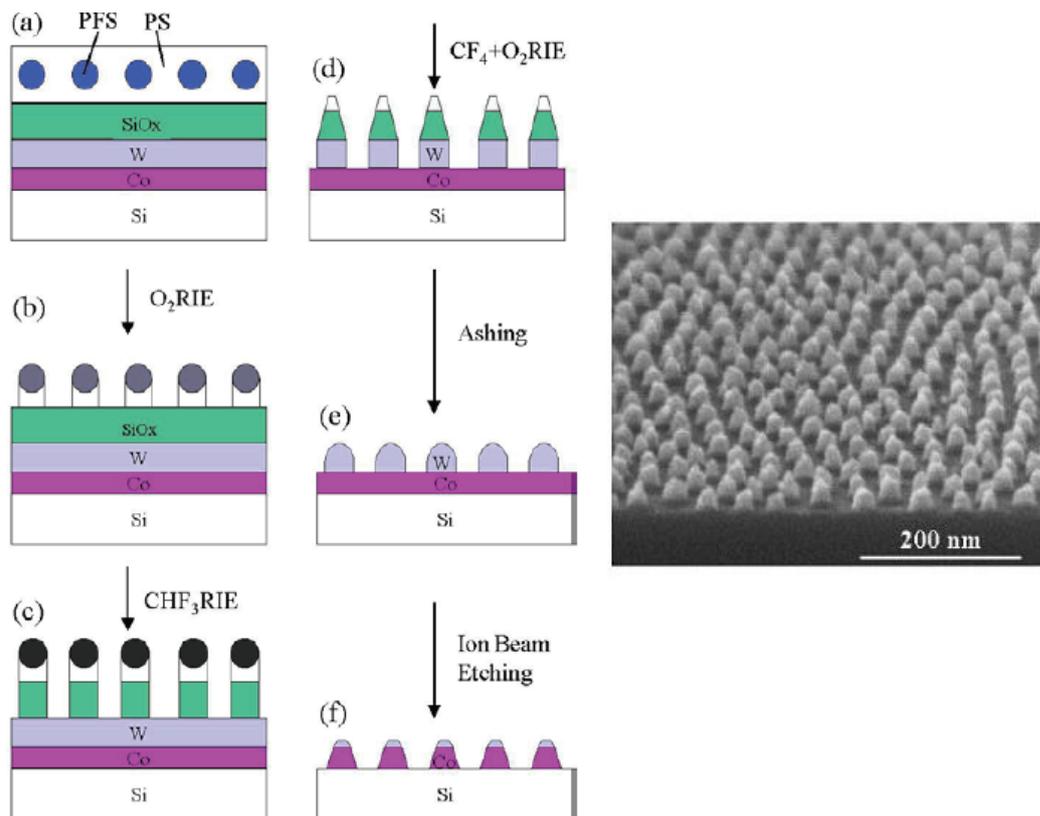


Figure 3.16 : Fabrication d'un réseau de plots nanométrique de cobalt magnétique en utilisant un copolymère dibloc¹¹⁰. (a) le film de copolymère est formé par spin-coating sur une multicouche. (b) on forme un masque en éliminant sélectivement les domaines de PS. (c) et (d) les couches métalliques supérieures sont éliminées par bombardement ionique. (e) On enlève ensuite le silicium et le polymère restant en utilisant CHF₃, (f) et l'on forme le réseau de plots par bombardement ionique final¹¹¹. A droite : Image MEB du masque utilisé après élimination sélective des domaines de PS.

3.5. Contrôler la démixtion d'un copolymère dibloc en surface – Concept TSA

Pour une utilisation dans le cadre du stockage magnétique, il est essentiel de former des réseaux ordonnés de nanoparticules ou de molécules-aimants sur une distance de l'ordre du centimètre au minimum. Si les copolymères diblocs structurent une surface à l'échelle de la dizaine de nanomètres, l'ordre obtenu n'est que local, de l'ordre de la centaine de nanomètres au maximum. La question qui se pose alors est de savoir s'il est possible de contrôler la démixtion d'un copolymère dibloc. L'objectif peut être de sélectionner une géométrie, de

¹¹⁰ d'après Cheng J.Y., Ross C.A., *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001)

¹¹¹ Image d'après Hamley I.W., *Nanotechnology*, **14**, R39 (2002)

contrôler la taille des domaines, mais surtout de maîtriser l'orientation régulière des lamelles dans le cas d'une démixtion lamellaire.

3.5.1. *Modifier les structures naturellement formées*

La façon principale de contrôler la géométrie de démixtion d'un film de copolymère dibloc sur une surface se fait en jouant sur l'épaisseur de la couche déposée. Ce faisant, on contrôle la morphologie de surface, et notamment l'orientation des cylindres dans le cas d'une démixtion cylindrique. Cette notion est illustrée par les résultats de Knoll *et al.*¹¹² sur un copolymère tribloc PS-PB-PS.

Il est également possible de modifier la géométrie des domaines en agissant sur des paramètres extérieurs tels que :

- L'ajout d'homopolymère au sein du copolymère dibloc¹¹³. Même si cela est sans effet sur la taille des domaines dans le cas d'une démixtion en 3D, ajouter un homopolymère peut orienter la séparation de phase vers une géométrie plus favorable, dans la mesure où cela modifie les proportions de chaque polymère.
- L'utilisation de solvants¹¹⁴.
- Les interactions avec la surface, notamment en la rendant neutre vis à vis des deux blocs.

En recouvrant au préalable la surface d'un film de copolymère statistique, PS-PMMA, on peut modifier l'orientation des lamelles d'un copolymère dibloc PS-PMMA^{115,116}. La neutralité du substrat peut également être obtenue en déposant un copolymère statistique avec des terminaisons de chaînes fonctionnalisées par des groupes perfluorés¹¹⁷.

¹¹² Knoll A., Horvat A., Lyakhova K.S., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 035501 (2002)

¹¹³ Bohbot-Raviv Y., Wang Z.G., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3428 (2000)

¹¹⁴ Förster S., Antonietti M., *Adv. Mater.*, **10**, 195 (1998)

¹¹⁵ Kellogg G.J., Walton D. G., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2503 (1996)

¹¹⁶ Mansky P., Russell T.P., Hawker C.J., *Macromolecules*, **30**, 6810 (1997) ; Mansky P., Liu Y., Huang E., *Science*, **274**, 1458 (1997)

¹¹⁷ Huang E., Rockford L., Russell T.P., Hawker C.J., *Nature*, **395**, 757 (1998)

3.5.2. Orientation de copolymères dibloc

De nombreuses applications nécessitent l'alignement à longue portée des nanostructures formées naturellement par la démixtion du copolymère dibloc. Par exemple, des surfaces de copolymères dibloc avec alignement des domaines par voie mécanique sont déjà explorées industriellement comme voie d'accès au stockage magnétique haute densité¹¹⁸. L'alignement des domaines lamellaires peut être obtenu de plusieurs façons : application d'un champ électrique, contrôle de l'évaporation du solvant, préparation du substrat par des moyens chimiques ou mécaniques, mais surtout par l'utilisation d'un substrat adapté.

L'orientation des lamelles d'un copolymère dibloc sur une surface gravée est un exemple de TSA (pour Templated Self Assembly, ou auto-organisation favorisée par le substrat¹¹⁹). La méthode de structuration TSA combine l'auto-organisation avec les techniques de lithographies qui permettent de concevoir des structures 2D parfois très complexes. L'objectif est d'utiliser une surface préparée par lithographie, pour contrôler l'auto-organisation, pour éliminer les défauts ou induire un ordre, une orientation dans des couches minces. C'est le motif topographique ou chimique du substrat qui guide le dépôt.

Si les copolymères dibloc peuvent former des nanostructures périodiques sur une surface^{120,121,122,123,124}, de nombreuses études où des films de copolymères étaient confinés à l'intérieur de zones allant de la dizaine de nanomètres au micromètre ont montré qu'un substrat adapté pouvait ordonner et orienter les micro-domaines. Il est possible d'aligner les domaines formés en déposant le copolymère dibloc puis en effectuant le recuit non pas sur une surface lisse mais sur une surface gravée. Cela a été montré pour plusieurs copolymères : pour les domaines cylindriques du copolymère PS-PI¹²⁵, pour le PS-b-PMMA^{126,127}. En particulier, la figure 3.17 montre l'alignement des domaines lamellaires en « fingerprints » du copolymère PS-b-PMMA si la démixtion est effectuée sur une surface gravée.

¹¹⁸ Li Z., Qu S., Rafailovich M. H., *Macromolecules*, **30**, 8410 (1997)

¹¹⁹ Teichert C., *Appl. Phys. A*, **76**, 653 (2003)

¹²⁰ Park C., Yoon J., Thomas E. L., *Polymer*, **44**, 6725 (2003)

¹²¹ Hamley I.W., *Nanotechnology*, **14**, R39 (2003)

¹²² Krausch G., Magerale R., *Adv. Mater.*, **14**, 1579 (2003)

¹²³ Lazzari M., Lopez-Quintela M.A., *Adv. Mater.*, **15**, 1583 (2003)

¹²⁴ Segalman R.A., *Mater. Sci. Eng. R.*, **48**, 191 (2005)

¹²⁵ Park C., Cheng J., Fazolka M.J., *Applied Physic Letters*, **79**, 848 (2001)

¹²⁶ Ruiz R., Sandstrom R.L., Black C.T., *Advanced Materials*, **19**, 587 (2001)

¹²⁷ Kim S.O., Solak H.H., Stoykovich M.P., *Nature*, **424**, 411 (2003) ; Böltau M., Walheim S., Mlynek J., *Nature*, **391**, 877 (1998)

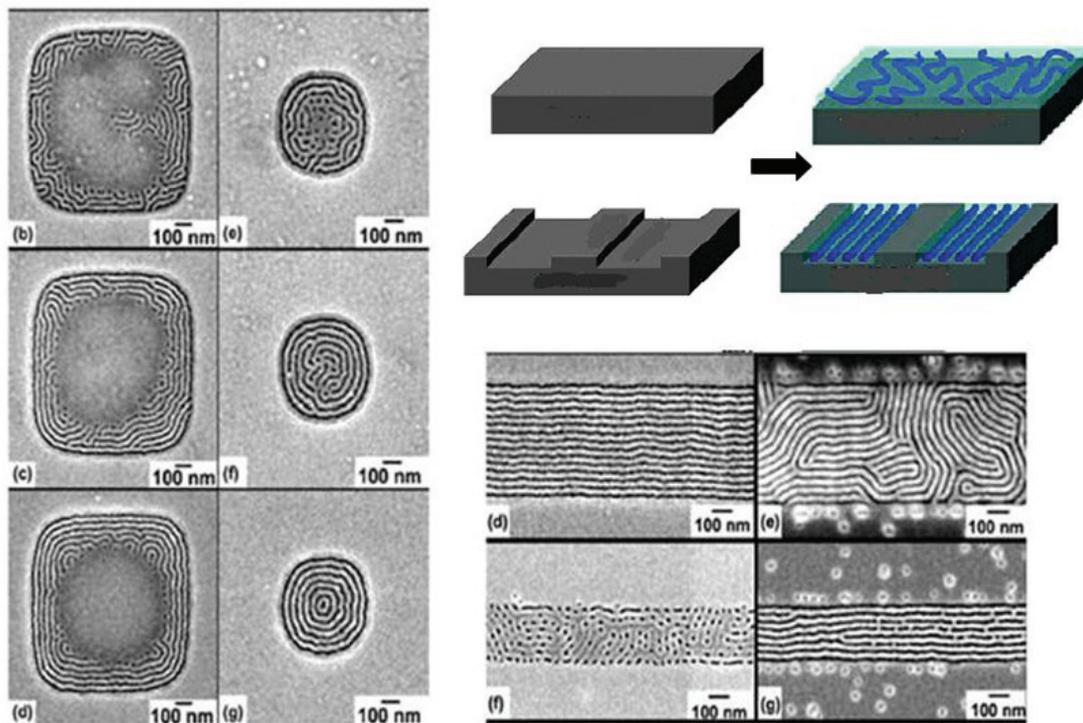


Figure 3.17 : Démixtion lamellaire du PS-PMMA utilisé sur surface gravée, d'après les travaux de Black et al.¹²⁸ A gauche : démixtion à l'intérieur d'une surface gravée constituée de disques de 1 μm (b à d) et 0,5 μm (e à g) de diamètre. Images TEM obtenues après 10 minutes (b et e), 1h (c et f) et 17h (d et g) de recuit. A droite : démixtion à l'intérieur d'une surface gravée constituée de lignes de 0,5 μm (d et e) et 0,25 μm (f et g) de largeur. (d) film de PS-PMMA de 25 nm d'épaisseur. (e) film de 27 nm d'épaisseur. (f) film de 25 nm d'épaisseur. (g) film de 21 nm d'épaisseur. En haut : schéma de l'effet d'alignement lié à la gravure de la surface.

Si l'on dépose puis que l'on laisse recuire un film de PS-PMMA de 35nm d'épaisseur sur une surface gravée de disques de 500 nm de diamètre et de 20 nm d'épaisseur, on observe que la démixtion ne se fait qu'à l'intérieur de ces disques. Là, après un temps de recuit, la démixtion aboutit à former des domaines constitués de cercles concentriques. En revanche, si le diamètre du disque est plus important (1 μm), l'ordre n'est pas complet dans le disque, il reste au centre du disque une partie désordonnée. Si maintenant la surface de départ est constituée de tranchées, de 250 ou 500 nm de largeur et de 20 nm d'épaisseur, on observe, si l'épaisseur de la couche de PS-b-PMMA est adéquate, que les domaines lamellaires de PS et de PMMA s'alignent. Plus précisément, lors du recuit, le PS-b-PMMA qui est au dessus de sa température de transition vitreuse se retrouve quasi-exclusivement à l'intérieur des tranchées. Là, les domaines lamellaires s'orientent. C'est essentiellement l'effet du confinement qui oriente les domaines^{129,130}.

¹²⁸ Black C.T., Bezancenet O., *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **3**, 412 (2004)

¹²⁹ Ruiz R., Ruiz N., Chang Y., Sandstrom R.L, Black C.T., *Adv. Mater.*, **19**, 2157 (2007)

¹³⁰ Sundrani D., Deepak S.B., Sibener S.J., *Nano Letters*, **4**, 273 (2004)

Il faut souligner la difficulté pour créer les surfaces dont on parle ici. La lithographie optique traditionnelle descend difficilement en dessous du micromètre en termes de largeur, alors que la lithographie électronique reste limitée au niveau de l'extension spatiale des motifs gravés. Pour obtenir ces surfaces, nous avons développé une collaboration avec le Département de Photochimie Générale de l'Université Haute Alsace à Mulhouse, qui conçoit des surfaces gravées par une méthode originale d'interférométrie optique que nous décrirons au chapitre 5.

Le concept TSA appliqué aux copolymères dibloc est utilisé comme un moyen économique pour obtenir des motifs nanométriques sur une surface, pour faire des réseaux de plots, de fils, ou pour la conception de nanotubes de carbone^{131,132}. Depuis 2002, ce concept a été utilisé pour concevoir des supports pour l'électronique aux dimensions nanométriques^{133,134,135,136}. Une revue approfondie et détaillée du concept TSA appliqué aux copolymères dibloc est disponible¹³⁷. Nous nous contenterons de souligner un point qui sera utile par la suite, et qui permet en outre de bien comprendre les apports de ce concept TSA pour l'organisation de copolymères dibloc.

La taille des motifs sur le substrat, par rapport à la taille typique des éléments déposés, est un paramètre crucial, comme l'illustre la figure 3.18. Plusieurs effets peuvent être obtenus en fonction du rapport entre la largeur typique L_0 de l'objet déposé et la largeur typique L_S du motif en surface, et le choix de la largeur du motif du substrat devra être fait en conséquence. Si $L_S \gg L_0$, comme c'est souvent le cas pour des copolymères dibloc, l'utilisation de substrats gravés ordonne et oriente la géométrie de démixtion d'une couche mince de copolymère. On peut obtenir à l'intérieur des gravures une démixtion parfaitement ordonnée à très grande échelle¹³⁸. Si L_S n'est que peu supérieur à L_0 , comme dans notre cas, on observe des micro-domaines sphériques, cylindriques, lamellaires, mais ordonnés^{139,140}, comme on a pu le voir précédemment. Si $L_S \sim L_0$, les micro-domaines de copolymère dibloc sont dirigés par des

¹³¹ Park. M, Harrison C., Chaikin P.M, *Science*, **276**, 1401 (1997)

¹³² Thurn-Albrecht T., Schotter J., *et al.*, *Science*, **290**, 2126 (2000)

¹³³ Naito K., Hieda H., Sakurai M., *IEEE Trans. Mag.*, **38**, 1949 (2002)

¹³⁴ Asakawa K., Hiraoka T., *J. Photopolymer Sci. Techn.*, **15**, 465 (2002)

¹³⁵ Terris B.D., Thomson T., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**, R199 (2005)

¹³⁶ Black C.T., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 163116 (2005)

¹³⁷ Cheng J. *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 2505 (2006)

¹³⁸ Segalman R.A., Yokoyama H., *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001) ; Segalman R.A., Hexemer A., Kramer E.J., *Macromolecules*, **36**, 6831 (2003)

¹³⁹ Sundrani D., Darling S.B., Sibener S.J., *Nano Lett.*, **4**, 273 (2004) ; Sundrani D., Darling S.B., Sibener S.J., *Langmuir*, **20**, 5091 (2004)

¹⁴⁰ Xiao S., Yang X., *et al.*, *Nanotechnology*, **16**, S324 (2005)

motifs de taille comparable, et ainsi répliquent le motif à condition que la taille soit parfaitement adaptée.

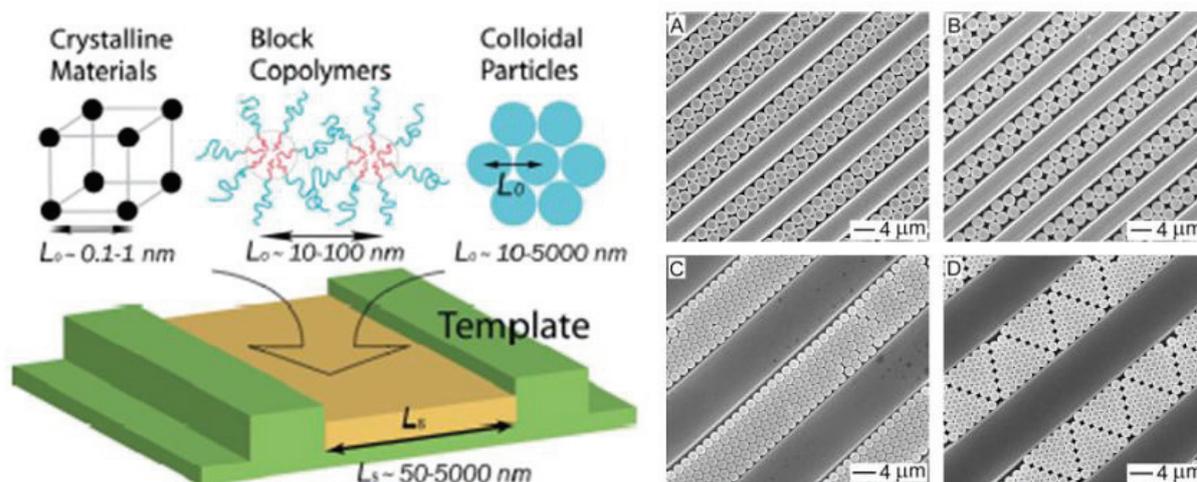


Figure 3.18: A gauche : Illustration de certains systèmes de type TSA ou TASA. Les longueurs caractéristiques des solides cristallins, des copolymères dibloc ou des colloïdes (L_0) ainsi que la largeur typique des gravures des substrats (L_s) sont mentionnés pour comparaison. A droite : A et B. Images MEB de réseaux 2D constituées de billes de PS de $2,5 \mu\text{m}$ de diamètre à l'intérieur de canaux de largeurs respectives $5,0$ et $5,8 \mu\text{m}$, et de profondeur $2,3 \mu\text{m}$. C et D. Images MEB de réseaux 2D constitués de billes de PS de $1,75 \mu\text{m}$ de diamètre, à l'intérieur de canaux de profondeur $1,5 \mu\text{m}$ et de largeurs respectives $10,0$ et $10,5 \mu\text{m}$.

Un autre exemple d'utilisation du concept TSA pour l'organisation d'objets sur une surface a été publié¹⁴¹, et les résultats sont représentés sur la figure 3.18 en prenant l'exemple de billes de polystyrène. Le procédé TSA permet d'organiser le dépôt de particules, sphériques ou non, de taille micrométrique ou moins, en les déposant sur une surface composée de canaux gravés, de largeur et d'épaisseur contrôlés. Par un simple effet de confinement, les particules à l'intérieur des canaux s'organisent de façon à former des réseaux compacts. Cependant, il faut noter que les particules étudiées sont de tailles micrométriques, très supérieures aux nano-objets qui nous intéressent. Par ailleurs, pour organiser le dépôt, les canaux doivent avoir une taille comparable à celle des particules, ce qui dans notre cas suppose des canaux de quelques nanomètres de largeur. Ces canaux pourraient être formés par gravure sélective des domaines de PS ou de PMMA par exemple, mais la principale difficulté dans ce cas est l'observation des nanoparticules auto-organisées à l'intérieur de canaux d'une dizaine de nanomètres de largeur seulement...

¹⁴¹ Xia Y.N., Yin Y.D., Lu Y., *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 907 (2003)

Une autre étude récemment publiée¹⁴² s'intéresse à l'alignement d'un copolymère de type PS-PMMA sans utiliser de moyens lithographiques. Le copolymère démixe entre une plaque de verre et un wafer de silicium, et la forme convexe du dépôt ainsi que le recuit modifie l'organisation pour aligner les domaines lamellaires formés. L'ordre obtenu s'étend sur plusieurs dizaines de microns au minimum. La figure 3.19 décrit la méthode utilisée ainsi que les résultats obtenus. Cette approche permet de structurer une surface à l'échelle nanométrique en manipulant lors de l'expérience des objets aux dimensions macroscopiques, mais les surfaces obtenues ne sont pas planes, ce qui les rendrait inutilisables pour notre application.

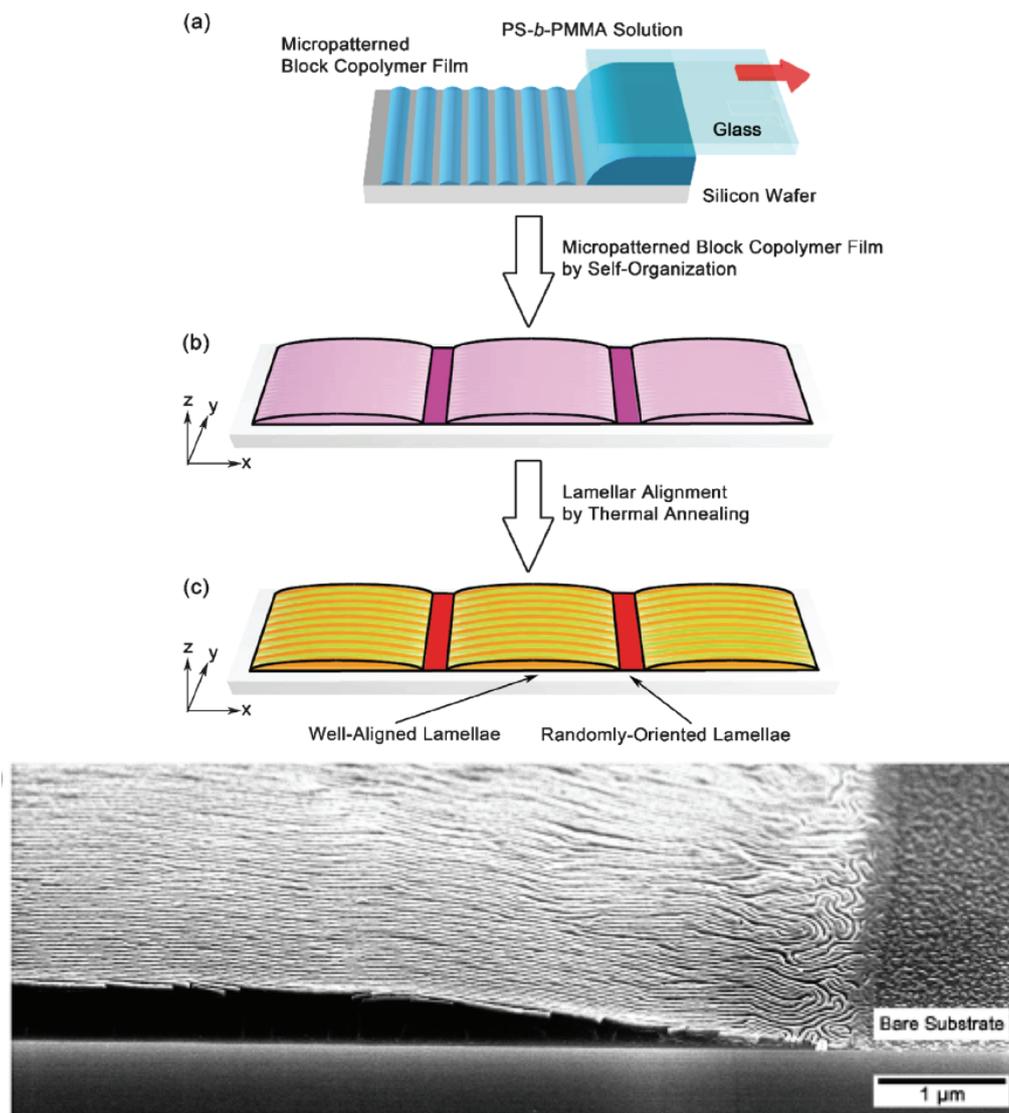


Figure 3.19 : En haut : schéma du procédé expérimental utilisé pour aligner les lamelles d'un copolymère dibloc. a) Le film de copolymère dibloc s'organise spontanément sur la surface par évaporation du solvant. b) et c) Le recuit à haute température conduit à l'alignement des domaines lamellaires le long du gradient d'épaisseur du substrat. En bas : Domaines lamellaires de PS-PMMA alignés sur plusieurs μm .

¹⁴² Kim B.H., Shin D.O., et al., *Adv. Mater.*, **20**, 2303 (2008)

Pour orienter une structure de copolymère dibloc, on peut également utiliser un champ électrique suffisamment élevé. Dans le cas d'un copolymère dibloc PS-PMMA, appliquer un champ électrique supérieur à 37 kV/cm permet d'orienter la démixtion lamellaire du copolymère vers une démixtion en lamelles droites¹⁴³. La valeur du champ électrique à appliquer lors du recuit dépend essentiellement de la différence de constante diélectrique entre les deux blocs¹⁴⁴.

Les domaines peuvent également être alignés mécaniquement. Par exemple, Rockford *et al.* ont utilisé un 'wafer' de silicium coupé suivant un angle déterminé ("miscut") pour aligner les lamelles formées par un copolymère PS-PMMA symétrique¹⁴⁵. Des couches métalliques sont évaporées à la surface suivant un angle inférieur à l'angle de coupe du wafer, de façon à obtenir sur la surface une alternance de métal et d'oxyde de silicium.

Ici, c'est le profil de la surface et principalement la présence de 'marches' qui aligne les domaines lamellaires parallèlement à ces marches. L'alignement des lamelles est amélioré lorsque la taille des domaines lamellaires correspond à la périodicité des marches du substrat. L'alignement des lamelles étant lié à la présence de murs, elle se fait à condition que les murs soient suffisamment hauts, et l'on parle alors de grapho-épitaxie¹⁴⁶. En revanche, une fois que la hauteur des murs est suffisante, l'augmenter encore n'a aucune influence sur l'alignement des lamelles.

Enfin, il est également possible de contrôler l'alignement de blocs de copolymère en modifiant chimiquement la surface du substrat. On utilise souvent pour cela des monocouches auto assemblées (SAMs, cf. chap. 4), comme on peut en voir un exemple sur la figure 3.20. L'idée est de créer une surface alternativement hydrophile et hydrophobe, par micro impression de molécules terminées par des groupements -OH et -CH₃¹⁴⁷.

Des résultats similaires ont été obtenus par démixtion de PS-b-PVP sur une surface d'or partiellement recouverte par une monocouche de type SAM. Sur la surface d'or, polaire, on forme une bicouche lamellaire avec le PVP plus polaire près de la surface. Sur la surface

¹⁴³ Morkved T.L, Lu M., *et al.*, *Science*, **273**, 931 (1996)

¹⁴⁴ Thurn-Albrecht T., DeRouchey J., Russell T.P, Kolb R., *Macromolecules*, **35**, 8106 (2002)

¹⁴⁵ Rockford L., Liu Y., Mansky P., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2602 (1999)

¹⁴⁶ Segalman R A, Yokoyama H., Kramer E.J., *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001)

¹⁴⁷ Heier J., Kramer E. J., Walheim S., Krausch G., *Macromolecules*, **30**, 6610 (1997) ; Heier J., Genzer J., Kramer E.J., *J. Chem. Phys.*, **111**, 11101 (1999)

SAM, moins polaire, on n'a aucune d'adsorption préférentielle, et donc un domaine désordonné¹⁴⁸.

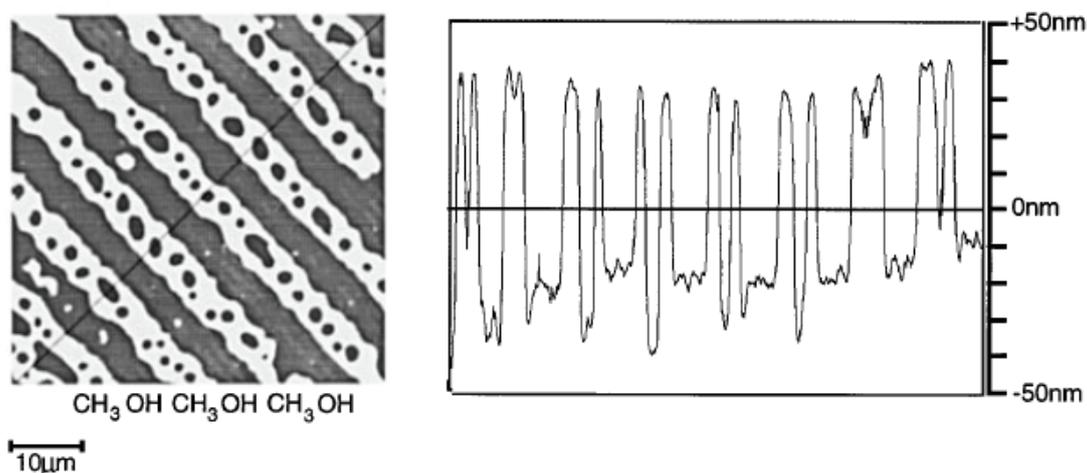


Figure 3.20 : Images SFM d'un film de copolymère de type PS-P2VP, d'épaisseur 127 nm, recuit 44h à 176°C. La périodicité des lignes formées est d'environ 10 μm. A gauche : image SFM. A droite : profil de la section tracée sur l'image SFM.

L'objectif principal est d'être capable de déposer sélectivement des nano-objets magnétiques sur une surface structurée par la démixtion d'un copolymère dibloc PS-PMMA. Cette sélectivité fait appel aux propriétés d'hydrophobie de la surface et des objets. Le PS est hydrophobe, le PMMA est hydrophile, les molécules-aimants, selon leurs ligands périphériques, peuvent être soit hydrophobes soit hydrophiles. Il est donc envisageable de ne déposer les aimants que sur l'un ou l'autre type de domaines, par affinité chimique.

¹⁴⁸ Böltau M., Walheim S., Mlynek J., *Nature*, **391**, 877 (1998)

Chapitre 4

4. Déposer des nano-objets sur une surface

Nous allons voir dans ce chapitre comment les objets magnétiques présentés au chapitre 2 peuvent être déposés sur une surface.

Les méthodes actuelles de structuration d'une surface reposent sur l'assemblage de nano-objets sur des surfaces -éventuellement fonctionnalisées pour faciliter ou orienter le dépôt – suivant deux types de méthodes: l'approche « top-down » et l'approche « bottom-up ». ^{149,150,151}. Ces diverses techniques permettent de réaliser des nanostructures avec différents degrés de qualité, d'ordre, de coût et de rapidité. Les résolutions en taille respectives obtenues avec l'une et l'autre de ces démarches se rejoignent actuellement et il est possible de combiner ces deux approches ^{152,153}.

- L'approche dite « top-down »

Cette approche, issue de la microélectronique, consiste à enlever de la matière pour structurer. C'est le cas principalement de la lithographie et de la nanolithographie, mais aussi du polissage chimique ou du micro-usinage ¹⁵⁴. Les récentes avancées dans cette technologie permettent de produire des nanostructures en laboratoire avec une résolution inférieure à la dizaine de nanomètres. Cependant, le coût de ces techniques atteignant une résolution inférieure à la centaine de nanomètres reste encore très important à cause de l'appareillage spécifique.

¹⁴⁹ *Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties*, The Royal Society & The Royal Academy of engineering (2004)

¹⁵⁰ Barth J.V., Constantini G., *Nature*, **437**, 671 (2005)

¹⁵¹ Alexe M., Harnagea C., Hesse D., *J. Electroceram.*, **12**, 69 (2004)

¹⁵² Guise O., Yates J.T., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 171902 (2005)

¹⁵³ Clemens S., Schneller T., *Adv. Mater.*, **17**, 1357 (2007)

¹⁵⁴ Chou S.Y., Krauss P.R., *J. Appl. Phys.*, **79**, 6101 (1996)

- L'approche dite « bottom-up »

Le physicien Richard Feynman a introduit ce terme pour la première fois en 1959 lors d'un discours devant l'American Physical Society¹⁵⁵. Pour lui, la structuration pouvait se faire non plus par enlèvement de matière mais par apport de matière sur une surface, atome par atome. Vingt-trois années plus tard, en 1982, le premier microscope à effet tunnel voit le jour¹⁵⁶, servant sept ans plus tard à Don Eigler pour positionner 35 atomes de xénon un à un sur une surface de nickel, écrivant ainsi les initiales de la compagnie pour laquelle il travaille, IBM¹⁵⁷. Aujourd'hui, cette technique utilisant la microscopie en champ proche à effet tunnel (STM, pour « Scanning Tunnel Microscopy ») reste très lente. Une autre façon d'organiser la matière à travers l'approche dite « bottom-up » est basée sur l'auto-organisation.

Notre approche se base sur deux points : l'organisation favorisée par le substrat TSA des copolymères dibloc, puis l'auto-organisation spontanée de nos objets magnétiques. Nous présenterons dans un premier temps brièvement les concepts d'auto-assemblage et d'auto-organisation, et les principes physiques permettant de prévoir les géométries d'auto-assemblage. En particulier, pourquoi les objets magnétiques que nous avons utilisés s'organisent, et suivant quel réseau. Nous présenterons ensuite les méthodes de dépôt sélectif direct de nanoparticules en utilisant des copolymères dibloc. Enfin, nous ferons le point sur les résultats déjà publiés sur l'organisation de molécules-aimants. L'occasion de souligner à quel point le sujet est dynamique, mais que les résultats obtenus sont encore insuffisants.

¹⁵⁵ Feynman R.P, *Eng. and Sci.*, **23**, 22 (1960) ; An invitation To Enter a New Field of Physics (1959)

¹⁵⁶ Binnig G., Rohrer H., *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982)

¹⁵⁷ Eigler D.M., Schweizer E.K, *Nature*, **344**, 524 (2004)

4.1. Auto-assemblage et auto-organisation

L'auto-organisation désigne l'aptitude d'un système à s'ordonner sans l'aide de forces extérieures. L'ordre est régi principalement par des forces d'interaction élastiques à longue distance¹⁵⁸, ou encore par des modifications locales de la chimie de surface¹⁵⁹. L'auto-organisation de la matière permet la fabrication de nanostructures spécifiques.

L'auto-assemblage est en revanche une méthode élégante inspirée de procédés biomimétiques, et utilisé dans la nature pour organiser des nanomatériaux sous la forme la plus utile, en arrangements périodiques diminuant l'énergie libre du système. Ces arrangements ordonnés de particules de taille nanométriques constituent une classe intéressante de matériaux, qui forment des structures en une, deux ou trois dimensions, avec une grande variété d'applications¹⁶⁰. L'auto-assemblage a ainsi été défini par Kuhn et Uhlman comme un « procédé dans lequel une organisation hiérarchique supramoléculaire est établie dans un système »¹⁶¹. Elle met en jeu de multiples échelles d'énergie et degrés de liberté, et se retrouve dans de nombreux systèmes naturels (formation des membranes cellulaires sous forme de bicouche lipidique,...).

Il est convenu implicitement par la communauté scientifique que le terme "auto-assemblage" est utilisé lorsqu'il y a un ordre spatial. Sinon, c'est le terme "auto-organisation" qui est employé¹⁶².

On peut former également ce que l'on appelle des monocouches auto assemblées, ou SAMs pour Self Assembled Monolayers. Il s'agit de molécules ou de particules déposées et organisées sur la totalité d'une surface, de façon à former une monocouche. Les SAMs sont en général obtenues en favorisant l'organisation par la fonctionnalisation de la surface. Un rapport détaillé sur les SAMs ainsi qu'une description complète a récemment été publié¹⁶³.

Nous allons dans un premier temps décrire les forces de Van der Waals à l'origine des interactions attractives et de l'agrégation des particules, puis les procédés de stabilisation pour prévenir cette agrégation. La même interaction peut s'appliquer entre une particule et une

¹⁵⁸ Shchukin V.A., Bimberg, D., *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1125 (1999)

¹⁵⁹ Brinker C.J., Lu Y., Sellinger A., Fan H., *Adv.Mater.*, **11**, 579 (1999) ; Sanchez C., Lebeau B., Chaptut F., Boilot J.P., *Adv. Mater.*, **15**, 1969 (2003)

¹⁶⁰ Zhong Z.Y., Gates B., Xia Y.N., Qin D., *Langmuir*, **16**, 10369 (2000) ; Zahn M., *J. Nanoparticle Res.*, **3**, 73 (2001) ; Shi J., Gider S., Babcock K., Awschalom D.D., *Science*, **271**, 937 (1996)

¹⁶¹E. Hu and D. Shaw, <http://www.wtec.org/loyola/nano/final/ch2.pdf>, p. 25

¹⁶² Teichert C., *Phys. Rep.*, **365**, 335 (2002)

¹⁶³ Schreiber F., *Prog. Surf. Sci.*, **65**, 151 (2000)

surface. L'auto-assemblage et l'auto-organisation sur une surface résultent en général de l'équilibre entre les interactions entre particules et les effets de stabilisation et d'adsorption sur une surface. Nous décrirons de fait les mécanismes d'auto-assemblage, puis, nous verrons comment permettre cette organisation dans le cas des nanoparticules ou des molécules-aimants, comment la favoriser, comment modifier la taille des réseaux obtenus.

4.1.1. Mécanismes d'auto-organisation

Lorsque deux atomes s'approchent l'un de l'autre, les électrons d'un atome déforment la distribution des électrons de l'autre atome. Cette déformation perturbe la distribution de charge de telle sorte que la somme des énergies des nuages électroniques des deux atomes est inférieure à la somme des énergies des atomes isolés. Cette différence d'énergie détermine la force de la liaison. Les forces de Van der Waals sont des interactions d'origine électrique qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles. Elles peuvent être déclinées en trois forces plus particulières :

L'effet **Keesom** ou effet d'orientation : entre deux dipôles permanents.

L'effet **Debye** ou effet d'induction : c'est la capacité d'une molécule polaire à induire un dipôle à une molécule non polaire possédant des groupements polarisables (double liaison, cycles aromatiques,...).

L'effet **London** ou effet de dispersion : il constitue la contribution la plus importante des forces de Van der Waals. Les forces de London existent du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte probabilité qu'à tout moment celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers toute la molécule, ce qui crée un moment dipolaire. Les moments dipolaires vont varier très rapidement au cours du temps. Ainsi, à chaque distribution non homogène se crée un moment dipolaire induit qui peut interagir avec les moments dipolaires induits des molécules voisines et une force s'exerce alors entre les molécules.

Israelachvili décrit de façon détaillée les interactions de Van der Waals entre différents types d'atomes ou de molécules avec ou sans l'effet du milieu environnant¹⁶⁴. Les interactions de Van der Waals jouent un rôle important dans les phénomènes impliquant des forces intermoléculaires. Bien qu'elles soient considérées comme faibles, ces interactions sont

¹⁶⁴ Israelachvili, J. N. "Intermolecular and Surface Forces" 2nd edn (Academic Press, Burlington, 1991)

toujours présentes. Les forces de Van der Waals peuvent promouvoir l'arrangement de petites unités sous forme d'agrégats, permettant ainsi de générer des structures ou des morphologies particulières.

Pour des particules nues de taille nanométrique, les interactions de Van der Waals entre nanoparticules sont globalement attractives et la tendance à l'agglomération est très forte. Cette agglomération conduit à la fusion ou à la coalescence des nanoparticules, et est notamment responsable de la transformation de nanoparticules en nanofils^{165,166}. Il est donc important de développer des moyens de stabilisation des particules, c'est-à-dire des situations où les forces attractives de Van der Waals peuvent être contrebalancées par des forces répulsives¹⁶⁷. Généralement, on utilise deux types de stabilisation pour prévenir l'agglomération, une stabilisation électrostatique ou une stabilisation stérique^{168,169}. Alors, la forte interaction de contact est remplacée par une interaction plus faible, non covalente, qui permet l'organisation.

La stabilisation électrostatique (figure 4.1) consiste en la création d'une double couche électrique, constituée d'ions adsorbés à la surface et des contre-ions associés, qui entourent la particule. On a alors un effet de répulsion coulombienne entre particules qui empêchera l'agglomération^{170,171}. Si les particules sont naturellement chargées, elles se repoussent l'une l'autre en solution aqueuse. Si ce n'est pas le cas, elles peuvent être fonctionnalisées avec des groupes ioniques, acides ou basiques, qui génèrent une répulsion suffisante pour compenser la force de Van der Waals. L'interaction électrostatique dépend du pH, de la force ionique, du type d'électrolyte^{172,173}, et l'on peut, en ajustant les conditions du milieu, contrôler l'assemblage de nanoparticules^{174,175}.

¹⁶⁵ Cho, K. S., Talapin, D. V., Gaschler, W., Murray, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140 (2005).

¹⁶⁶ Patla, I. *et al. Nano Lett.* **7**, 1459 (2007).

¹⁶⁷ Napper D.H., "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions," (Academic Press, London 1983)

¹⁶⁸ Overbeek J.T.G., "Colloidal Dispersions," (Royal Society of Chemistry, London, 1981)

¹⁶⁹ Bossel C., Dutta J., Houriet R., Hilborn J., *Mater. Sci. Eng. A*, **204**, 107 (1995).

¹⁷⁰ Hiemenz P.C., "Principles of Colloid and Surface Chemistry," Marcel Dekker, New York, 1986.

¹⁷¹ Myers D., "Surfaces, Interfaces and Colloids," VCH, Weinheim, 1991

¹⁷² Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces* 2nd edn (Academic Press, Burlington, 1991) ;

Sukhorukov G.B., Antipov A.A., Voigt, A., Donath, E.. *Macromol. Rapid Comm.*, **22**, 44 (2001)

¹⁷³ Kolny J., Kornowski A., Weller H., *Nano Lett.* **2**, 361 (2002)

¹⁷⁴ Simard, J., Briggs, C., Boal, A. K. , *Chem. Comm.*, 1943 (2000)

¹⁷⁵ Zhang H., Zhou Z., Yang, B., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8 (2003).

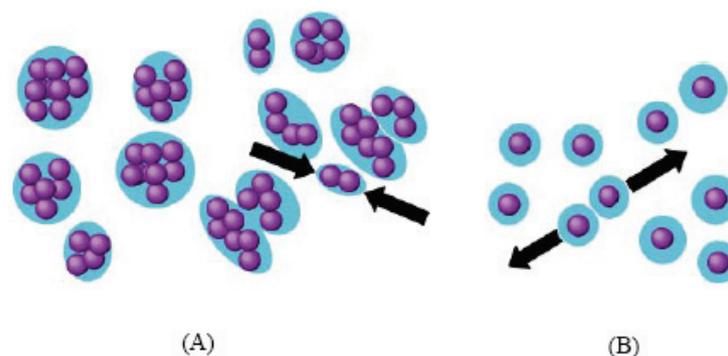


Figure 4.1 : Particules dans un milieu. Les particules non chargées (cas A) sont susceptibles de s'agglomérer, alors que les particules chargées (cas B) se repoussent entre elles.

La stabilisation stérique (figure 4.2) consiste en l'ajout à la surface des particules de larges molécules, comme par exemple des polymères ou des longues chaînes. Il y a alors deux effets qui permettent de comprendre le mécanisme de stabilisation stérique, l'interaction de volume exclu et la pression osmotique. En premier lieu, les molécules adsorbées ont un mouvement restreint, ce qui se traduit par une diminution de la contribution entropique à l'énergie libre du système. En outre, la concentration locale des chaînes de ces larges molécules augmente au voisinage des nanoparticules, et cette situation est défavorable. Tout ceci stabilise le système, et c'est ce que l'on appelle l'interaction de volume exclu. Par ailleurs, approcher des nanoparticules aura également pour conséquence une augmentation de la pression osmotique, et le solvant rétablit l'équilibre en, séparant les nanoparticules.

La stabilisation des particules et leur auto-assemblage dépendent également de l'utilisation d'un solvant approprié. De façon générale, le ligand stabilisateur greffé doit avoir une bonne affinité pour le solvant, pour ainsi solvater les particules et jouer son rôle d'écran aux interactions de Van der Waals^{176,177}.

En empêchant l'agrégation des nanoparticules, on permet leur organisation sur une surface. D'abord parce que les mêmes interactions de Van der Waals intermoléculaires s'appliquent à l'interaction entre les nanoparticules et la surface, si bien que le système s'organise de façon à minimiser l'interaction de surface.

¹⁷⁶ Stouffer J.M., McCarthy T.J., *Macromolecules*, **21**, 1204 (1988)

¹⁷⁷ Killman E., Eisenlauer J., Korn M., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **61**, 413 (1977)

Interaction de volume exclu
: les chaînes longues ne
peuvent être trop proches

Pression osmotique : le
solvant sépare spontanément
les nanoparticules

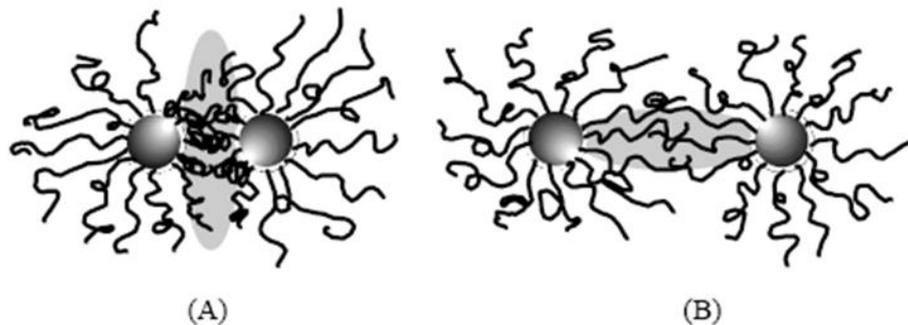


Figure 4.2 : Stabilisation stérique de nanoparticules métalliques par des polymères ou des molécules à longue chaîne. A. effet entropique. B. effet osmotique.

L'adsorption d'objets sur une surface solide, s'effectue par la mise en œuvre d'un processus d'interactions entre les atomes du substrat et ceux des molécules suffisamment proches de la surface. Les forces impliquées dans le processus d'interaction entre les molécules adsorbées et le substrat permettent de maintenir les liaisons établies et assurent la stabilité du système obtenu.

Les forces impliquées dans le processus d'adsorption sur une surface sont fondamentalement équivalentes à celles décrivant les interactions entre les atomes ou les molécules. La structure électronique des molécules et de la surface détermine la nature des interactions liées à la mise en place du processus d'adsorption. Les forces d'adsorption peuvent alors être classées en deux régimes. Le premier régime correspond à une adsorption faible ou physisorption. Il s'agit d'une interaction dans laquelle la structure électronique des molécules adsorbées, ne subit qu'une légère variation. Par conséquent, aucune liaison chimique forte ne peut être établie entre les molécules adsorbées et le substrat. Les interactions entre les deux systèmes sont accomplies essentiellement par des forces attractives de van der Waals. L'énergie par molécule associée à cette forme d'adsorption est typiquement inférieure à 1 eV. Le deuxième régime correspond à la chimisorption qui est basée sur l'établissement des liaisons chimiques fortes entre les molécules et le substrat. L'adsorption suivant ce mode d'interaction peut impliquer un changement dans l'identité des molécules reliées aux atomes du substrat. L'adsorption par chimisorption est caractérisée par une énergie par molécule équivalente à celle impliquée dans le cas d'une réaction chimique. Cette énergie est supérieure ou égale à 1 eV.

Ainsi, une molécule occupant adsorbée sur une surface ne peut être dissociée des atomes du substrat que par l'application d'une force extérieure ou d'une énergie thermique suffisante. L'obtention d'une structure ordonnée à partir de l'adsorption d'une assemblée de molécules sur le substrat, est conditionnée par la présence d'autres forces telles que les interactions intermoléculaires, et l'équilibre entre ces deux effets est à l'origine de l'auto-organisation.

Alors, l'organisation la plus compacte d'un ensemble de particules sphériques sur une surface est le réseau hexagonal compact, comme le montre la figure 4.3.

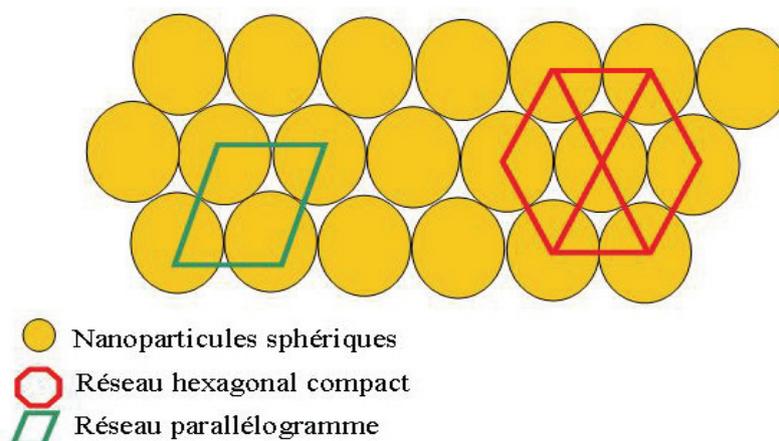


Figure 4.3 : Organisation de nanoparticules sphériques, suivant un réseau hexagonal compact

Tout ceci concourt à envisager l'auto-organisation de nanoparticules sphériques sur une surface en un réseau hexagonal compact, à condition que les nanoparticules soient stabilisées, et que la surface comme les ligands greffés permettent le compromis des effets antagonistes qui contrôlent l'auto-organisation. Dans notre cas, les nanoparticules magnétiques ou les molécules-aimants ont été stabilisés par des groupements de type dodécane-thiol. Le mécanisme de greffage de ces ligands et leur effet sur l'organisation vont être décrits au paragraphe suivant.

4.1.2. Nanoparticules d'or et alcanethiols

Nuzzo et Allara ont été les premiers à montrer la facilité d'obtention d'une SAM d'alcanethiolate sur or par simple immersion d'un substrat d'or dans une solution diluée de

dialkyldisulfure¹⁷⁸. Depuis, les molécules de type alcanethiol sont très utilisées pour former des SAMs sur l'or, et ainsi obtenir une monocouche d'alcane.

Le mécanisme de formation des SAMs dépend de la fonction d'accroche, c'est-à-dire du groupement terminal de la molécule adsorbée qui se lie à la surface. Les thiols et les disulfures conduisent à des SAMs similaires^{179,180}, en général par addition oxydante du groupement S-H sur l'or suivie d'une élimination réductrice d'hydrogène. Le groupement thiol S-H se lie à la surface d'or par formation d'une liaison thiolate S-Au. Les énergies de liaison des liaisons RS-H, H-H et RS-Au (87, 104, et 40 kcal mol⁻¹, respectivement), indiquent que l'adsorption d'un thiol sur l'or correspond à un processus spontané exothermique (environ 5 kcal mol⁻¹)¹⁸¹.

Même après fixation sur la surface *via* la fonction thiol, les chaînes alcanes présentent plusieurs degrés de liberté. C'est essentiellement grâce à l'établissement d'interactions de van der Waals entre les chaînes aliphatiques que la monocouche s'organise progressivement. Des études cinétiques ont mis en évidence que le processus d'auto-assemblage se déroule en deux phases distinctes : dans une phase initiale le thiol se lie au substrat d'or, sans ordre ou orientation précise, et dans une deuxième phase, qui représente l'étape lente du mécanisme, les chaînes alkyles de la molécule se réorganisent en établissant des interactions intermoléculaires de van der Waals entre elles, ce qui confèrent ordre et stabilité à la monocouche¹⁸². Ces interactions conduisent à stabilisation énergétique de la SAM de l'ordre de 1.0 kcal/mol par motif CH₂ de la chaîne¹⁸³. Comme les forces de van der Waals deviennent de plus en plus importantes lorsque la longueur de la chaîne croît, l'utilisation d'alcanethiol H₃C-(CH₂)_n-SH de taille suffisante ($n > 8$) améliore l'ordre et la stabilité. Néanmoins, il est fréquent que plusieurs domaines structuraux coexistent au sein d'une même monocouche¹⁸⁴ et que l'organisation dépende de l'environnement extérieur (solvant)¹⁸⁵.

Des groupements thiols s'adsorbent donc aisément sur une surface d'or, favorisant ensuite le dépôt d'objets, hydrophobes par exemple. Mais l'adsorption préférentielle de groupes thiols peut être également utilisée dans le sens inverse, en tant que ligand périphérique de nanoparticules d'or. Si le groupement thiol est lié à une chaîne longue, on peut également stabiliser les nanoparticules formées en évitant l'agrégation.

¹⁷⁸ Nuzzo R.G., Allara D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983)

¹⁷⁹ Biebuyck H.A., Bain C.D., *Langmuir*, **10**, 1825 (1994)

¹⁸⁰ Bain D., Biebuyck A., Whitesides M., *Langmuir*, **5**, 723 (1989)

¹⁸¹ Ulman A., *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996)

¹⁸² Bain C.D., Troughton E.B., Tao Y.Y., Whitesides G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989)

¹⁸³ Love C.J., Estroff L.A. *et al.*, *Chem. Rev.*, **105**, 1103 (2005)

¹⁸⁴ Schreiber F., *J. Phys. Condens. Mater.*, **16**, R881 (2004)

¹⁸⁵ Anderson M.R., Evaniak M.N., Zhang M., *Langmuir*, **12**, 2327 (1996)

On synthétise ainsi des nanoparticules avec des longues chaînes carbonées hydrophobes en périphérie, de parfaits candidats pour un auto-assemblage. De nombreux travaux, tant théoriques¹⁸⁶ qu'expérimentaux¹⁸⁷ ont été publiés, décrivant l'auto-assemblage de molécules possédant des groupements thiols pour contrôler la taille de nanoparticules d'or¹⁸⁸, ou l'assemblage de ces particules sur un substrat¹⁸⁹.

La figure 4.4 représente un réseau de nanoparticules d'or obtenu par auto-assemblage sur une surface de nanoparticules stabilisées par des ligands de type dodécane-thiol¹⁹⁰

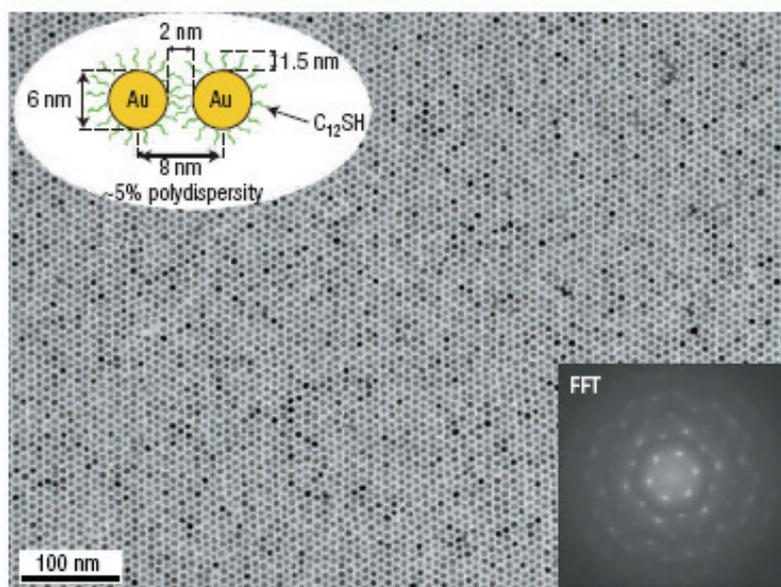


Figure 4.4 : Image TEM. Auto-organisation sur une grande distance de nanoparticules d'or sur une surface, en un réseau hexagonal. En insert : en haut : représentation des nanoparticules, avec les tailles respectives. En bas : transformée de Fourier de l'image montrant bien le réseau hexagonal formé.

Il faut souligner que l'auto-organisation de nanoparticules sur une surface est très fortement dépendante de la dispersion des tailles de ces dernières. Si les tailles sont trop hétérogènes, les particules ne peuvent s'arranger en un réseau périodique. Comme l'indique la figure 4.8 les nanoparticules synthétisées le sont avec une dispersion de taille de l'ordre de 5%. Cette bonne homogénéité permet l'observation d'une auto-organisation des nanoparticules d'or avec ligand dodécane-thiol, comme nous l'avons obtenu (cf. paragraphe 4.4).

¹⁸⁶ Larson J.A., Nolan M., Greer J.C., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 593 (2002).

¹⁸⁷ Flink J., Kiely C.J., Bethell D., Schiffrin D., *Chem Mater.*, **10**, 922 (1998).

¹⁸⁸ Carrot G., Valmalette J.C., Scholz S.M., Dutta J., *Coll. Poly. Sci.*, **276**, 853 (1998)

¹⁸⁹ Brust M., Kiely C.J., *Coll Surf. A*, **202**, 175 (2002)

¹⁹⁰ Bigioni T.P., Xiao M.L., Toan T.N., *Nature materials*, **5**, 265 (2006)

En utilisant des nanoparticules d'or avec un ligand dodécane-thiol, puis en y ajoutant un ligand de type dendrimère, Terazzi *et al.*¹⁹¹ à l'IPCMS ont réussi à organiser des nanoparticules d'or, sur une surface (réseau hexagonal) et en trois dimensions, en une mésophase de type cristal liquide (réseau cubique). La figure 4.5 compare l'organisation sur une surface de nanoparticules d'or avec un ligand dodécane-thiol et un mélange de ligand dendrimère et dodécane-thiol.

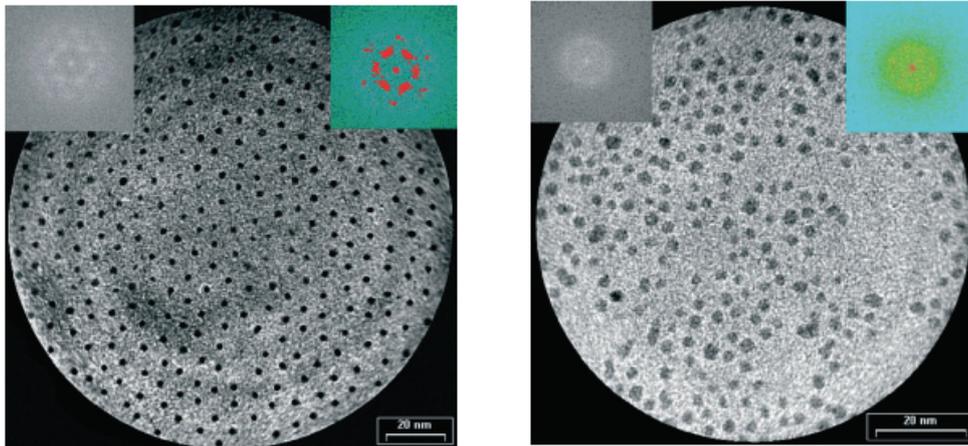


Figure 4.5 : Auto-organisation de nanoparticules en fonction du ligand. A gauche : Image TEM d'une goutte de nanoparticules d'or synthétisées à l'IPCMS sur une grille de carbone. A droite : Image TEM de nanoparticules d'or avec nanoparticules sur une grille de carbone. On donne en insert la transformée de Fourier FFT de l'image (à gauche), et de façon colorée pour plus de netteté (à droite).

Pour l'organisation en surface, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules d'or et de ferrite et aux molécules aimants avec un ligand de type dodécane-thiol. En plus de leurs propriétés magnétiques, les nanoparticules d'or s'arrangent sur une surface sans s'agréger, comme le montre la figure 4.5. On peut également contrôler la périodicité du réseau formé, comme nous avons eu l'occasion de le faire lors de ces travaux (cf. chapitre 5). Cette auto-organisation constitue un premier niveau d'ordre sur la surface.

¹⁹¹ Terazzi E., Donnio B., *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 3534 (2007)

4.2. Dépôt sélectif de nanoparticules en surface en utilisant des copolymères dibloc.

On peut déposer de façon ordonnée des nanoparticules sur une surface, en utilisant la micro-séparation de phase de copolymères diblocs pour organiser le dépôt. Deux voies ont principalement été explorées. La première, dont nous ne parlerons pas, repose sur la formation de nanoparticules à l'intérieur de micelles, qui sont ensuite déposées sur un substrat solide. La seconde utilise le dépôt direct sur une surface de nanoparticules précédemment formées, en utilisant les propriétés d'adsorption sélective de la surface. On exploite ainsi directement les motifs préexistants sur la surface. Cette seconde voie illustre parfaitement le concept TSA. La démixtion du copolymère structure la surface pour guider le dépôt puis l'organisation de nanoparticules.

Plusieurs méthodes de dépôt ont été rapportées, dans le but de déposer des nanoparticules métalliques sur des surfaces de copolymère dibloc. On peut par exemple déposer des nanoparticules d'or ou de palladium^{192,193} à partir d'une solution. Une autre technique emploie l'évaporation métallique sous vide, et dans ce cas des nanoparticules nues (*i.e* sans ligands) se forment par agrégation à la surface du polymère^{194,195,196}.

On reproduit l'image de la démixtion du copolymère dibloc, comme le montre la figure 4.6. Ce procédé dit « bottom-up » est très similaire à ce que nous avons fait lors de ce travail, à l'exception notable du fait que nos nano-objets magnétiques contiennent des ligands organiques périphériques. Ce qui signifie d'une part que les conditions expérimentales lors du dépôt sont plus contraignantes, de façon à ne pas dénaturer les objets étudiés. D'autre part, la présence des ligands est à l'origine d'un phénomène d'auto-assemblage, qui modifie le dépôt sur les domaines nanométriques dans la mesure où il prévient l'agrégation des particules.

¹⁹² Zehner R.W, Lopes W.A, Morkved T.L, *Langmuir*, **14**, 241 (1998)

¹⁹³ Zehner R.W, Sita L.R, *Langmuir*, **15**, 6139 (1999)

¹⁹⁴ Morkved T.L, Wiltzius P., *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 422 (1994)

¹⁹⁵ Lopes W.A., Jaeger H.M, *Nature*, **414**, 735 (2001)

¹⁹⁶ Lopes W.A, *Phys. Rev E*, **65**, 031606 (2002)

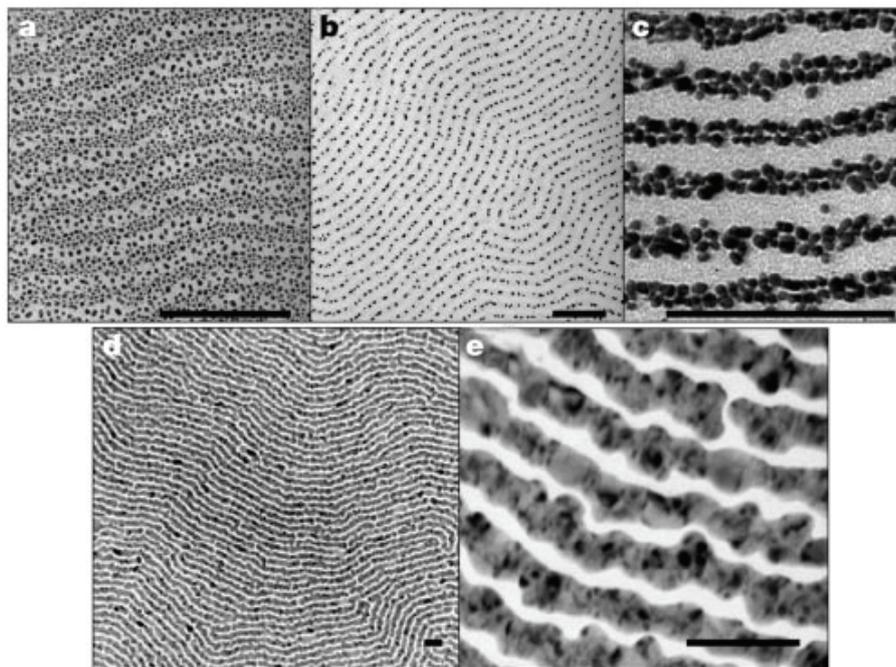


Figure 4.6 : Formation de nano-chaînes métalliques et de nano-fils par sur un film de PS-PMMA, par auto-assemblage. Images à différents niveaux de formation. a. Agrégation d'or métallique, Image prise avant le recuit. b. recuit à 180°C, pendant 1 minute. L'or se dépose maintenant sélectivement sur les domaines de PS. c. Image prise avec un dépôt court, et en répétant l'opération plusieurs fois (3 fois 2 minutes, à 180°C), ce qui donne des chaînes métalliques denses. d. Image TEM de nanofils d'argent auto-assemblés. e. Image agrandie d'une zone de d. Barres d'échelle : 200 nm pour les images a à c, 100 nm pour les images d et e.¹⁹⁷

Les mécanismes qui conduisent à ce dépôt sélectif sont liées à un procédé hors équilibre. En particulier, l'un ou l'autre des domaines peut être choisi, en fonction de la sélectivité naturelle des métaux à l'adsorption (l'or et l'argent se déposent sélectivement sur le PS, l'indium ou le bismuth sur le PMMA). Les énergies de surface sont très similaires entre les deux domaines, si bien que ce dépôt sélectif est plutôt dû à une différence de mobilité du métal sur les différents blocs.

Une autre étude faisant état du dépôt sélectif de nanoparticules d'or à la surface de copolymères dibloc, montrait un dépôt sur les domaines lamellaires de PS du copolymère PS-PMMA ou sur les domaines sphériques de P2VP d'un copolymère PS-P2VP. Dans ce cas, les nanoparticules tendent naturellement à se déposer au centre des domaines sphériques de P2VP, dans le volume de la couche de copolymère¹⁹⁸. Dans le même état d'esprit, ce concept a été étendu à l'étude du dépôt organisé d'acétylacétonato-palladium, en exposant une surface

¹⁹⁷ Image d'après Lopes W.A, *Phys. Rev E*, **65**, 031606 (2002)

¹⁹⁸ Lin B., Morkved T.L, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3180 (1999)

de PS-PMMA aux vapeurs de ce complexe, qui est simultanément réduit sur les domaines de PS¹⁹⁹.

Il est possible enfin de contrôler la position de nanoparticules en utilisant la séparation de phase du copolymère dibloc en présence de nanoparticules²⁰⁰. Des nanoparticules de ferrite sont ajoutées à la solution de copolymère dibloc PS-PMMA, qui est ensuite traitée de façon à démixer sur une surface de silicium. On observe alors la présence de nanoparticules en surface, mais de façon très disparate et assez peu ordonnée. En réalité, les nanoparticules s'organisent dans le volume de la couche de polymère, ce qui les rend sans doute inutilisables pour le stockage de l'information magnétique.

On voit que des nano-objets purement métalliques peuvent être déposés sélectivement sur les domaines lamellaires de PS d'un copolymère dibloc PS-PMMA. C'est cette même idée qui a orienté nos travaux. La technique de dépôt est à adapter aux objets déposés, et c'est ce dont nous discuterons au chapitre 5.

4.3. Dépôt de molécules aimants en couches minces : état de l'art

Nous nous intéresserons dans cette partie aux principaux travaux publiés qui concernent le dépôt de molécules-aimants sur des surfaces. Nous allons présenter les résultats obtenus, et leurs limites en ce qui concerne notre problématique. Les différentes recherches se divisent en deux grands thèmes : la recherche d'une monocouche, et la formation de motifs de SMMs, à l'échelle micro- voire nano-métrique.

¹⁹⁹ Horiuchi S., Fujita T., Hayakawa T., Nakao T., *Langmuir*, **19**, 2963 (2003)

²⁰⁰ Xu C., Ohno K., Ladmiral V., *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 1219 (2009)

4.3.1. Dépôt organisé de SMM sur une surface.

Les problèmes liés à la formation d'une couche mince de SMM sont dus aux caractéristiques physico-chimiques de ces complexes moléculaires, à savoir une grande fragilité chimique, et une affinité très faible pour un grand nombre de substrats, ce qui donne lieu très souvent à des phénomènes de démouillage. Pour dépasser ces difficultés, plusieurs techniques ont été proposées, visant toutes à l'obtention d'une monocouche de SMM recouvrant la totalité de la surface.

La toute première étude montrant des molécules-aimants déposées sur une surface et individualisées se base sur les interactions entre une surface d'or (111) et une molécule de type alkanethiol. Le groupement thiol de la molécule pouvant se lier de façon covalente à une surface d'or²⁰¹, les SMMs ont été fonctionnalisés en substituant le ligand acétate par un ligand de type thiol ou thioéther^{202,203}, de façon à ce que les SMMs s'auto-organisent sur une surface d'or. En modifiant les caractéristiques des ligands, il est possible de contrôler l'épaisseur de la monocouche formée. La figure 4.7 représente les résultats obtenus

Cette étude a montré que l'on pouvait déposer des monocouches sur un substrat, puis voir ensuite individuellement les molécules, renforçant l'idée de stocker de l'information sur une seule molécule. Mais comme l'image 4.7 le montre, il n'y a absolument aucun ordre positionnel ...

Par la suite, pour améliorer ce premier résultat, des méthodes similaires ont été développées, utilisant la réaction d'échange de ligands entre les ligands du SMM et une monocouche fonctionnalisée. Tous ces travaux aboutissent à la formation d'une monocouche de SMM. On peut ainsi noter comme principaux travaux :

- Le dépôt de SMM de type $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{HO}_2\text{CMe})$, par échange de ligands entre le ligand acétate du SMM et des groupes carboxylates d'un acide polyacrylique déjà déposé en surface²⁰⁴.

²⁰¹ Cavallini A., Bracali M., *Langmuir*, **15**, 3003 (1999)

²⁰² Cornia A., Fabretti A.C., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1645 (2003)

²⁰³ Cornia A., Fabretti A.C., *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272** (2004) ; Zobbi L, Mannini M., *et al. Chem. Communications*, 1640 (2005)

²⁰⁴ Steckel J. S., Persky N.S., *Nano Lett.*, **4**, 399 (2004)

- Le dépôt de SMM de type $Mn_{12}O_{12}(tBuCOO)_{16}(H_2O)_4$, par échange de ligands entre le ligand acétate du SMM et des groupes carboxylates d'une monocouche SAM déjà déposée d'acide 1,16-mercaptohexadécanoïque^{205,206}. On observe là la formation d'un film compact, de 40 nm de longueur de cohérence, et avec une distance entre SMM de 2 nm. Cet arrangement s'accorde avec le fait que sur le SMM, 4 groupements acétate tBuCOOH ont été substitués par 4 groupes carboxylate de l'acide de la monocouche SAM.
- Une autre méthode exploite l'interaction électrostatique entre une monocouche SAM de mercaptosulfonate de sodium chargée négativement et un SMM de type $Mn_{12}O_{12}(\text{bétaine})_{16}(\text{EtOH})_4$, chargé positivement²⁰⁷. La monocouche de SMM a été observée par microscopie à effet tunnel.

La figure 4.7 schématise ainsi les deux voies utilisées principalement pour obtenir une monocouche de SMMs : soit par auto-organisation d'un SMM avec ligand adapté sur une surface favorable, soit par dépôt sur une surface fonctionnalisée pour être rendue favorable.

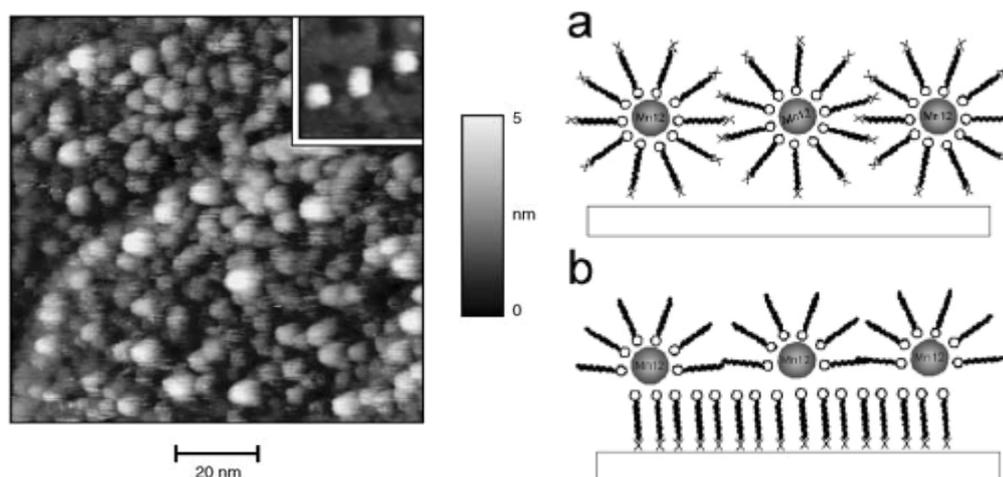


Figure 4.7 : Dépôt d'une monocouche de SMM. A gauche : image STM à courant constant d'agrégats de Mn_{12} sur de l'or. On montre en insert une zone agrandie où sont visibles trois molécules aimants isolées. A droite : représentation schématique des principales stratégies développées pour accrocher des SMMs sur une surface. Deux stratégies principales sont développées pour la croissance de monocouches : a. auto-assemblage spontané sur une surface adéquate. b. par liaison chimique directe, en utilisant des groupements réactifs comme ligands périphériques^{208,209}

²⁰⁵ Naitabdi A., Bucher J.P., Rabu P., *J. Appl. Phys.*, **95**, 7345 (2004)

²⁰⁶ Naitabdi A., Bucher J.P., Gerbier P., *Adv. Mater.*, **17**, 1612 (2005)

²⁰⁷ Condorelli G., Motta A., Fragala I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4081 (2004) ; Fleury B., Catala L., *Chem. Commun.*, 2020 (2005) ; Coronado E., Forment-Aliaga A., Romero M., *Inorg. Chem.*, **44**, 7693 (2005)

²⁰⁸ voir Bain D.C, Troughton E.B, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989) pour l'adsorption de groupements thiol sur une surface d'or ; Del Pennino U., De Renzi V., *Surf. Sci.*, **600**, 4185 (2006)

²⁰⁹ Image d'après Cavallini M., Facchini M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 784 (2008)

Dans le même registre, une autre étude décrit la réalisation d'un dépôt de SMMs isolés sur une surface d'or²¹⁰. Elle est basée d'une part sur l'interaction forte entre un SMM avec ligand de type thiol et une surface d'or, d'autre part sur le choix d'un ligand particulièrement adapté pour éviter la formation d'agrégats de SMMs et favoriser l'adressage de SMMs isolés. Le ligand choisi est de type thioether. La figure 4.8 montre l'image STM obtenue.

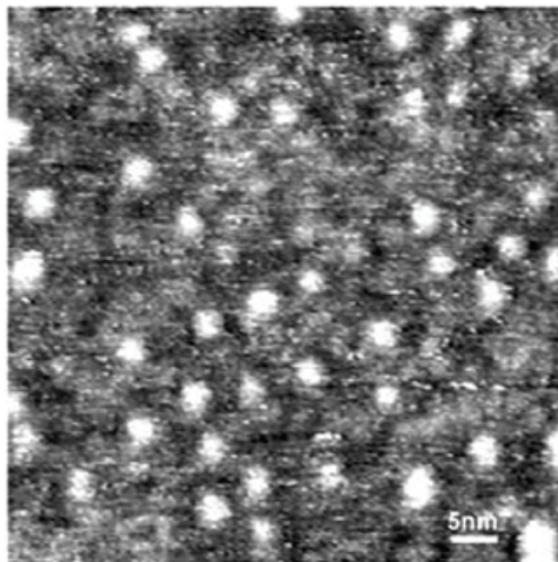


Figure 4.8 : Image STM d'un SMM de type Mn_{12} avec ligand thioether déposé sur une surface d'or (taille de l'image 60*60 nm)

Des monocouches de SMM de type Mn_{12} ou de type Fe_4 ont également été obtenues par Mannini *et al.*²¹¹ sur un composé avec un ligand de type acide carboxylique à chaîne longue et à chaînes courte qui s'adsorbe spontanément sur une surface d'or par échange de ligands. De même, Fonin *et al.*²¹² ont formé des monocouches de SMM de type Mn_{12} , visible par STM en déposant sur une surface fonctionnalisée. Les monocouches formées ont fait l'objet d'études de leurs propriétés magnétiques qui seront présentées au chapitre 6.

Une autre étude a été menée, basée à nouveau sur l'auto-organisation d'un autre type de molécule aimant, un complexe de Terbium, en utilisant une surface de HOPG de symétrie hexagonale²¹³. Comme le montre la figure 4.9 (à gauche), on forme des domaines carrés de SMM, espacés d'environ 2 nm. Les molécules-aimants sont adsorbées parallèlement à la surface. Ces molécules peuvent être vues individuellement au STM, si bien qu'un adressage

²¹⁰ Zobbi L., Mannini M., Pacchioni M., *Chem. Comm.*, 1640 (2005)

²¹¹ Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R., Cartier dit Moulin C., *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **14**, 7530 (2008)

²¹² Voss S., Fonin M., Rudiger U., Burgert M., Groth U., Dedkov Y.S., *Phys. Rev. B*, **75**, 045102 (2007)

²¹³ Gomez-Segura J., Diez-Perez I., *et al.*, *Chem. Commun.*, 2866 (2006)

de ces molécules semble envisageable, d'autant plus que contrairement à la grande majorité des SMM déposés jusqu'à ce jour, le cœur n'est pas isolé électriquement par les chaînes alkyles des ligands.

Les molécules-aimants forment spontanément un réseau à la surface, sans aucun traitement de surface préalable particulier. L'ordre est assez remarquable. Mais la stabilité d'un tel système est limitée dans le temps (moins de 24h).

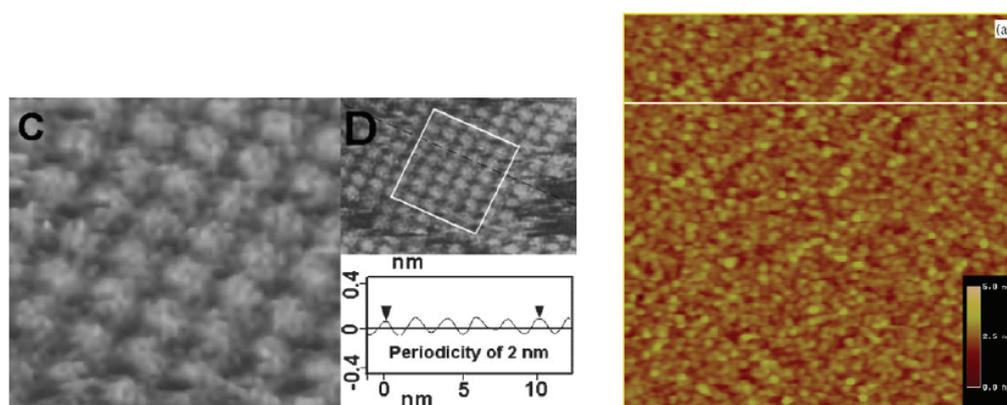


Figure 4.9 : A gauche : Auto-organisation de SMMS sur une surface. Image STM haute résolution de 8×8 nm, où des molécules de phtalocyanine au comportement de type SMM peuvent être clairement identifiés comme les points les plus brillants. On représente également en insert une image agrandie montrant l'organisation en réseau carré 2D (en haut), et le profil d'une section de l'image, montrant un système périodique de période 2 nm (en bas). A droite : image AFM d'une couche mince de Mn_{12} -ac formée par « dip and dry » (taille $1 \times 1 \mu m^2$)

Signalons enfin deux autres travaux ayant permis la formation de couches de SMM sur une surface. La première étude utilise la technique de Langmuir-Blodgett²¹⁴. On utilise dans ce cas deux SMMs avec un cœur magnétique de type Mn_{12} , et des ligands de type benzène et de type acétate, pour former un film mince d'épaisseur supérieure à 100 nm. Ce film contient plusieurs couches magnétiques de molécules-aimants²¹⁵. Les études magnétiques menées sur ces films montrent que les SMMs ont toujours une courbe d'aimantation avec un cycle d'hystérésis en dessous de la température de blocage (4K). A 2K, le champ coercitif est de 0,1T, et il diminue lorsque l'on augmente la température jusqu'à 4K. La forme du cycle dépend de l'orientation du film par rapport au champ magnétique appliqué, ce qui montre une orientation préférentielle des SMM dans le film mince formé, avec un moment magnétique dans la direction perpendiculaire au film. Les SMM étant placés au milieu de couches isolantes d'amphiphiles on peut difficilement imaginer leur adressage à des fins de stockage de l'information.

²¹⁴ Clemente-Leon M., Mingotaud C., *Angew. Chem.*, **109**, 1143 (1997) ; Clemente-Leon M., Mingotaud C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1114 (1997)

²¹⁵ Clemente-Leon M., Soyler H., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2842 (1998)

La seconde étude utilise des interactions électrostatiques pour déposer des SMMs de type $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sur un substrat de type silicium. Le substrat est plongé dans la solution de molécules-aimants, puis immédiatement retiré, formant un film de SMM à la surface. Cette technique est appelée « dip and dry », « plongée et séchage »²¹⁶. On représente la monocouche formée sur la figure 4.9 (à droite). Les mesures magnétiques montrent que le caractère superparamagnétique à température ambiante de ces molécules est préservé lors du dépôt.

4.3.2. Formation de microstructures de SMMs sur des surfaces.

Vu les difficultés à contrôler l'organisation nanométrique de molécules, plusieurs équipes ont tenté de préparer des structures magnétiques micrométriques avec des SMM. Augmenter la taille des structures permet aussi de faciliter d'éventuelles mesures magnétiques, sachant que l'on ne sait pas aujourd'hui adresser une molécule unique. Des techniques dites de « patterning », consistant à former des motifs à l'échelle nanométriques de SMMs, ont pour cela été employées. Développer cette voie est essentiel dans l'optique d'une utilisation pratique des SMMs, au même titre que l'étude et le développement des propriétés magnétiques ou quantiques.

Plusieurs approches ont déjà été envisagées pour obtenir des agrégats de taille nanométriques de SMMs, avec une taille et une position contrôlées. Ces méthodes utilisent principalement le phénomène de démouillage, ou rupture d'un film mince en motifs discontinus du fait de la faible affinité entre les SMMs et le substrat,

Ce procédé a été utilisé, dans le cas d'un SMM de type $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_9)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ déposé sur une surface de type SiO_2 hydrophile²¹⁷. Si le processus de démouillage est confiné à l'intérieur d'une zone de petite taille, créée par lithographie par exemple²¹⁸, les corrélations spatiales entre gouttelettes de SMMs deviennent importantes, ce qui donne naissance à un motif organisé de gouttelettes de molécules-aimants Mn_{12} ²¹⁹. Si l'on utilise le même SMM, déposé cette fois-ci sur un substrat hydrophobe, comme l'oxyde de silicium recouvert

²¹⁶ Seo D.M., Meenakshi V., Teizer W., *J. Magn. Magn. Mater.*, **301**, 31 (2006)

²¹⁷ Ruiz-Molina D., Gerbier P., et al., *J. Mater. Chem.*, **12**, 1152 (2002)

²¹⁸ Cavallini M., Murgia M., Biscarini F., *Nano Lett.*, **1**, 193 (2001)

²¹⁹ Cavallini M., Biscarini F., *Nano Lett.*, **3**, 1527 (2003)

d'hexamethyldisiloxane (HMDS) on obtient des lignes de SMMs, de 200 nm de large, qui reproduisent la surface gravée par lithographie. La figure 4.10 représente les motifs de SMMs formés.

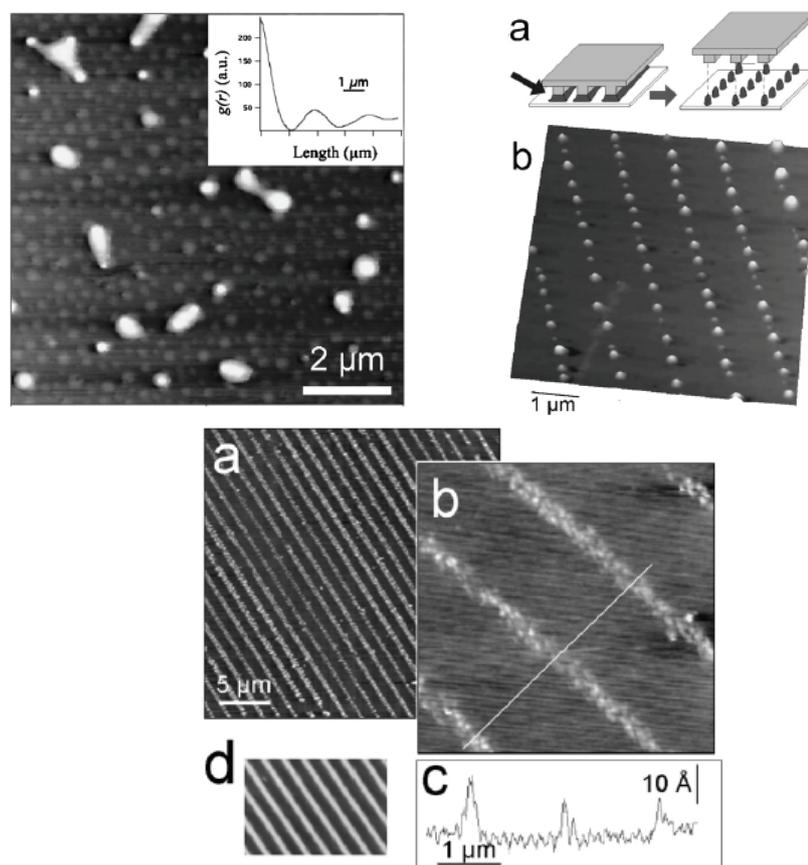


Figure 4.10 : formation d'agrégats micrométriques de SMM sur une surface de SiO_2 . A gauche : image AFM d'un film de SMM démouillé sur SiO_2 . On donne en insert la fonction de corrélation. A droite : Image AFM de SMM de type Mn_{12} sur une surface de Si (100), avec gravure de lignes de SiO_2 . En bas : Image AFM de SMM de type Mn_{12} déposé sous la forme de lignes droites sur une surface. a. solution diluée sur une surface hydrophobe. b. image agrandie d'une zone de a. Les motifs formés font 200 nm de large, pour une hauteur correspondant à une seule molécule. c. Image du profil suivant la section dessinée sur b. d. Morphologie du substrat de départ²²⁰

La fonctionnalisation de la surface permet aussi de générer des agrégats micrométriques de SMMs. Ainsi des SMMs ont été déposés sur une surface de silicium (100), recouverte par une couche de 3-aminopropyltriéthoxysilane, sur laquelle des lignes d'oxyde de silicium SiO_2 ont été gravées par nanolithographie²²¹. Les SMMs se déposent préférentiellement sur les lignes de SiO_2 .

D'autres études enfin ont visé à l'organisation de SMM de type Mn_{12} -ac, par photolithographie²²². Cette méthode qui peut être considérée comme une approche de type « top-down » combine la croissance d'une couche mince de Mn_{12} , par la technique de « dip

²²⁰ Images d'après Walheim S., Boltau M., Mlynek J., *Macromolecules*, **30**, 4995 (1997)

²²¹ Garcia R., Martinez R.V., Martinez J., *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 29 (2006)

²²² Kim K., Seo D.M., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3872 (2004)

and dry », suivie par la structuration de cette couche mince par photolithographie. On obtient par cette méthode un film mince homogène et stable de SMMs de type Mn_{12} -ac. Le film formé est notamment résistant aux agents chimiques utilisés durant les étapes de photolithographie, sans modifier les propriétés magnétiques du film de SMM, ce qui peut s'avérer intéressant dans l'optique d'une utilisation industrielle. Mais l'épaisseur du film est de l'ordre du micron, et la résolution latérale obtenue en pratique n'est que de $5\ \mu\text{m}$ par cette méthode.

4.3.3. Conclusions

On peut donc retenir que le choix du ligand est absolument crucial pour contrôler la formation de couches minces ou d'agrégats, et pour contrôler la taille ou la position de ces agrégats. Les domaines formés sont pour l'instant à l'échelle du micromètre, et les SMMs qui les constituent ne sont pas ordonnés spatialement. Les SMMs de type Pc-Tb s'ordonnent en réseau mais avec sans doute une faible longueur de corrélation et les dépôts ne sont pas stables.

Ces différents travaux présentés succinctement font état des diverses voies explorées pour tenter de déposer des aimants moléculaires sur une surface, de façon à former le réseau le plus petit et le plus régulier possible. Dans la mesure où les SMMs montrent des propriétés à l'échelle moléculaire, la formation d'agrégats contenant très peu de molécules-aimants, voire une seule molécule isolée, constitue un enjeu extrêmement important pour réellement pouvoir exploiter leurs propriétés physiques particulières.

Chapitre 5

5. Etude du dépôt des nano-objets magnétiques.

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus en termes de dépôt des nanoparticules magnétiques et des molécules-aimants, sur une surface structurée par la démixtion du copolymère dibloc PS-PMMA. Dans un premier temps, nous décrirons la stratégie adoptée pour visualiser les nanoparticules déposées. Nous verrons ensuite comment nous avons organisé la surface à l'aide du copolymère. Puis, nous verrons comment obtenir le dépôt le plus dense et sélectif possible, et enfin l'émergence d'une auto-organisation spontanée des objets magnétiques sur les domaines de PS.

5.1. Observations par microscopie

La figure 5.1 représente les différentes techniques d'observation disponibles en fonction de la taille des objets à observer

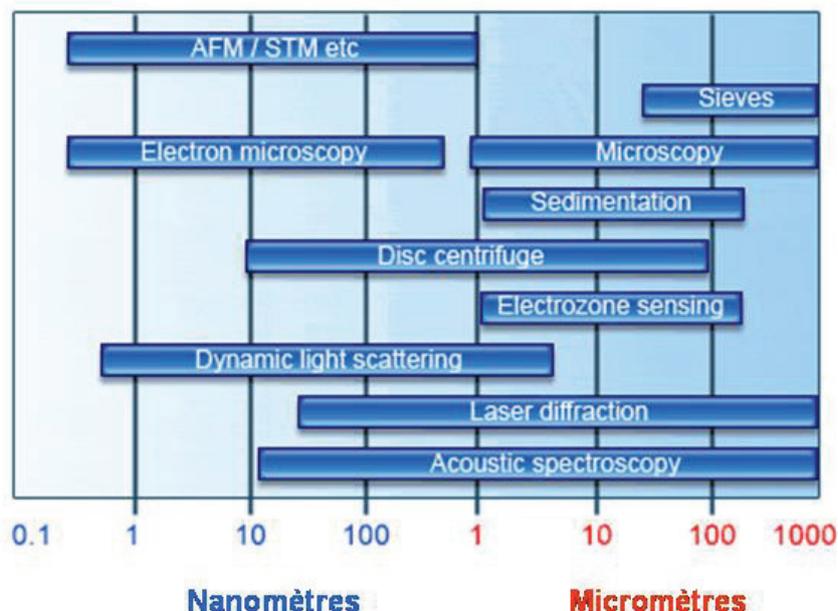


Figure 5.1 : Différentes techniques d'observation ayant la résolution nécessaire pour observer des objets de diverses tailles, micro- ou nano-métriques.

Les techniques permettant d'observer aux échelles nanométriques ne sont pas nombreuses, et l'on ne retrouve guère que les microscopies en champ proche et la microscopie électronique.

La microscopie à effet tunnel (STM) nécessite un échantillon conducteur, et dans notre cas, la simple présence des ligands organiques à longues chaînes (isolants) autour des SMMs empêche toute observation par STM, sans parler de la couche de copolymère dibloc sur laquelle ils reposent. Des observations directes ont été tentées par microscopie électronique en transmission TEM haute résolution, mais sans résultats jusqu'à présent. Pour pouvoir plus facilement observer un dépôt en surface, nous nous sommes alors tournés vers les nanoparticules magnétiques. Indépendamment de la possibilité d'utiliser les nanoparticules d'or pour le stockage magnétique, trois raisons nous ont amenés à étudier plus spécifiquement le dépôt de nanoparticules magnétiques : leur taille plus importante, leurs propriétés magnétiques (qui seront détaillées au chapitre 7), le fait que les résultats sont à priori adaptables au dépôt des SMMs (les phénomènes d'adsorption sélective et d'auto-organisation étant quasi-exclusivement le fait des ligands).

Plusieurs possibilités existent à l'IPCMS pour visualiser le dépôt de nanoparticules magnétiques sur une surface de PS-PMMA, dont les principes de fonctionnement sont donnés en annexe : la microscopie à force atomique AFM, la microscopie électronique à balayage MEB et la microscopie électronique en transmission TEM

L'AFM est une technique de mesure particulièrement répandue dans la mesure où elle donne directement des informations sur la topographie d'une surface à l'échelle nanométrique, et ceci sans le besoin que la surface possède d'autres propriétés (conductivité électrique, présence de noyaux lourds,...). Si la résolution atteinte est en théorie de l'ordre du nanomètre, en pratique plusieurs points empêchent d'atteindre cette résolution. Tout d'abord, la mesure est effectuée sur une couche mince de copolymère dibloc PS-PMMA, c'est-à-dire un substrat plutôt mou, et le contact établi entre la pointe AFM et l'échantillon est moins défini. Du fait également de la nature du substrat, la vitesse de balayage doit être assez importante, et cela limite également la résolution de l'appareil. En pratique, sur une couche mince de copolymère dibloc, la résolution n'est que de l'ordre de quelques nanomètres. Les nanoparticules n'apparaissent pas clairement, et ne sont bien sûr pas assez nettes pour que l'on résolve l'auto-organisation. En revanche, l'AFM est particulièrement adapté à l'observation de la démixtion du copolymère dibloc.

Pour visualiser les dépôts de nanoparticules d'or ou de ferrite, des techniques de microscopie électronique ont donc été utilisées. Ces dispositifs étant sensibles à la densité électronique en chaque point de l'échantillon, les nanoparticules de ferrite et surtout d'or présentent un contraste fort par rapport aux domaines organiques du copolymère, qui permet de les observer. La microscopie électronique permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour le MEB, en deçà du nanomètre pour la microscopie électronique en transmission (TEM). Elle se base sur les mêmes principes que la microscopie optique traditionnelle, appliqués à une source d'électrons de longueur d'onde bien plus petite. La surface observée est illuminée par un faisceau d'électrons qui interagit avec la surface, permettant ainsi de recréer l'image de cette dernière à l'échelle quasi atomique.

Une surface observée au MEB doit être conductrice, pour que les électrons secondaires émis puissent être observés. Nous observons des particules métalliques conductrices, déposées en monocouches sur une couche de polymère isolante d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur. Cette couche ne perturbera pas nos mesures, mais à condition que la tension accélératrice initiale soit suffisamment importante. Les mesures ont été faites avec une tension accélératrice initiale de 2.2 kV.

Dans les cas où l'échantillon à observer est lui-même isolant, par exemple dans notre étude si la couche de copolymère a été formée sur du verre, d'autres solutions existent qui permettent de faire des observations : recouvrir la surface avec une couche de carbone, ou « créer » la connexion entre la surface et le système de détection sous l'échantillon, au moyen d'un pont conducteur à une extrémité de la surface (laque d'argent, ...)

La résolution que l'on peut atteindre avec cette méthode est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Ce qui est suffisant pour un certain nombre de nanoparticules. En revanche, les nanoparticules d'or plus petites restent délicates à observer et à distinguer nettement. Les effets d'auto-organisation visibles au MEB restent encore conjecturels. C'est la raison pour laquelle des observations ont également été faites en microscopie électronique en transmission (TEM), qui offre une meilleure résolution.

Au TEM, les échantillons doivent être parfaitement transparents, afin de ne pas absorber les électrons transmis. On utilise en général des grilles de cuivre ou de carbone, sur lesquelles on forme une membrane d'épaisseur nanométrique, donc extrêmement fragile, sur laquelle on dépose l'échantillon à observer. Dans notre cas, la membrane est constituée par la couche de copolymère dibloc PS-PMMA elle-même. Ce qui signifie que l'on doit faire la démixtion du copolymère directement sur la grille de TEM. Certaines solutions existent pour cela, notamment basées sur des grilles de SiN, mais en raison de l'extrême fragilité de ces grilles et de leur coût, nous avons utilisé une technique dite de « float-off », schématisée sur la figure 5.2.

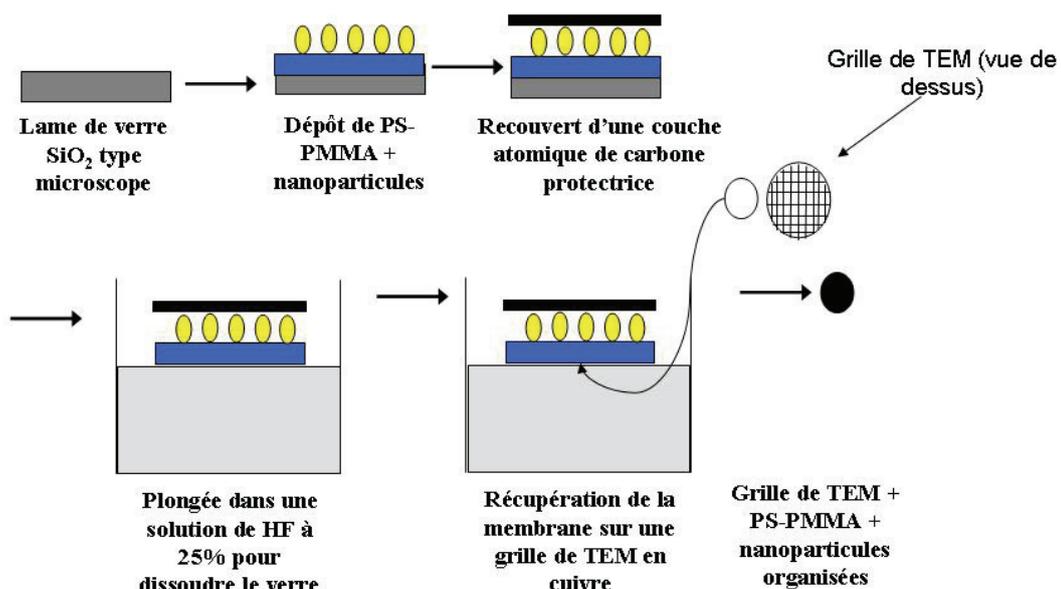


Figure 5.2 : Schéma présentant la technique dite de « float-off » de formation de grilles pour observation au TEM du dépôt organisé de nanoparticules sur PS-PMMA.

La préparation de l'échantillon se fait en 5 étapes :

- Démixtion du copolymère dibloc PS-PMMA sur une lamelle couvre-objet de microscope très fine.
- Dépôt sélectif des objets magnétiques sur la surface du copolymère.
- Protection du dépôt par une couche de carbone ultramince
- On fait flotter la plaque de verre à la surface d'une solution d'acide fluorhydrique HF à 25%, pendant 30 min. L'acide dissout le verre, mais pas la couche de copolymère qui reste à la surface.
- On récupère la couche formée sur une grille de cuivre traditionnelle (200 mesh), en plongeant cette grille dans la solution d'acide fluorhydrique HF. La couche se dépose à la surface de la grille de cuivre.

Il est possible ainsi de former une membrane de PS-PMMA et de faire des observations au TEM, où les nanoparticules sont parfaitement bien visibles. L'un des travaux de cette thèse a consisté en la mise au point et la maîtrise de cette technique souple, reproductible, efficace de formations de membranes pour grilles de TEM.

5.2. Démixtion dirigée du copolymère dibloc PS-PMMA

5.2.1. Domaines lamellaires et cylindriques sur une surface de silicium.

Le copolymère dibloc PS-PMMA 70/30 (43k-21k) utilisé peut, si les conditions sont favorables, présenter une micro séparation de phase en surface en domaines lamellaires de PS et de PMMA, avec des largeurs de domaines de 10 et 25 nm respectivement. L'AFM permet de voir la géométrie de la surface obtenue. Les lamelles ne sont pas droites, mais forment plutôt une image qui ressemble à une empreinte digitale, en « fingerprint ». On représente sur la figure 5.3 un exemple d'une telle démixtion lamellaire.

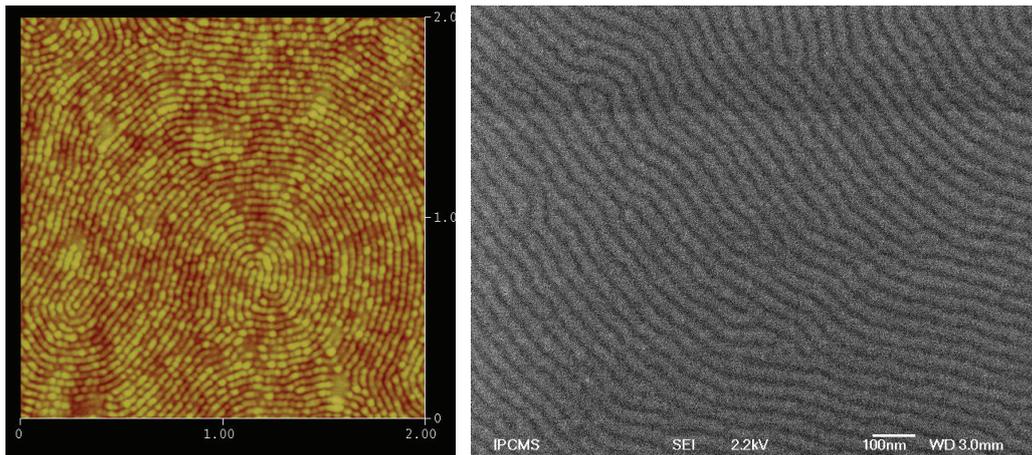


Figure 5.3 : Copolymère dibloc PS-PMMA en démixtion lamellaire en « fingerprints ». A gauche : Image AFM (échelle $2 \times 2 \mu\text{m}$). A droite : Image MEB d'un copolymère après élimination sélective des domaines de PMMA.

Le paramètre le plus critique pour obtenir une démixtion lamellaire est l'épaisseur du film. D'après les travaux de Black *et al.*²²³, confirmés par nos résultats expérimentaux, la démixtion lamellaire est obtenue pour une épaisseur de film entre 28 et 35 nm.

Si l'épaisseur est trop importante, les contraintes de surface diminuent de façon à privilégier la géométrie de séparation de phase obtenue en trois dimensions pour un copolymère dibloc asymétrique avec $f_{\text{PS}} = 0.7$ (cf. chapitre 3), à savoir une morphologie de cylindre de PMMA dans une matrice de PS. Si l'épaisseur du film est trop faible, la démixtion ne se fait pas sur la totalité de la surface, mais sur des zones bien précises, dont la taille diminue avec l'épaisseur du film. Le reste de la surface est occupé par des zones où il n'y a pas de micro séparation de phase, qu'on appelle zones de démouillage, comme on le représente sur la figure 5.4.

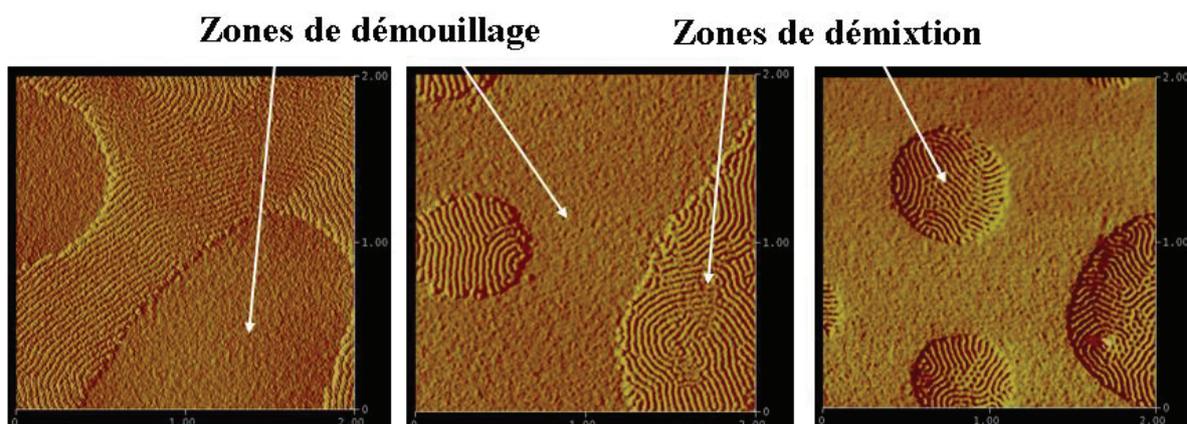


Figure 5.4 : Démixtion d'un copolymère dibloc PS-PMMA en film mince de diverses épaisseurs sur une surface de silicium. Images AFM (échelle $2 \times 2 \mu\text{m}$). Les épaisseurs respectives sont de 26 nm (à gauche), 24 nm (au centre), 22 nm (à droite)

²²³ Black C.T., Bezancenet O., *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **3**, 412 (2004)

Le copolymère dibloc en solution dans un bon solvant (en l'occurrence le toluène) est déposé sur une surface de silicium. La couche est formée par spin-coating, puis après recuit on obtient une figure de séparation de phase. L'épaisseur du film obtenu dépend des conditions expérimentales. Plus précisément :

- Elle ne dépend pas du temps de spin-coating.
- L'épaisseur du film est très dépendante de la concentration initiale en copolymère de la solution. Nous avons choisi une concentration initiale de 7,5 mg/mL sans la faire varier.
- Le paramètre que l'on peut le plus facilement modifier pour obtenir l'épaisseur adéquate est la vitesse de spin-coating. On obtient des courbes d'étalonnage de la forme de la figure 5.5. Les épaisseurs de couche sont obtenues par des mesures d'ellipsométrie, réalisées à l'Institut Charles Sadron (ICS) en collaboration avec le professeur Gero Decher.

Cette courbe d'étalonnage permet de déterminer les bonnes conditions expérimentales. L'épaisseur étant très dépendante de la concentration du copolymère, une telle courbe d'étalonnage est à reproduire régulièrement, et à chaque nouvelle préparation d'une solution.

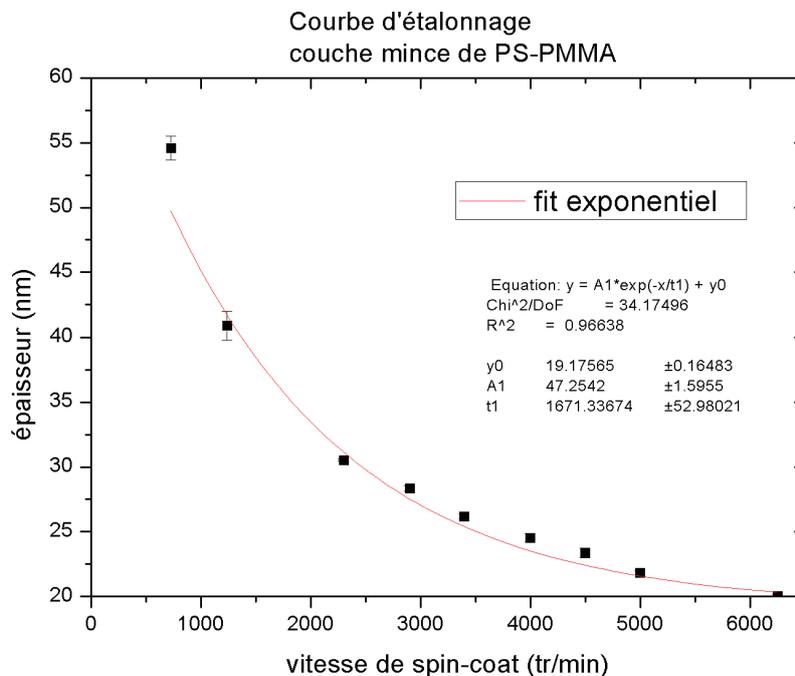


Figure 5.5 : Courbe d'étalonnage, donnant l'épaisseur d'une couche mince de PS-PMMA en fonction de la vitesse de spin-coating.

La température et le temps de recuit sont également des paramètres importants pour l'obtention d'une démixtion lamellaire en « fingerprints ». La température de recuit doit être supérieure à la température de transition vitreuse des blocs de PS et de PMMA, mais inférieure à la température de dégradation thermique des blocs de polymère, notamment du PMMA. En pratique, la démixtion se produit pour des températures comprises entre 140 °C et 210 °C. Dans toute cette gamme de températures, la démixtion est réalisée sans détruire les propriétés mécaniques du copolymère.

A l'intérieur de cette gamme de températures, les domaines formés sont d'autant plus allongés que la température est élevée, comme le montrent les exemples donnés sur la figure 5.6. Une température élevée favorise la mobilité des chaînes et permet ainsi de diminuer l'énergie interfaciale du système en permettant un réarrangement avec un ordre à longue échelle. C'est ce que nous privilégierons par la suite, avec des températures de recuit de 180 ou 200 °C.

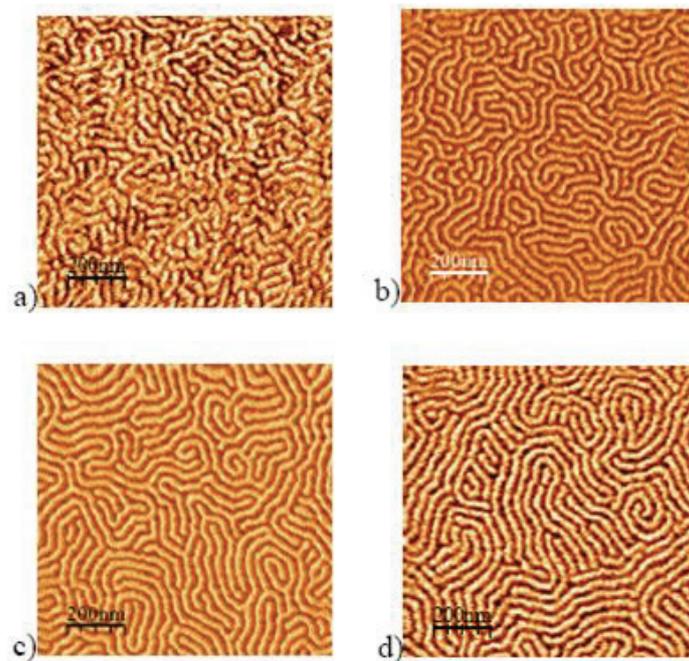


Figure 5.6 : Démixtion lamellaire d'un copolymère dibloc PS-PMMA en fonction de la température. Images AFM (laboratoire de Photochimie Générale, Mulhouse) (épaisseur du film : 25 nm). Les températures respectives sont de 150 °C (a), 160°C (b), 170°C (c), 190°C (d).

Le temps de recuit agit dans le même sens que la température. Plus le temps de recuit est long, meilleure sera l'organisation lamellaire des domaines. Les études menées montrent l'existence d'un temps limite de démixtion, en deçà duquel la démixtion lamellaire n'est pas totale. En revanche, au-delà de ce temps limite, il n'y a aucune conséquence à laisser le système recuire plus longtemps. Les images de la figure 5.7 montrent ainsi l'évolution de la

figure de démixture en fonction du temps, pour une température de recuit de 150 °C et une épaisseur de film de 27nm. Elles ont été obtenues par Ihab Dika, dans le cadre d'une collaboration au sein du Laboratoire de Photochimie Générale à l'Université de Haute Alsace, à Mulhouse.

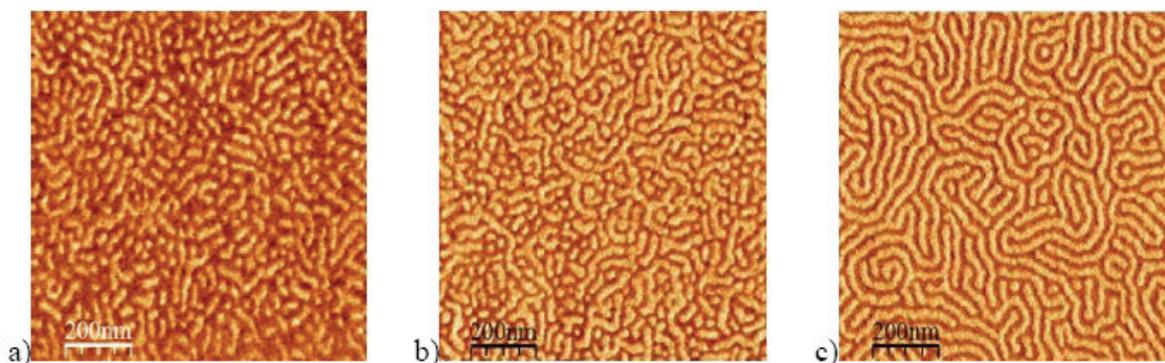


Figure 5.7 : Démixture lamellaire d'un copolymère dibloc PS-PMMA en fonction du temps de recuit. Images AFM (laboratoire de Photochimie Générale, Mulhouse) (échelle $1 \times 1 \mu\text{m}$). Les temps respectifs sont de 5 minutes (a), 10 minutes (b), 4,5h (c).

La valeur de ce temps limite de démixture dépend de la température de recuit. Une corrélation temps-température a pu être établie, par la même étude précitée, reproduite dans le tableau suivant :

Température	Temps limite de démixture
150 °C	4 heures
180 °C	1,5 heures
200 °C	50 minutes
210 °C	30 minutes

Tous ces paramètres sont sans effet sur la taille des nano-domaines, qui est une donnée thermodynamique de système et ne dépend que du copolymère étudié.

Les domaines lamellaires obtenus ont une dizaine de nanomètres de largeur seulement. Il peut être intéressant de vouloir augmenter la taille de ces domaines, notamment pour pouvoir plus facilement déposer des nanoparticules et voir une figure d'auto-assemblage sur les domaines. Nous avons pour cela étudié la micro-séparation de phase en surface d'un autre copolymère dibloc PS-PMMA, symétrique et où chaque bloc est plus large : le PS-PMMA 50/50 (110k-110k). La figure 5.8 montre la figure de démixture obtenue.

La taille des lamelles est certes augmentée (une quarantaine de nanomètres de largeur), mais cette solution n'est pas satisfaisante, dans la mesure où toute longueur de cohérence est complètement perdue. Il ne s'agit bien évidemment que d'une étude préliminaire. Des solutions existent permettant de voir une démixtion lamellaire en fingerprints avec des lamelles plus larges, en utilisant un autre copolymère dibloc, avec une longueur caractéristique L_S plus importante²²⁴. Mais nous avons finalement privilégié une autre voie pour observer le phénomène d'auto-organisation sur les lamelles, en déposant des nanoparticules plus petites, puis en changeant de technique d'observation, comme nous le verrons.

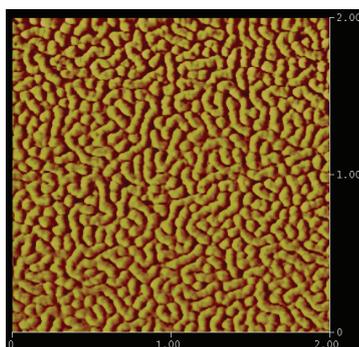


Figure 5.8 : démixtion d'un copolymère dibloc PS-PMMA 50-50 (110k-110k). Image AFM (échelle $2 \times 2 \mu\text{m}$)

Les domaines de PMMA peuvent être retirés sélectivement. Pour cela, on irradie la surface formée aux UV (2 min, sous flux d'argon pour éviter la présence d'oxygène à proximité de la surface. Cet oxygène se transformerait en ozone, qui détruit la surface de PS-PMMA). On casse ainsi les liaisons covalentes entre blocs de PS et de PMMA.

Puis, on plonge la surface dans une solution d'acide acétique pur (15 min), de façon à retirer sélectivement les domaines de PMMA. On obtient alors l'image au MEB donnée sur la figure 5.3. Le contraste fort indique clairement que l'on voit la surface de silicium et les domaines lamellaires de PS.

Avec cette technique, on pourrait former très simplement des masques pour la nanolithographie. Par ailleurs, ceci nous permet de nous assurer que la démixtion en surface se fait bien sous la forme de lamelles et non pas de cylindres parallèles au substrat (comme schématisé sur la figure 5.9), cette information n'étant pas directement accessible par l'AFM.

²²⁴ Kim S.O., Solak H.H., Stoykovich M.P., *Nature*, **424**, 411 (2003)

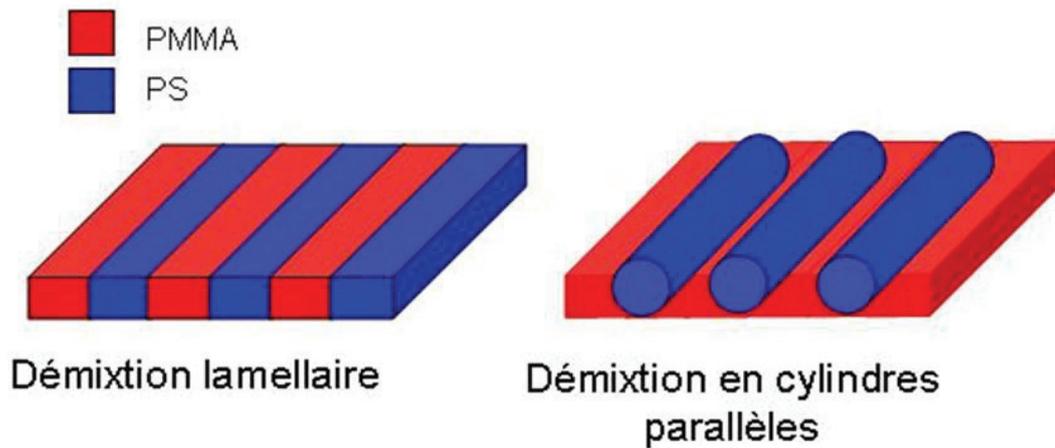


Figure 5.9 : Deux types de démixture du copolymère sur une surface, donnant des résultats identiques à l'AFM.

Si l'épaisseur du film est plus importante, supérieure à 40 nm, on peut former également des domaines cylindriques de PMMA à l'intérieur d'une matrice de PS. Les cylindres sont arrangés perpendiculairement à la surface, suivant un réseau hexagonal, comme le montre la figure 5.10 :

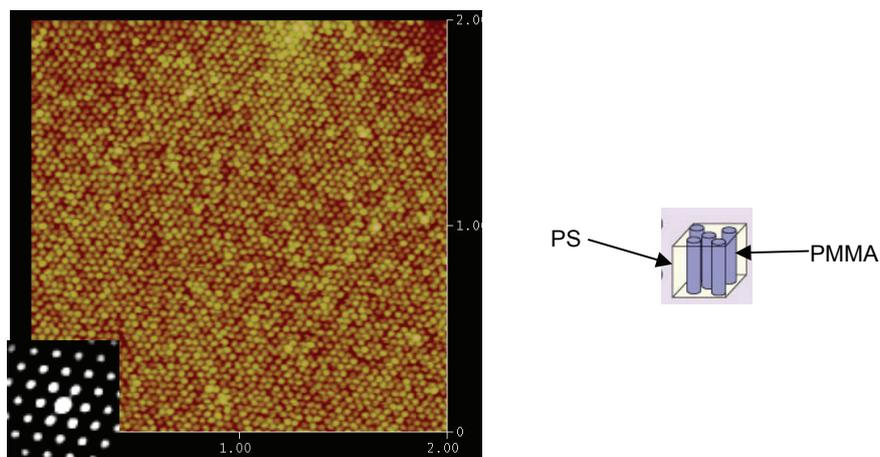


Figure 5.10 : Démixture cylindrique d'un copolymère dibloc PS-PMMA sur une surface de silicium. On représente en insert la transformée de Fourier de l'image obtenue. Images AFM (échelle $2 \times 2 \mu\text{m}$).

Il est possible là encore de retirer sélectivement les cylindres de PMMA, formant un autre masque pour la lithographie à l'échelle nanométrique.

5.2.2. Démixtion lamellaire orientée

La démixtion sur surface gravée doit permettre d'orienter les lamelles en « fingerprint » qui se forment sur une surface plane de silicium. Lors du recuit, le copolymère « coule » à l'intérieur des canaux formés par la gravure de la surface, où les lamelles s'orientent parallèlement aux canaux.

Les canaux doivent être réguliers, droits sur plusieurs millimètres, alors que la largeur de ces canaux ne doit pas dépasser 500 nm. Ce qui est difficilement réalisable par les moyens de la lithographie traditionnelle, optique ou électronique, et de telles surfaces ne sont pas réalisables avec les moyens de lithographie disponibles à l'IPCMS.

Les surfaces ont été obtenues selon une méthode originale, par interférométrie optique, en collaboration avec le Laboratoire de PhotoChimie Générale de l'Université de Haute Alsace à Mulhouse. La figure 5.11 montre les surfaces gravées fabriquées :

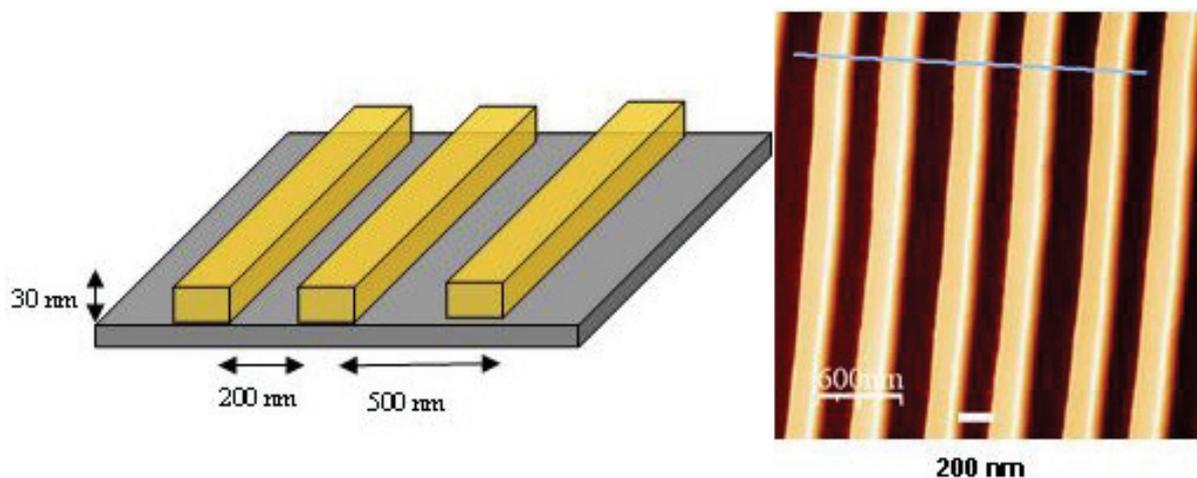


Figure 5.11 : Surfaces gravées fabriquées. *A gauche* : schéma de ces surfaces, constituées de murs d'or, de 30 nm de hauteur et 300 nm de largeur, avec une périodicité de 500 nm. *A droite* : image AFM des surfaces gravées.

On forme des nano-structures périodiques, inertes chimiquement, avec une largeur de tranchée contrôlable, par photolithographie interférométrique 193 nm, suivie d'un dépôt d'or et d'une étape de lift-off.

On dépose par spin-coating sur une surface de silicium (100) une couche de résine, de 160 nm. Le film est recuit après dépôt pour éliminer le solvant résiduel, à 120 °C pendant 2 minutes. L'échantillon est ensuite exposé à travers un montage interférométrique utilisant un laser 193 nm comme source d'irradiation. On irradie une surface de 3mm par 3mm, avec des tranchées périodiques de 500nm et une largeur de tranchées modifiable entre 140 et 450nm.

L'échantillon est recuit à 120 °C pendant 2 minutes, et puis l'on dépose une couche d'or par évaporation pour obtenir une structure chimiquement inerte. L'épaisseur de la couche d'or est également ajustable. On utilise enfin la cyclohexanone pour retirer la résine résiduelle par lift-off. La figure 5.12 montre également une image MEB d'une surface ainsi préparée.

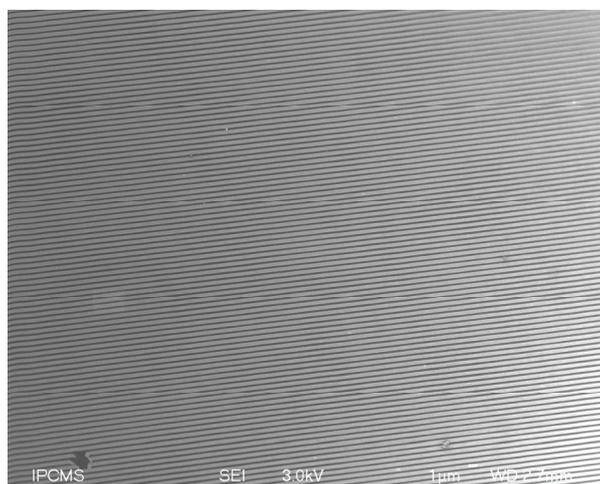


Figure 5.12 : Image sur plusieurs μm des surfaces gravées fabriquées. Image MEB.

Pour permettre une démixture lamellaire orientée, il faut à nouveau que l'épaisseur du film de copolymère soit correctement choisie. L'épaisseur ne doit pas être trop importante pour que le polymère reste confiné à l'intérieur des canaux, et celle-ci doit donc être inférieure aux 30 nm adéquats pour une démixture en « fingerprint » sur silicium plat.

Les images de la figure 5.13 ont été obtenues en déposant des films de différentes épaisseurs sur une surface gravée. Sur les surfaces étudiées, la démixture lamellaire orientée est obtenue pour une épaisseur de film comprise entre 23 et 25 nm, très précisément. Au-delà, on forme une démixture cylindrique en cylindres perpendiculaires au substrat. On voit assez clairement sur l'image e de la figure 5.11 que si l'épaisseur est trop importante, la micro séparation de phase est à mi-chemin entre une démixture lamellaire et une démixture cylindrique.

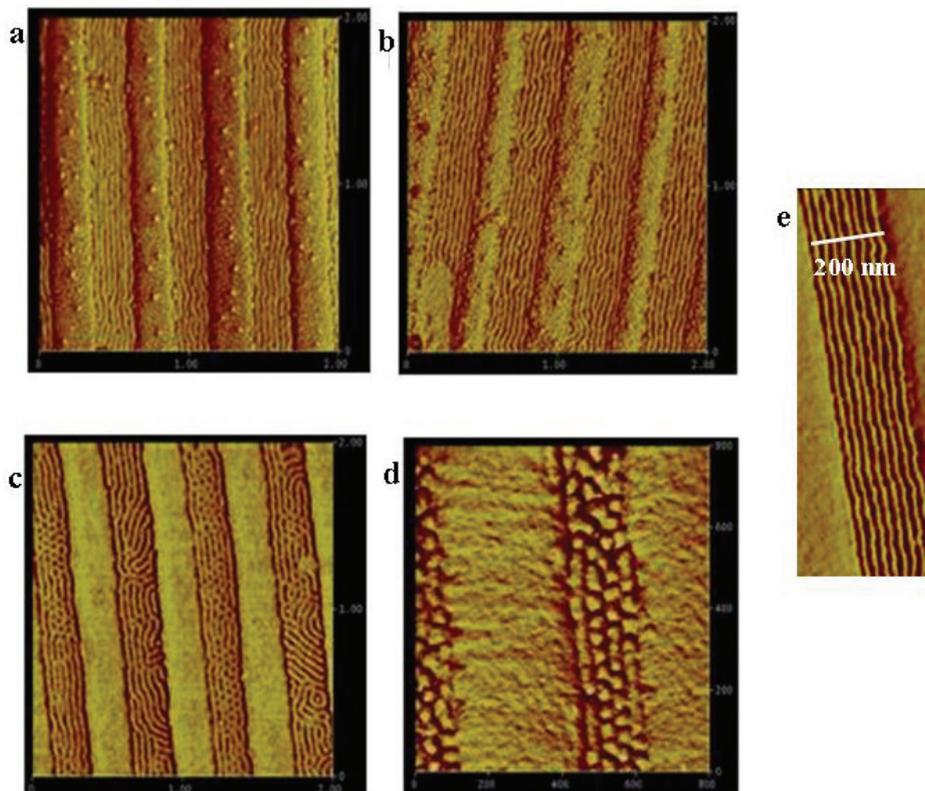


Figure 5.13 : Démixtion lamellaire orientée de copolymère dibloc PS-PMMA sur une surface gravée. Images AFM (échelle $2 \times 2 \mu\text{m}$). a. Epaisseur de la couche mince : 23 nm. b. Epaisseur de la couche mince : 25 nm. c. Image agrandie d'une tranchée. d. Epaisseur de la couche mince : 26 nm. e. Epaisseur de la couche mince : 28 nm

Un autre paramètre crucial pour l'obtention de lamelles droites de polystyrène est la largeur des canaux. La figure 5.14 montre un dépôt de copolymère sur une surface avec des canaux plus larges (500 nm). La figure de démixtion obtenue est toujours une démixtion lamellaire, mais non orientée. Elle ne s'oriente dans la direction parallèle aux canaux qu'à proximité immédiate des bords des canaux.

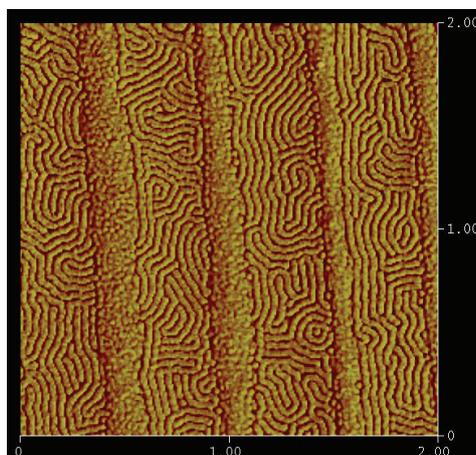


Figure 5.14 : Démixtion lamellaire orientée de PS-PMMA à l'intérieur de canaux de 500 nm de largeur. Image AFM (échelle $2 \times 2 \mu\text{m}$). Epaisseur de la couche mince : 24 nm

L'orientation des lamelles lors de la démixtion sur surface gravée est liée à un effet de confinement. Sundrani *et al.*²²⁵ ont proposé un mécanisme d'alignement des lamelles, basé sur la mobilité du fondu de polymère au dessus de T_g couplé à des effets capillaires. Les murs des canaux ne sont pas complètement mouillés par le polymère lors du spin-coating, si bien que, lorsque la mobilité du copolymère le permet, le système peut abaisser son énergie de surface si le copolymère dibloc mouille en suivant la direction des canaux. Cet effet d'alignement se propage ensuite à l'ensemble des lamelles.

La question qui se pose alors est de savoir si la surface joue un rôle dans le processus d'alignement, ou en d'autres termes si cette dernière doit être parfaitement lisse pour orienter la démixtion lamellaire. Pour y répondre, nous avons déposé le copolymère dibloc sur une surface gravée avec une pâte diamantée de $0.25\mu\text{m}$. Cette pâte diamantée grave sur une surface de silicium des canaux, larges de 300 nm, mais d'espacements très irréguliers et avec une forte rugosité de bord. La figure 5.15 montre le résultat obtenu. On y distingue un effet d'alignement des lamelles lié à la présence des canaux sur la surface, malgré le fait que ceux-ci soit très irréguliers.

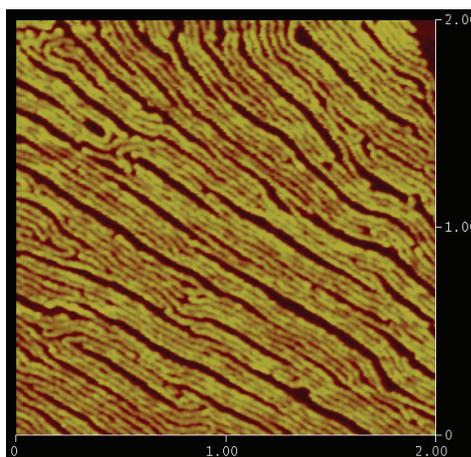


Figure 5.15 : Démixtion lamellaire de PS-PMMA sur une surface de silicium gravée par pâte diamantée. On note l'effet d'orientation des lamelles dans la direction des gravures.

Deux paramètres sont extrêmement importants lors du processus d'orientation des lamelles, les mêmes que pour l'alignement des domaines lamellaires lors d'une démixtion sur surface non gravée : le temps de recuit, et la température de recuit. Les images de la figure 5.16 ont ainsi été obtenues avec une température de recuit de 150°C , et pour des durées variables.

²²⁵ Sundrani, D., Sibener J., *Macromolecules*, **35**, 8531 (2002)

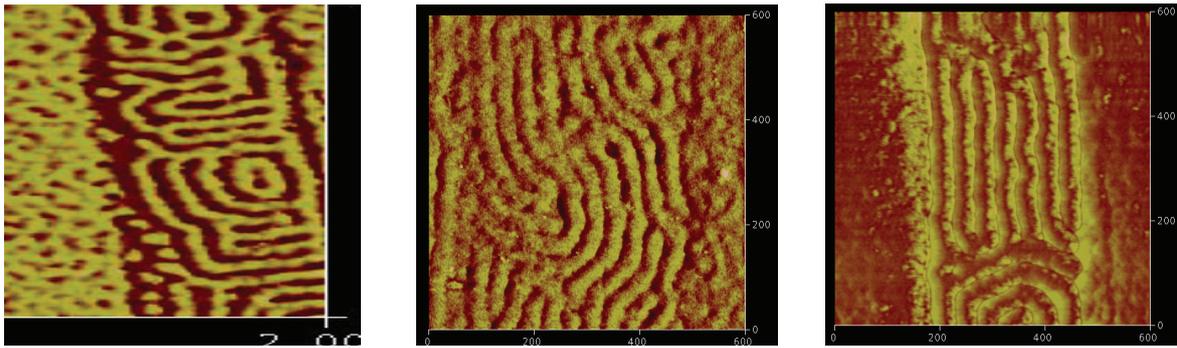


Figure 5.16 : Démixtion lamellaire orientée d'un copolymère dibloc PS-PMMA en fonction du temps de recuit. Images AFM (échelle 500×500 nm). Les temps respectifs sont de 12h (à gauche), 20h (au centre), et 24h (à droite).

La largeur et la hauteur des tranchées sont également des paramètres importants pour l'orientation de la démixtion lamellaire du PS-PMMA. Nous n'avons pu les faire varier, ne disposant que de surfaces déjà préparées. En revanche, cette étude a été faite en collaboration avec le Laboratoire de Photochimie Générale à Mulhouse, et nous nous permettons de reproduire ici leurs résultats.

La figure 5.17 compare les figures de démixtion obtenues pour des hauteurs de tranchées de 10, 20 et 30 nm, pour un film de copolymère d'épaisseur 25nm recuit 1h à 200°C. Si la démixtion en lamelles droites a été obtenue dans les 3 cas, on constate que plus la hauteur des marches est importante, plus l'alignement est régulier. L'alignement optimal est obtenu si la hauteur des marches est supérieure à l'épaisseur nominale du film, pour éviter que le film de polymère ne déborde d'une tranchée sur l'autre.

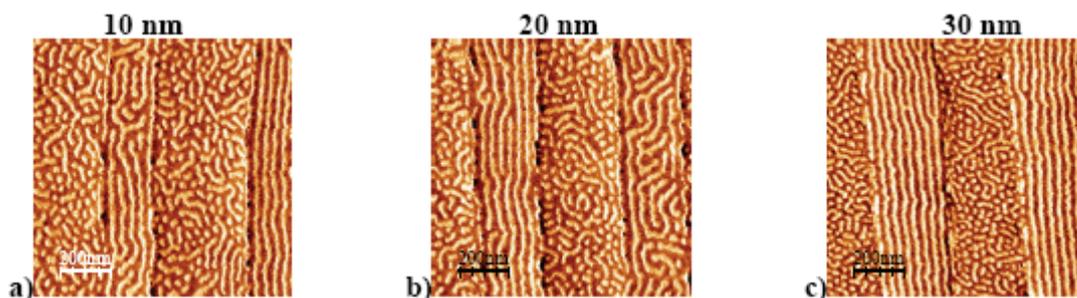


Figure 5.17 : Démixtion lamellaire orientée d'un copolymère dibloc PS-PMMA en fonction de la hauteur des tranchées. Images AFM (laboratoire de PhotoChimie Générale, Mulhouse) (échelle 1×1 μ m). Les hauteurs respectives sont de 10 nm (a), 20 nm (b), 30 nm (c).

De même, si l'on fait varier la largeur des tranchées, entre 140 et 300 nm, on obtient les figures de démixtion de la figure 5.18. Le film de copolymère, est recuit 1h à 200°C.

Le nombre de domaines lamellaires par tranchées est lié à la largeur de ces derniers, par une relation linéaire, ce qui démontre une nouvelle fois que la taille des nano-domaines est

indépendante du confinement. Comme nous l'avons déjà souligné, si la largeur des tranchées devient trop importante, on perd cet effet de confinement, et donc l'orientation des lamelles. A partir de là, il serait intéressant de déterminer la largeur maximum, et donc le nombre maximum de motifs accessibles par tranchées, ou d'envisager d'autres copolymères présentant des tailles de domaines supérieures.

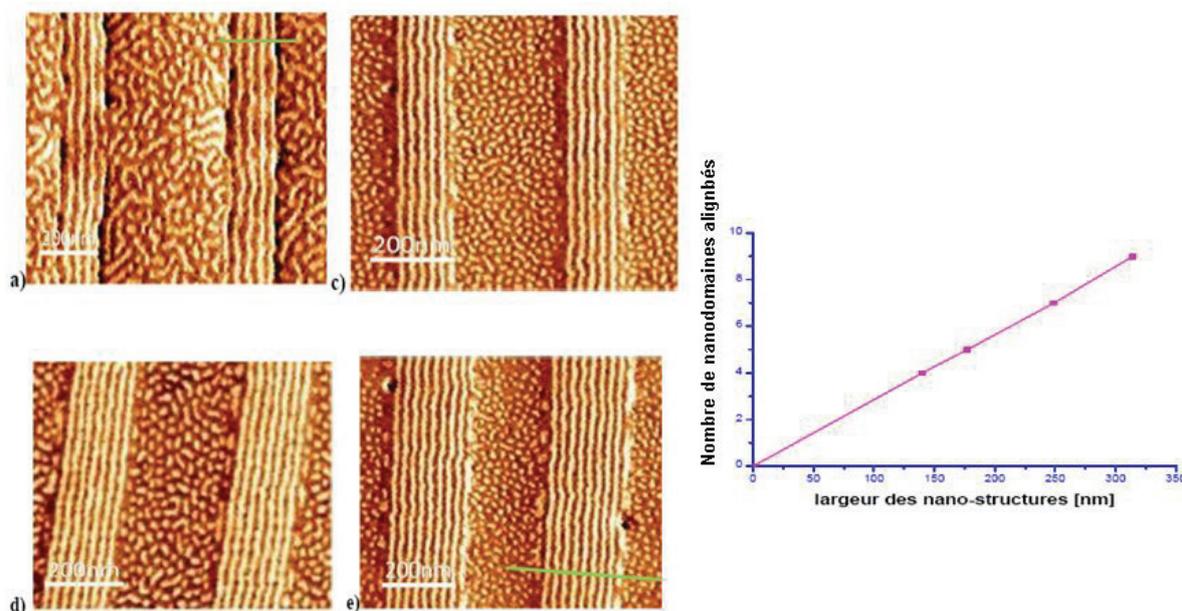


Figure 5.18 : Démixion lamellaire orientée d'un copolymère dibloc PS-PMMA en fonction de la largeur des tranchées.. Images AFM (laboratoire de PhotoChimie Générale, Mulhouse) (échelle $2 \times 2 \mu\text{m}$). Les largeurs respectives sont de 140 nm (a), 177 nm(c), 249 nm (d), 314 nm (e). A droite : courbe indiquant le nombre de domaines de PS alignés en fonction de la taille des canaux. On constate la relation linéaire.

5.3. Nanoparticules sur les domaines de PS

5.3.1. Dépôt de nanoparticules

Le dépôt s'effectue à partir de nanoparticules en solution. Le solvant doit être à la fois un bon solvant pour les particules –donc un solvant apolaire-, mais également un solvant qui ne modifie pas l'organisation du copolymère en surface – donc un mauvais solvant, aussi bien pour le polystyrène que pour le polyméthylmétacrylate. En pratique, nous avons utilisé le cyclohexane.

Plusieurs méthodes ont été essayées, pour déposer des nanoparticules sur les surfaces structurées par le copolymère PS-PMMA, avec plus ou moins de succès. Elles sont schématisées sur la figure 5.19.

- Dépôt par évaporation de solvant : La surface est plongée dans une solution diluée de nanoparticules dans le cyclohexane. On laisse évaporer le solvant, et les nanoparticules se déposent en surface.
- Dépôt par dip-coating : une surface de copolymère est plongée dans une solution diluée de nanoparticules dans le cyclohexane. On remonte la surface, progressivement, lentement, de façon à retenir les nanoparticules qui se sont déposées à la surface.
- Dépôt par trempage : une surface de copolymère est plongée dans une solution très concentrée de nanoparticules dans le cyclohexane. Il est possible de faire varier la concentration en nanoparticules, le temps d'immersion, la température. En ressortant la surface, un lavage rapide est nécessaire de façon à retirer les particules non adsorbées ou les particules qui ne sont pas en contact direct avec le copolymère.

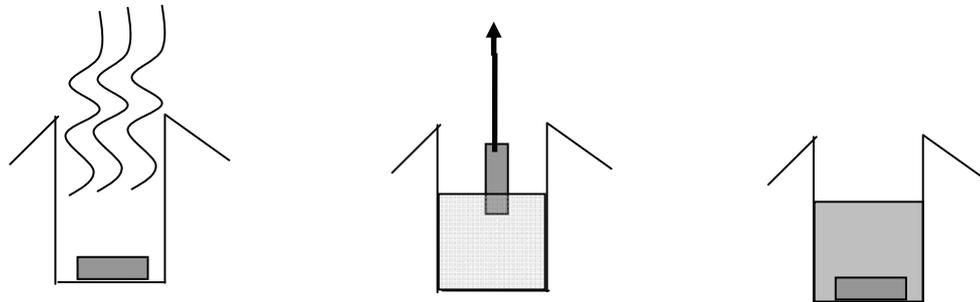


Figure 5.19 : Schéma des différentes techniques de dépôt : par évaporation de solvant (à gauche), par dip-coating (au centre), par trempage (à droite)

Seule la méthode de dépôt par trempage a réellement été efficace. Dans les autres cas, la densité de particules déposées en surface était soit trop faible dans le cas d'un dépôt par évaporation du solvant (ou alors sans organisation), soit trop importante et sans organisation du dépôt dans le cas d'un dépôt par dip-coating. Parallèlement à cela, nous avons montré empiriquement que la densité de particules déposées, et l'organisation en surface étaient meilleures pour les conditions suivantes, dans le cas d'un dépôt par trempage :

- ✓ La concentration en nanoparticules doit être la plus importante possible. Si la solution est trop diluée ($C < 7 \text{ mg/ mL}$), il n'y a quasiment aucune particule déposée.
- ✓ Un chauffage léger, à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, pendant le dépôt, augmente la mobilité des nanoparticules et améliore ainsi la sélectivité du dépôt.
- ✓ 15 minutes de temps de dépôt sont suffisantes pour que les particules se déposent sélectivement.
- ✓ Il est très important de recommencer plusieurs fois le dépôt, entrecoupés à chaque fois d'un lavage rapide au cyclohexane (nous l'avons repris 5 fois).
- ✓ Si l'on laisse la surface trop longtemps dans la solution de nanoparticules, en chauffant, les particules se déposent bien, mais la structuration du copolymère se détériore par endroits.

Il est important de noter qu'il n'y a pas de conditions expérimentales critiques, ni optimales. Il y a juste des conditions de dépôt qui permettent un dépôt dense, sélectif et organisé, et d'autres où les particules n'ont pas l'opportunité de se déposer efficacement. Au-delà des conditions nécessaires requises, on peut augmenter les concentrations, temps, températures lors du dépôt par trempage sans altérer la qualité de ce dernier.

En fonction des circonstances, nous avons choisi les conditions de dépôt suivantes :

- 15 min, en chauffant à $60 \text{ }^\circ\text{C}$: méthode de dépôt dite « simple »
- 45 min, à l'ambiante, répété à 5 reprises : méthode de dépôt dite « répétée »
- 45 min, en chauffant à 60°C , répété à 5 reprises : méthode de dépôt dite « soutenue ».

5.3.2. Dépôt de nanoparticules sur une démixture en fingerprints

Les images données dans la figure 5.20 ont été obtenues, en déposant, par une méthode dite « simple » des nanoparticules d'or et de ferrite, d'une taille supérieure à 5 nm. On voit que les nanoparticules s'adsorbent sélectivement sur les domaines de PS, reformant ainsi au microscope électronique –sensible à la densité électronique, donc incapable de distinguer nettement le PS du PMMA- l'image de la démixture lamellaire du copolymère.

Les nanoparticules se déposent le long des lamelles de polystyrène, mais étant donné la faible largeur des lamelles, il n'y a aucune organisation visible sur les lamelles. Par ailleurs, si l'adsorption est très sélective, la densité de particules déposée n'est pas encore parfaite. La raison en est que la concentration en nanoparticules lors du dépôt n'est pas suffisante. Le compromis à trouver entre sélectivité et densité du dépôt est extrêmement fragile, mais, le résultat final est parfaitement reproductible en fonction des conditions de dépôt.

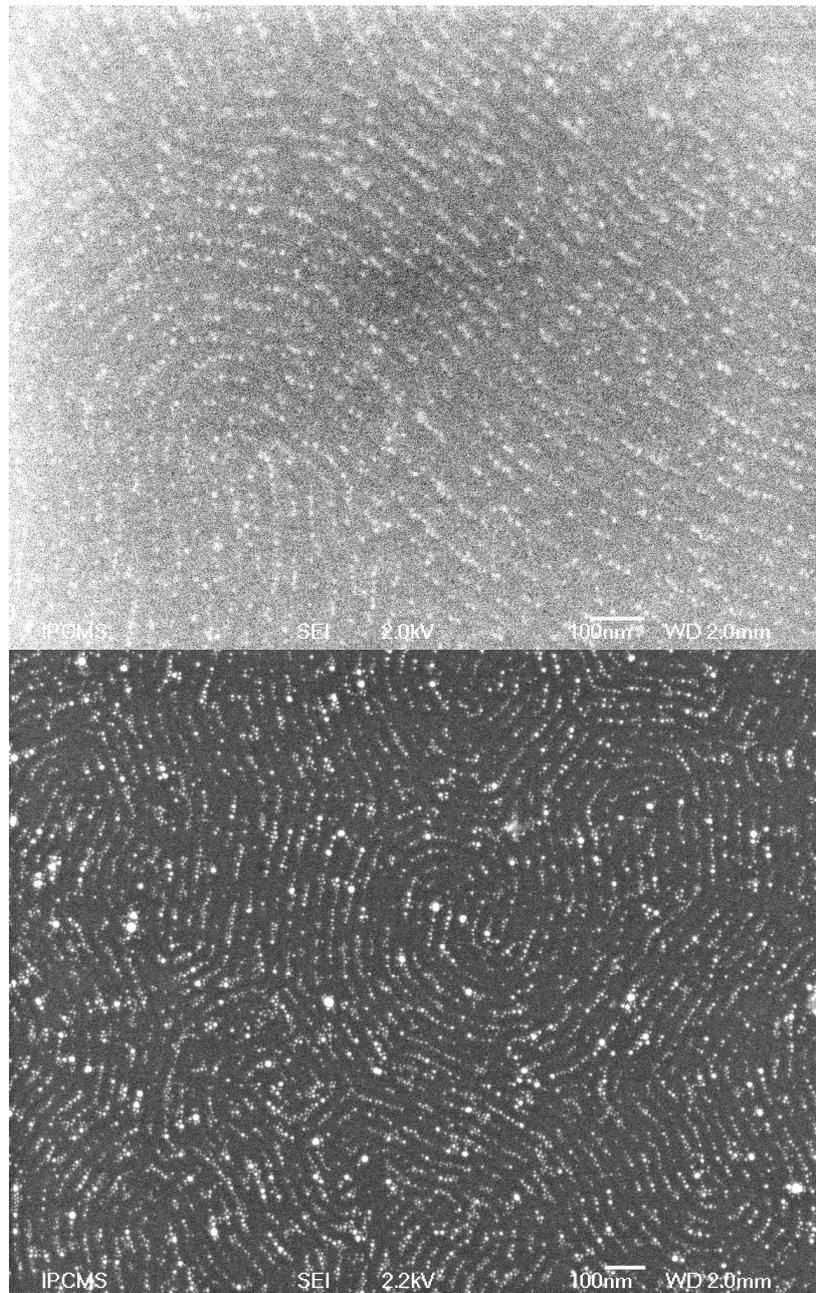
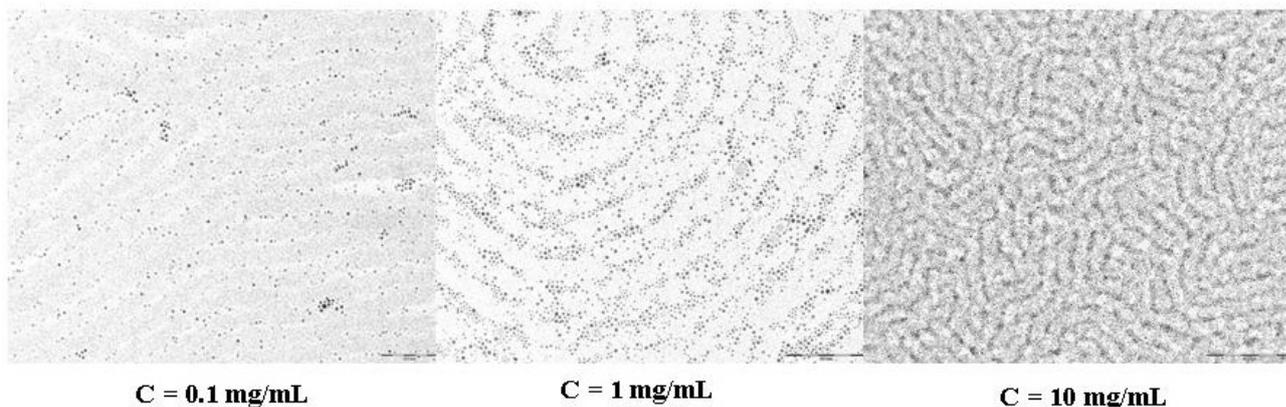


Figure 5.20 : Nanoparticules magnétiques sur un copolymère dibloc PS-PMMA en démixtion lamellaire. En haut : nanoparticules de ferrite (taille 6 nm). En bas : nanoparticules d'or (taille 7 nm)

On donne sur la figure 5.21 des images obtenues pour plusieurs valeurs de la concentration en nanoparticules de la solution lors du dépôt. Si la solution de départ est peu concentrée, on peut avoir en fonction des substrats soit un dépôt sélectif, très localisé, soit un dépôt très peu dense réparti sur les domaines de PS. Dans tous les cas, la sélectivité de la surface est supérieure à 99%, c'est-à-dire qu'il y a moins d'1% seulement des nanoparticules déposées sur les domaines de PMMA. Il n'y a pas de zones d'agrégation des nanoparticules entre elles.

Pour des solutions plus concentrées, les nanoparticules sont certes plus denses sur les domaines de PS, mais l'on commence à retrouver des particules sur les domaines de PMMA. Pour des solutions encore plus concentrées, la sélectivité du dépôt diminue très fortement alors que le nombre d'agrégats augmente.

Nanoparticules d'or, 2 nm, images TEM :



Nanoparticules de ferrite, 4 nm, images MEB :

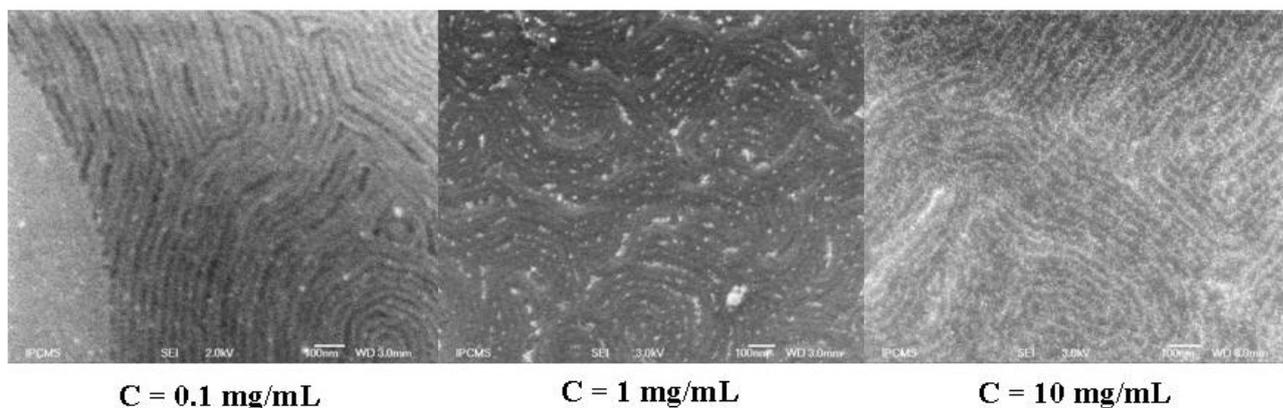


Figure 5.21 : Dépôt de nanoparticules sur une surface de PS-PMMA en demixtion lamellaire, à différentes concentrations. (les échelles ne sont pas identiques à toutes les concentrations).

Les nanoparticules dans le cyclohexane flocculent lentement et précipitent sur la surface immergée dans la solution de nanoparticules. Si l'on augmente la concentration en

nanoparticules de la solution, on augmente également le taux d'agrégation de ces nanoparticules. Or, des agrégats de nanoparticules sont bien moins sensibles à la nature de la surface, et se déposent quasi uniformément sans tenir compte du substrat. En augmentant la concentration en nanoparticules, on diminue paradoxalement la quantité de nanoparticules isolées mises en jeu lors de ce procédé d'organisation de surface.

Il faut noter par ailleurs que le taux de formation d'agrégats est également dépendant de la taille des nanoparticules²²⁶. Ces deux effets permettent d'expliquer pourquoi la sélectivité de la surface décroît si l'on augmente la taille des nanoparticules ou leur concentration.

Ainsi, augmenter la concentration en nanoparticules de la solution lors du dépôt améliore la densité, mais diminue la sélectivité de la surface. Les conditions parfaites n'existent pas...

Une hypothèse raisonnable pouvant expliquer le dépôt sélectif et organisé de nanoparticules sur les domaines de PS tient dans la présence des ligands de type alkyle, qui interagit plus favorablement avec le PS apolaire qu'avec le PMMA légèrement polaire. Si l'on suppose que le groupement dodécyle présent à la surface des nanoparticules peut être assimilé à une chaîne de type polyéthylène (PE), on peut alors comparer la tension de surface à une interface PE/PS et PE/PMMA.

Les valeurs de référence²²⁷ montrent une différence significative. La tension de surface vaut $8.3 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ pour l'interface PE/PS contre $1.18 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ pour une interface PE/PMMA.

Si l'on suppose maintenant une aire de contact de 5 nm^2 par nanoparticule, la différence de tension de surface se traduit par une différence d'énergie par particule de :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{PE/PMMA} - E_{PE/PS} = (\gamma_{PE/PMMA} - \gamma_{PE/PS})S \\ &= (1.18 \times 10^{-2} - 8.3 \times 10^{-3}) \times 5 \times 10^{-18} = 1.75 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &\gg k_B T \end{aligned}$$

si T est une température proche de l'ambiante.

La différence d'énergie par particule est de fait très supérieure à kT, ce qui signifie que l'agitation thermique ne suffit pas à désorganiser le dépôt. Les domaines de PS sont clairement favorisés par rapport aux autres. La surface est parfaitement sélective, et la proportion d'atomes sur les domaines de PS est en théorie infime.

En réalité, notre calcul ne tient pas compte des interactions entre particules. Si la concentration de nanoparticules en surface augmente, les interactions de contact de type Van

²²⁶ Ohara P.C., Leff D.V., Heath J.R., Gelbart W.M., *Phys. Rev. Lett.*, 3466 (1995)

²²⁷ Brandrup J., Immergut E. H., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York, 1989

der Waals augmentent également, ce qui rend l'adsorption sur les domaines de PS moins favorable. Les images de TEM avec une concentration trop élevée montrent bien qu'il y a eu également dépôt sur les domaines de PMMA, même si la densité de nanoparticules y est malgré tout très largement inférieure.

Il faut aussi noter que nous avons considéré la tension de surface entre un domaine macroscopique de PE et un de PS ou de PMMA. Il ne peut s'agir que d'une approximation, dans la mesure où l'on a en réalité un système microscopique avec une nanoparticule, entourée uniquement de quelques centaines ou milliers de ligands de type alkyle qui s'adsorbent sur une surface. Il n'y a pas deux blocs macroscopiques qui interagissent.

Il ressort de ces calculs qu'il est possible malgré tout d'optimiser la sélectivité et la densité du dépôt, par le choix d'un système plus adéquat. La différence de tension de surface entre l'interface PE/PS et PE/PMMA n'est que de $3.5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$. Améliorer la différence de tension de surface entre les interfaces aura indubitablement comme conséquence d'augmenter la sélectivité de la surface.

Deux points sont envisageables pour augmenter la différence de tension de surface : soit modifier le copolymère dibloc, soit modifier le ligand périphérique.

Malgré tout nous avons choisi de poursuivre dans cette voie là, sans chercher à optimiser ces paramètres. Même s'il paraît évident qu'à terme il faudra trouver un autre système plus adapté, ce dernier présente de nombreux avantages, pour l'étude de la faisabilité d'un tel dépôt :

- Le copolymère dibloc PS/PMMA est très bien connu, sa géométrie de micro séparation de phase est bien définie. Il est l'un des rares à présenter une démixtion lamellaire en surface si bien maîtrisable. Pour l'instant, peu d'études ont été publiées concernant la démixtion lamellaire orientée en surface d'autres copolymères dibloc²²⁸.
- Le ligand de type dodécane-thiol est très couramment utilisé pour la synthèse de nanoparticules magnétiques. En général, toute synthèse part de l'utilisation de ce ligand, avant de faire si besoin une réaction d'échange de ligands. Par ailleurs, si l'on veut obtenir des nanoparticules de petite taille, il est important que le ligand périphérique permette une courbure suffisamment importante.

²²⁸ Pour le copolymère PS-P2VP, voir Chai J., Wang D., Fan X., *Nature Nanotechnology*, **2**, 500 (2007)

Comme nous le verrons, nous avons à un moment procédé à un échange de ligands, dans le but de former un réseau auto-organisé plus compact, sans que cela ne modifie considérablement les propriétés d'adsorption sélective.

Un autre problème lié à l'utilisation du copolymère PS/PMMA tient dans la largeur de l'interface entre les deux blocs. Lorsque deux polymères sont mis en contact, l'interface résultante est en règle générale diffuse. En effet, les polymères vont s'interpénétrer et on va observer un gradient de concentration de part et d'autre de l'interface. Cette profondeur d'interpénétration est un paramètre important de l'interface. La résolution des images dépend fortement de la définition du bord de chaque domaine, lequel bord dépend de la largeur de l'interface entre les deux blocs²²⁹. Pour le PS/PMMA, la largeur de l'interface est de 5 nm²³⁰ alors qu'elle n'est que d'1-1,5 nm pour la plupart des autres copolymères²³¹.

En poursuivant avec l'étude de ce système, nous nous sommes malgré tout intéressés aux conditions expérimentales permettant d'obtenir le dépôt de nanoparticules le plus efficace possible, c'est-à-dire à la fois dense et sélectif.

5.3.3. *Comparaison des différentes méthodes de dépôt.*

Nous allons sur les figures 5.22 à 5.24 montrer plusieurs images, obtenues en microscopie TEM ou MEB en étudiant le dépôt de nanoparticules d'or, de 2 nm de diamètre, de chaque méthode de dépôt.

²²⁹ Schnell, R. ; Stamm, M. ; Creton C. *Macromolecules*, **31**, 2284 (1998)

²³⁰ Russell T., Hjelm R. P., Seeger P. A., *Macromolecules*, 890 (1990)

²³¹ Helfand E., Sapse A. M., *J. Chem. Phys.*, **62**, 1327 (1975)

Dépôt « simple » :

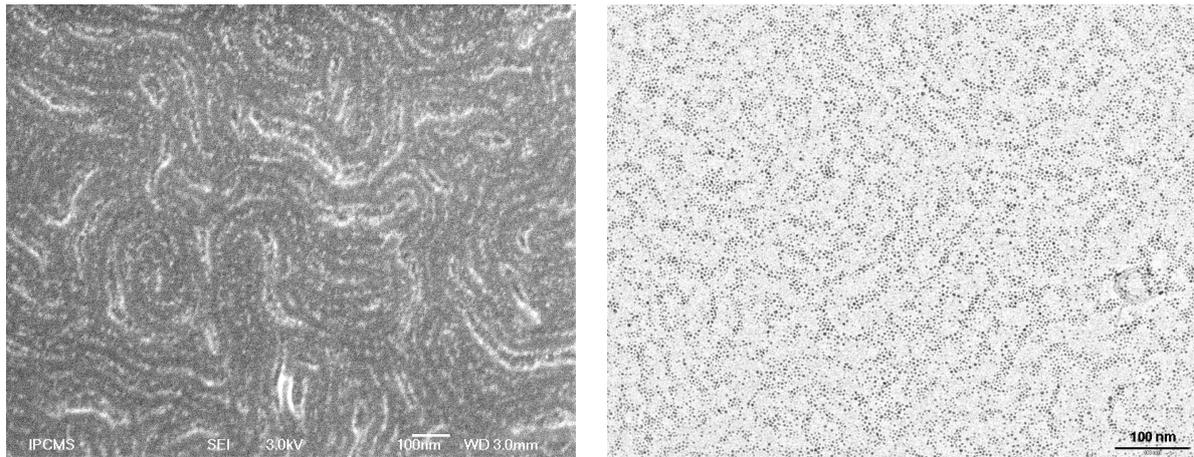


Figure 5.22 : Dépôt « simple » de nanoparticules d'or (taille 2 nm) sur un copolymère dibloc PS-PMMA. A gauche : image MEB. A droite : image TEM.

Dépôt « répété » :

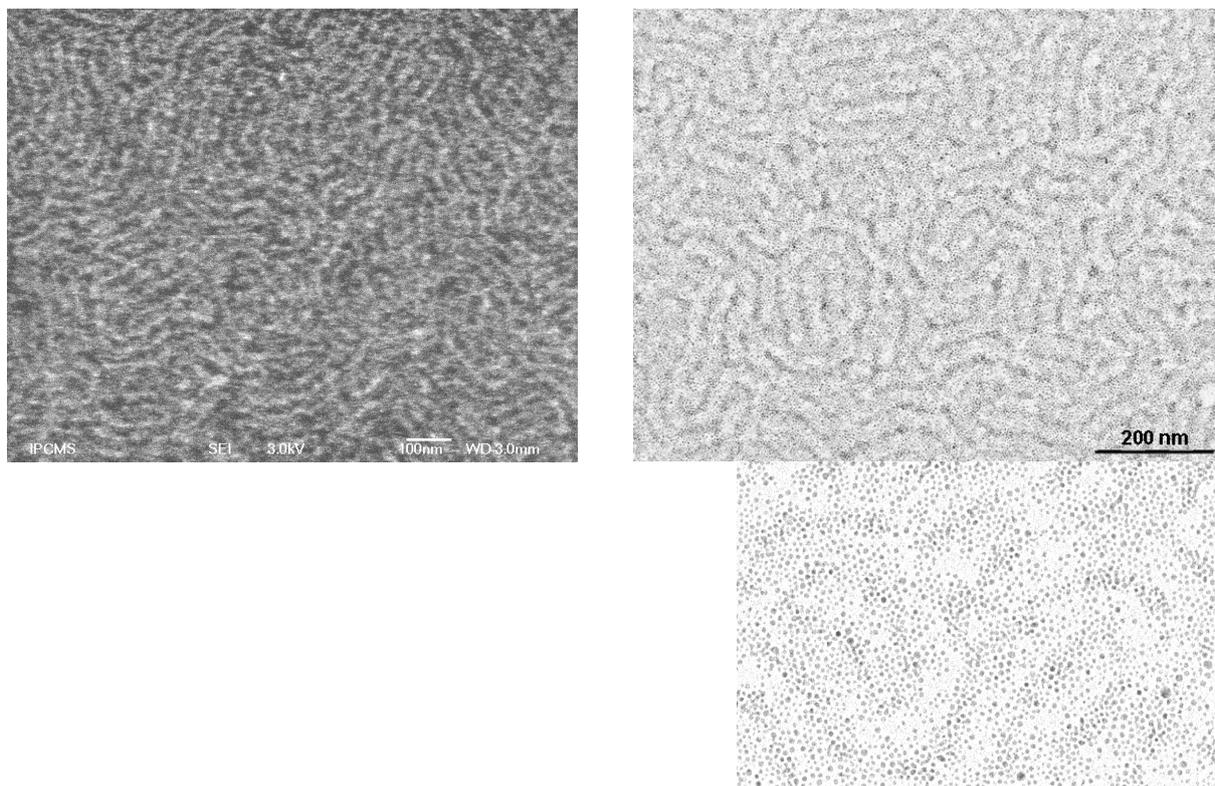


Figure 5.23 : Dépôt « répété » de nanoparticules d'or (taille 2 nm) sur un copolymère dibloc PS-PMMA. A gauche : image MEB. A droite : image TEM. (en insert en bas) : zoom sur une partie de l'image TEM)

Dépôt « soutenu »

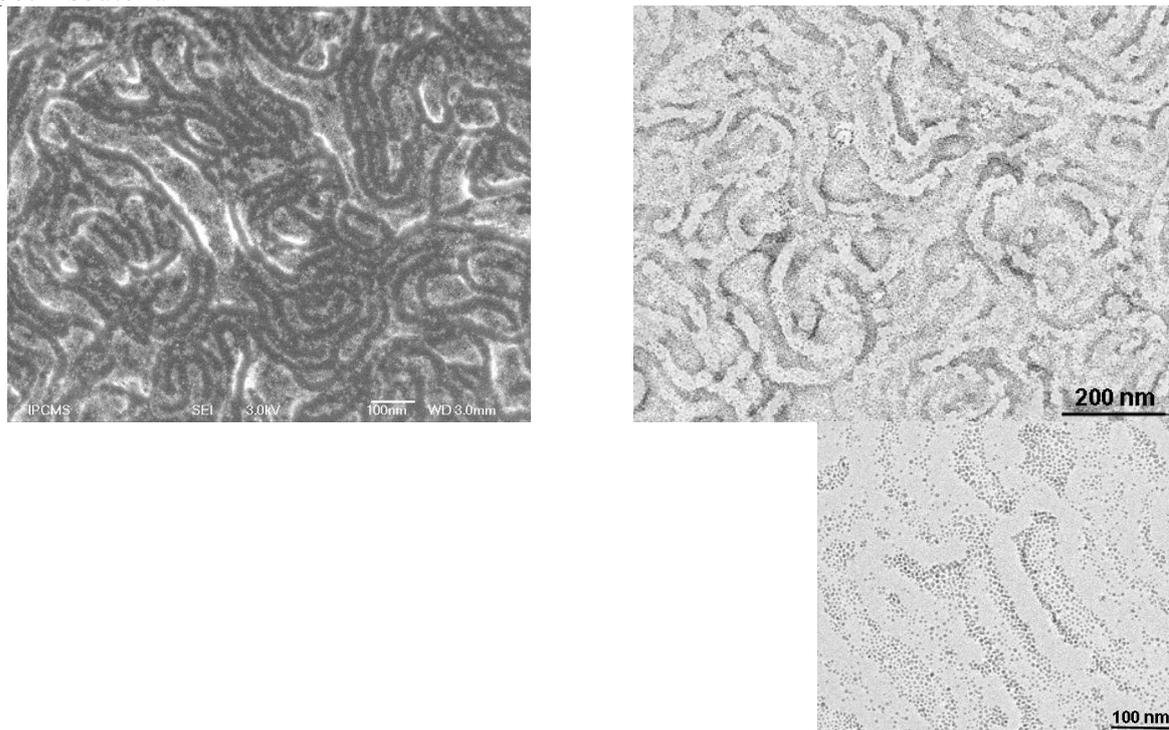


Figure 5.24 : Dépôt «soutenu » de nanoparticules d'or (taille 2 nm) sur un copolymère dibloc PS-PMMA. A gauche : image MEB. A droite : image TEM. (en insert en bas) : zoom sur une partie de l'image TEM)

On constate que :

- Dans le cas d'un dépôt « répété », donc à température ambiante, le dépôt ne perturbe pas la structure de la démixtion du PS-PMMA. En revanche, la surface n'est pas réellement sélective. En effet, si la densité de particules est plus importante sur les domaines de PS, il est clair qu'il y en a également sur les domaines de PS-PMMA
- Dans le cas d'un dépôt « soutenu », donc en chauffant longuement, la surface devient très sélective aux nanoparticules, que l'on retrouve sur les domaines de PS, et pas ailleurs. En revanche, ces mêmes domaines n'ont plus la même structure, ils se gonflent du fait vraisemblablement de la présence de solvant, à chaud, pendant 4h. La géométrie n'est plus conservée, ce qui pose bien évidemment problème pour organiser un dépôt.
- Dans le cas d'un dépôt « simple », le copolymère ne gonfle pas, mais le dépôt s'il est sélectif n'est pas suffisamment dense sur les domaines de PS. C'est le cas sur les images de la figure 5.22, où l'on voit bien que les nanoparticules se déposent principalement sur les domaines de PS (comme les calculs le montrent), mais que les domaines de PS ne sont pas totalement couverts.

Il apparaît clairement que sans chauffage, la surface n'est pas assez sélective. Deux raisons pourraient expliquer cela, que l'on schématise sur la figure 5.25. Soit, un manque de mobilité des nanoparticules en surface, qui aurait pour conséquence que les nanoparticules qui se retrouvent par trempage sur les domaines de PMMA - bien que cette situation ne soit pas favorable – n'ont pas la mobilité suffisante pour migrer vers les domaines de PS. Le fait de chauffer augmente leur mobilité par agitation thermique, rendant la surface plus sélective.

Une autre hypothèse tient dans les liaisons entre nanoparticules qui sont liées par des interactions faibles de type Van der Waals. Ces interactions pourraient suffire à expliquer la présence de nanoparticules sur les domaines de PMMA, à proximité immédiate des domaines de PS. D'autant que ces nanoparticules ont une tendance à l'auto-organisation spontanée, pour former des réseaux malgré la présence d'une surface plus ou moins favorable à leur dépôt. Là aussi le chauffage permet de briser cette liaison, et rend de ce fait la surface bien plus sélective.

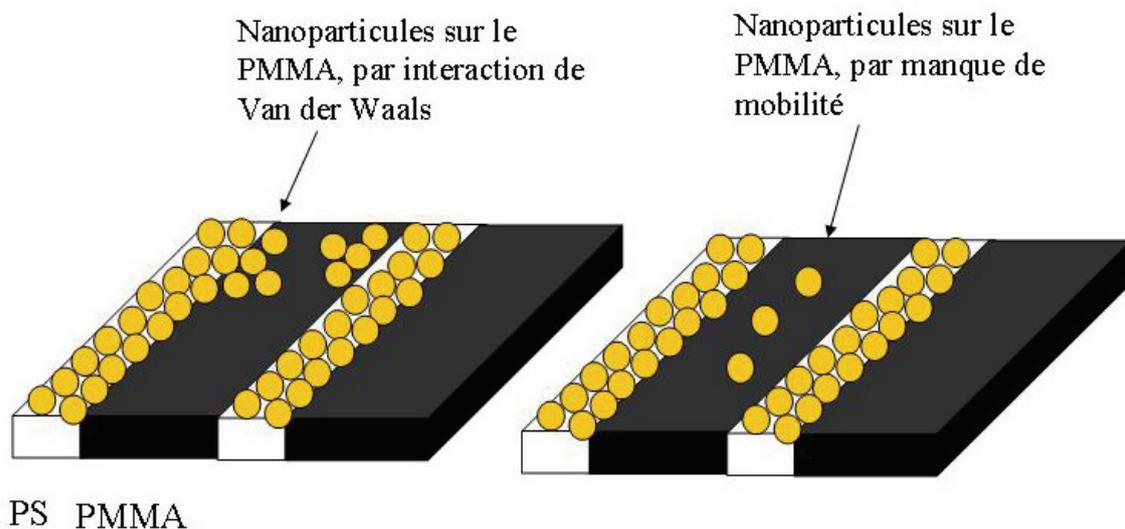


Figure 5.25 : Nanoparticules hydrophobes sur des domaines lamellaires de PS d'un copolymère dibloc PS-PMMA. Ces particules sont reliées entre elles par des interactions de type Van der Waals.

En tout état de cause, le fait de chauffer pendant un dépôt par trempage n'est pas une solution satisfaisante. On s'oriente donc vers deux autres directions pour contrer ces problèmes. Si l'absence de sélectivité n'est due qu'à un manque de mobilité des nanoparticules en surface, un lavage prononcé en fin de dépôt pourrait suffire à enlever les nanoparticules qui ne sont pas adsorbées sur les domaines de PS. La deuxième solution pour contrer le problème du gonflement des domaines de PS pourrait être de limiter le chauffage durant le dépôt à quelques minutes seulement.

Les images données sur les figures 5.26 donnent les résultats des derniers essais pour trouver la méthode de dépôt la plus efficace possible.

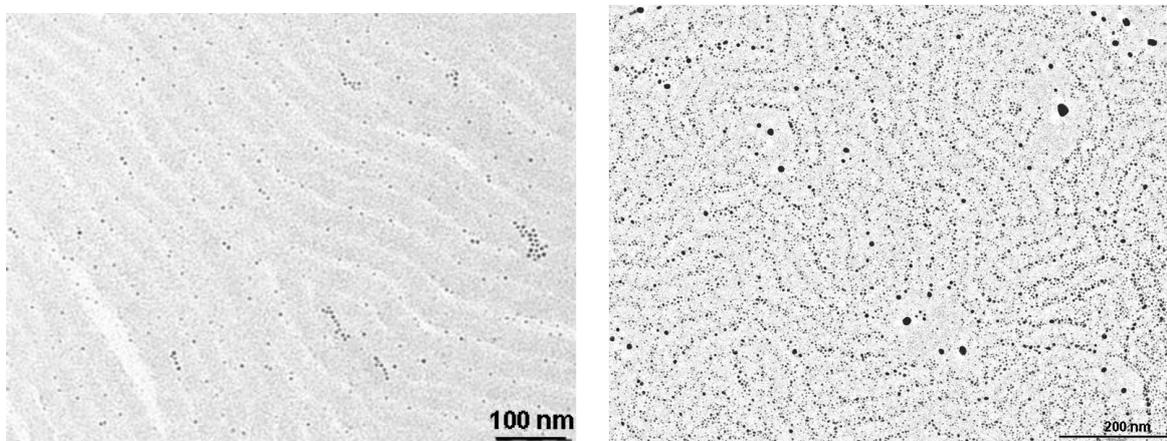


Figure 5.26 : Autres méthodes de dépôt de nanoparticules d'or (taille 2 nm). Images TEM. A gauche : dépôt suivi d'un lavage prononcé. A droite : dépôt avec un temps de chauffage court.

La première méthode est complètement inopérante, puisque toutes les particules déposées sont retirées. En revanche, la seconde est bien plus efficace, et c'est elle que nous utiliserons par la suite.

Il faut noter qu'il agit ici de trouver un équilibre entre différents effets antagonistes pour obtenir le dépôt le plus efficace possible. Les calculs théoriques entre ces différents effets (interactions hydrophobe, interactions de Van der Waals, agitation thermique,...) sont extrêmement délicats, et n'ont pas été traités. L'objectif reste de déposer ces nanoparticules de façon dense, sélective, organisée, sans détruire l'organisation du copolymère dibloc, le tout de façon efficace et reproductible !

5.3.4. Vers de l'auto-organisation ?

Si l'on augmente le grandissement, sur la figure 5.20 (image du bas), on peut voir l'image représentée sur la figure 5.27.

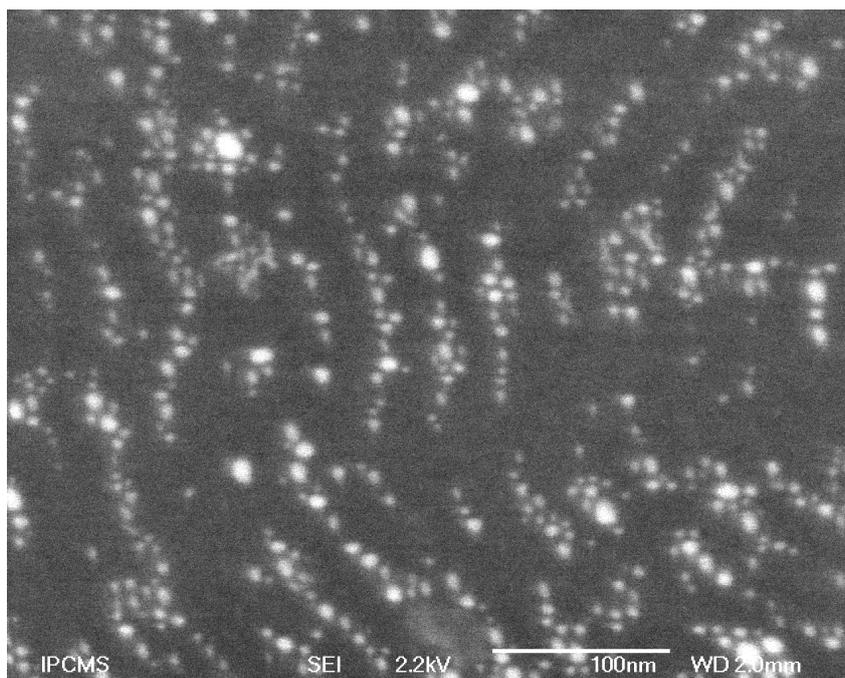


Figure 5.27 : Nanoparticules d'or (taille 7 nm) sur un copolymère PS-PMMA. Image agrandie de la figure 5.20.

Les nanoparticules d'or, de taille 3 nm commencent à s'auto-organiser sur les lamelles lorsqu'il y a la possibilité. Néanmoins, cette organisation reste encore très imparfaite.

Plus précisément, on peut représenter l'apparition d'un ordre local très limité sur les domaines de PS comme sur la figure 5.28. L'émergence locale d'une auto-organisation suivant un réseau hexagonal apparaît ici clairement.

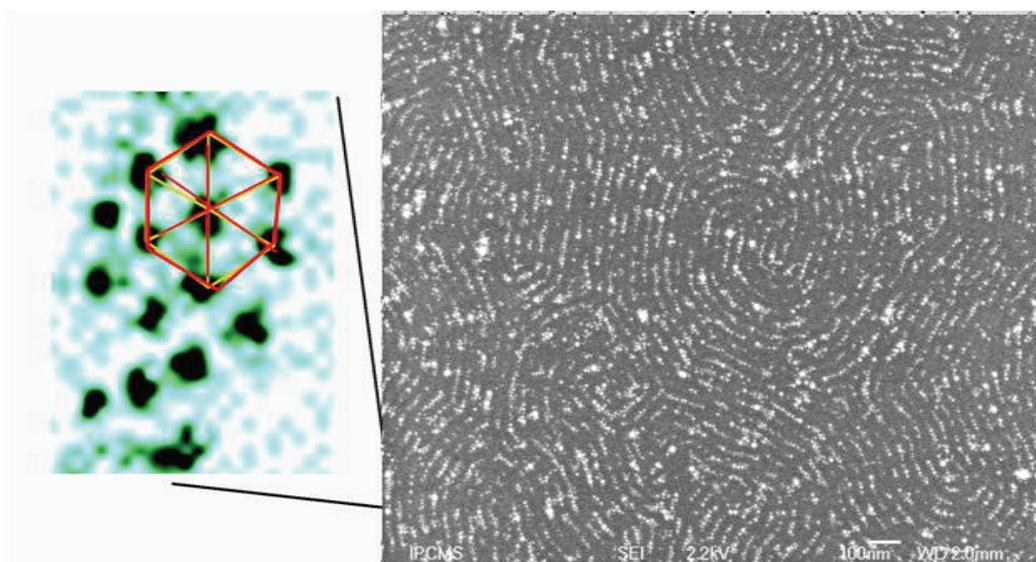


Figure 5.28 : Nanoparticules d'or (taille 3 nm) sur PS-PMMA. Image MEB. En insert à gauche : zoom sur une lamelle, où les nanoparticules s'auto-organisent en réseau hexagonal, comme représenté (couleurs modifiées).

Il apparaît évident que pour répondre à la question de l'auto organisation de particules en surface, il faut étudier le dépôt de nanoparticules de taille plus petite. Ce qui conduit à délaisser les images par MEB pour tenter une observation en microscopie en transmission. L'image de la figure 5.29 a été obtenue pour des nanoparticules d'or de 2 nm. L'auto-organisation des nanoparticules d'or sur les lamelles de PS apparaît plus clairement.

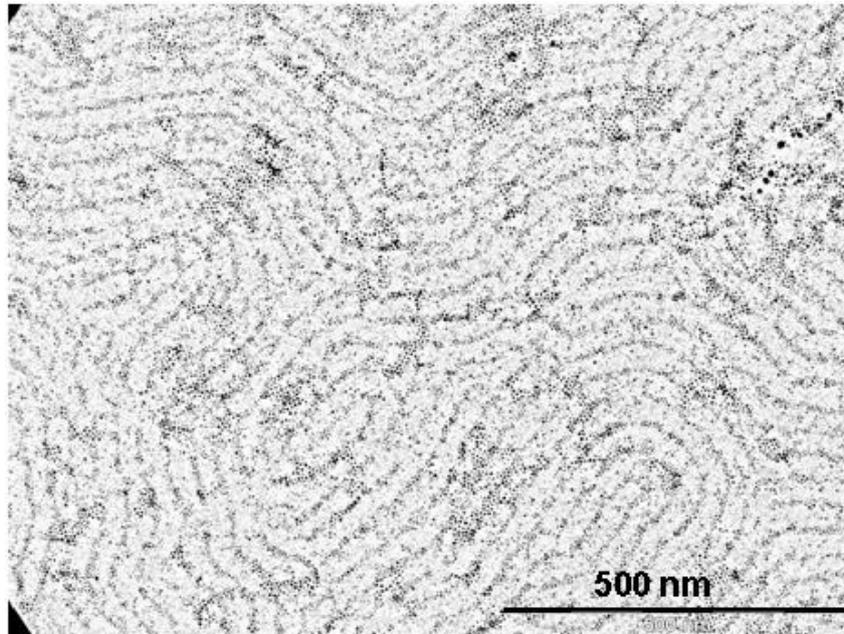


Figure 5.29 : Nanoparticules d'or (taille : 2 nm) sur un copolymère dibloc PS-PMMA. Image TEM

Pour observer le phénomène d'auto-assemblage sur les domaines de PS, on cherche à modifier la taille des nanoparticules déposées, tout en conservant les propriétés d'auto-organisation et la forme du réseau. Pour cela, nous avons tenté d'utiliser un ligand plus court, tout en conservant les propriétés de stabilisation des nanoparticules. Un échange de ligands n'est possible que si la courbure globale des nanoparticules est conservée, sous peine de former des nanoparticules de plus grand cœur magnétique. Il faut donc trouver ce ligand de plus petite longueur, mais qui conservera la courbure des nanoparticules.

Nous avons tenté un échange de ligands, sur des nanoparticules d'or de taille 2 nm, entre un ligand C_{12} et l'adamantanethiol, représenté sur la figure 5.30. On représente également l'auto-organisation sur une surface neutre des nanoparticules formées par échange de ligands.

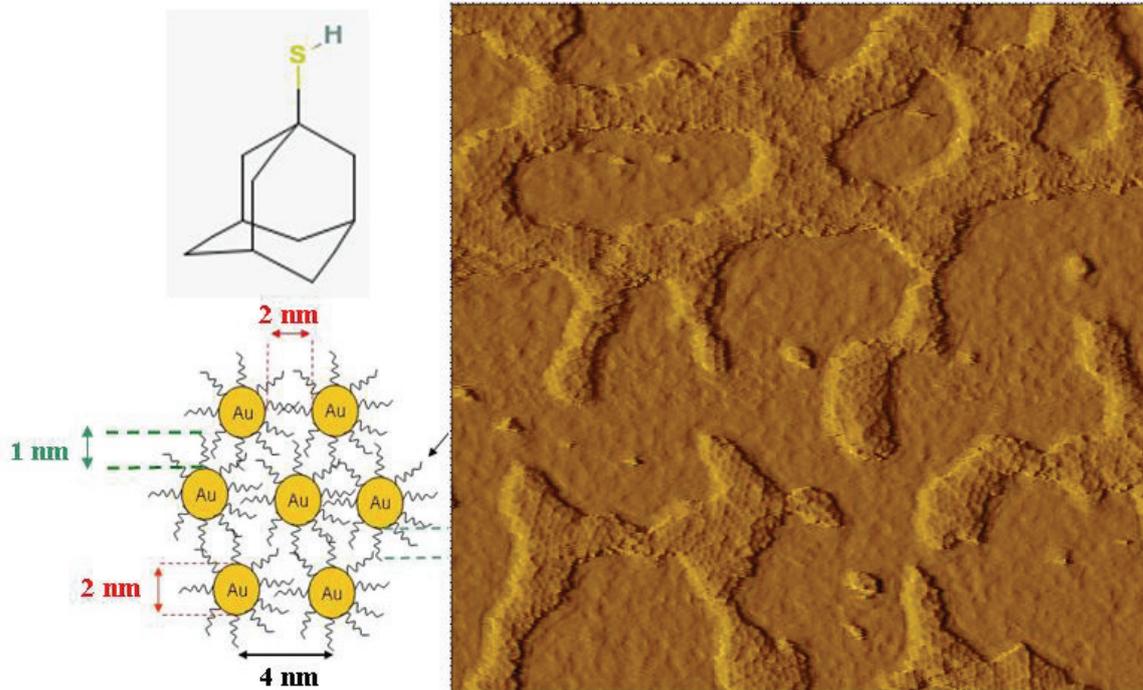


Figure 5.30 : Nanoparticules d'or et ligand adamantanethiol. A gauche : représentation du ligand adamantanethiol (en haut) et réseau formé, avec les tailles caractéristiques (en bas). A droite : Image AFM d'une goutte de nanoparticules d'or avec ligand adamantanethiol déposée sur une surface de silicium (taille de l'image $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$). On voit émerger l'auto-organisation spontanée des nanoparticules.

L'image AFM fait apparaître que ces nanoparticules s'organisent sur une surface de silicium. Une image de TEM serait plus probante, mais elle n'a malheureusement pu être réalisée. L'image AFM permet aussi de déterminer le diamètre de ces nanoparticules, autour de 4 nm, ce qui est compatible avec l'idée que le ligand périphérique est plus petit sans avoir modifié le diamètre du cœur magnétique.

La figure 5.31 a été obtenue en déposant des nanoparticules d'or de 2 nm de cœur magnétique, avec un ligand de type adamantanethiol. Déposés sur une surface de PS-PMMA, ces nanoparticules se déposent là encore sélectivement sur les domaines de PS. Si l'on regarde plus en détail sur un domaine lamellaire, on y voit une assemblée compacte de nanoparticules. Un ordre local émerge, basé sur l'auto-organisation des nanoparticules sur les domaines lamellaires de polystyrène.

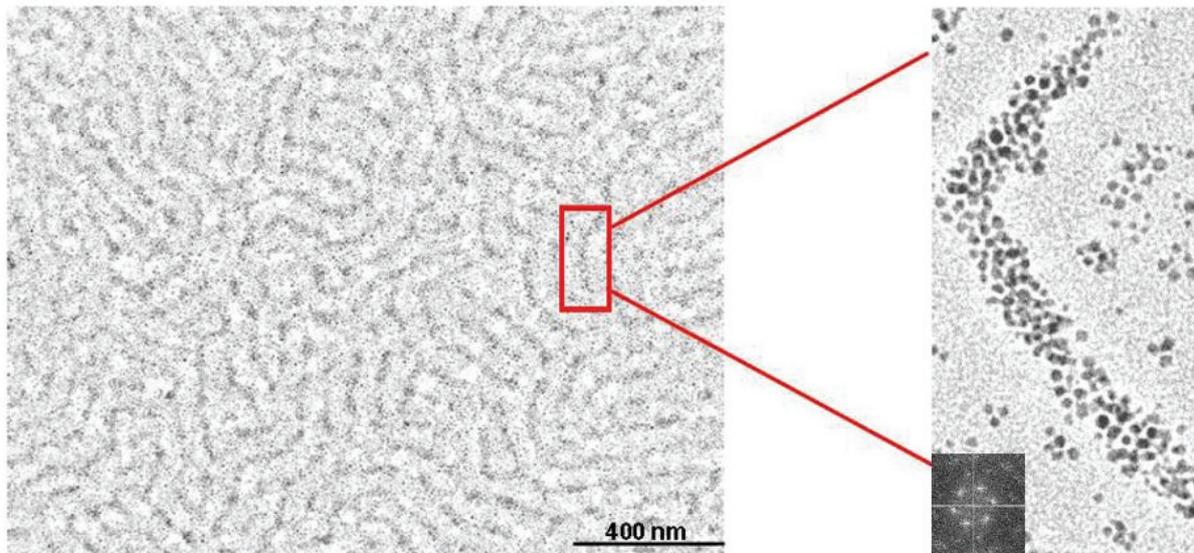


Figure 5.31 : Nanoparticules d'or (taille 2 nm, ligand adamantanethiol) sur PS-PMMA. Image TEM. En insert agrandi, une lamelle de PS (à droite). L'auto-organisation des nanoparticules apparaît sur la transformée de Fourier de l'image.

5.4. Domaines lamellaires orientés et nanoparticules.

La figure 5.32 montre le dépôt de nanoparticules de ferrite de 12 nm, soit de taille supérieure à celle des domaines de PS.

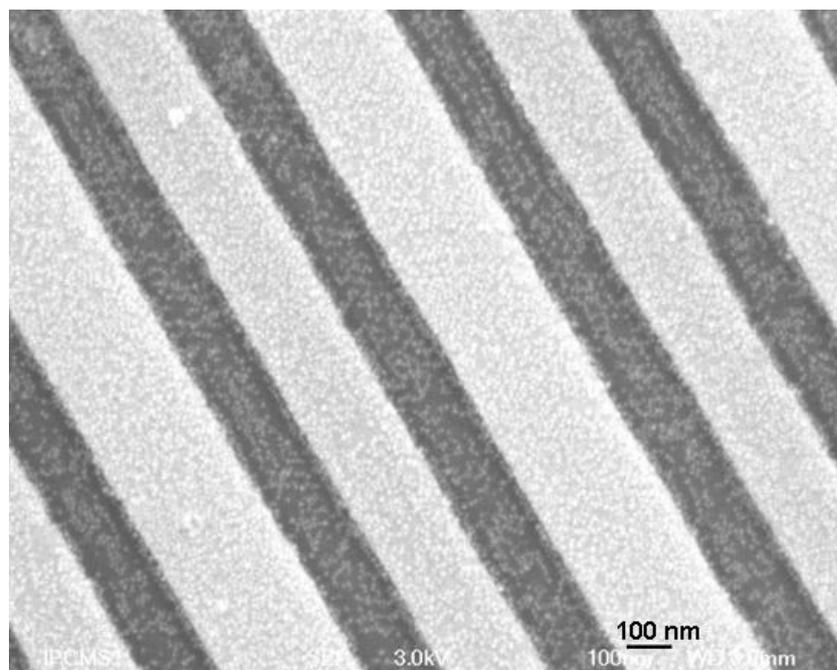


Figure 5.32 : Dépôt de nanoparticules de ferrite (taille : 12 nm) sur un PS-PMMA en démixtion lamellaire orientée à l'intérieur de tranchées d'or. Image MEB

Les nanoparticules de ferrite se déposent à l'intérieur des tranchées, mais également sur les surfaces d'or. En revanche, il apparaît clairement de cette image que le dépôt est complètement désordonné sur les surfaces d'or. A l'intérieur des tranchées, la surface semble être sélective, les nanoparticules de ferrite ne se déposant pas partout. Les nanoparticules étant d'un diamètre supérieur à la taille des domaines de PS, il est normal de ne pas apercevoir d'organisation parfaite des nanoparticules à l'intérieur des canaux. On distingue malgré tout par endroits un ordre lamellaire.

Les surfaces d'or offrent un très grand contraste au MEB, qui gêne considérablement la vision à l'intérieur des tranchées, ce qui est particulièrement problématique lors du dépôt de nanoparticules de plus petite taille. Par la suite, nous masquerons artificiellement et les murs d'or, de façon à voir un meilleur contraste à l'intérieur des tranchées.

La figure 5.33 montre le dépôt de nanoparticules d'or de 2 nm.

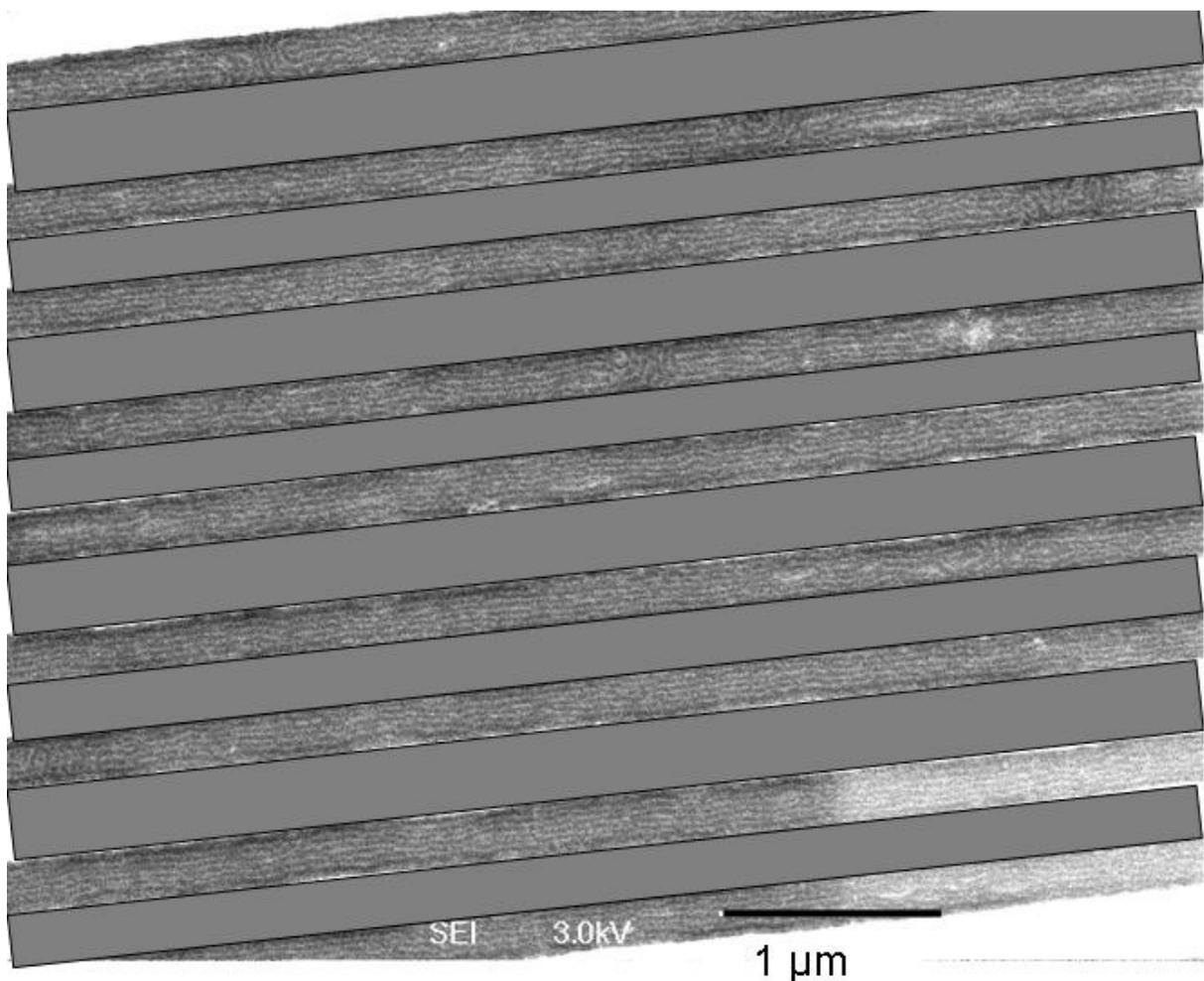


Figure 5.33 : Dépôt de nanoparticules d'or (taille 2 nm) sur un copolymère dibloc PS-PMMA en démixtion lamellaire orientée, à l'intérieur des tranchées d'or. Image MEB (les murs d'or ont été volontairement masqués)

A l'intérieur des tranchées, on voit des quasi lignes droites, sur une distance de plusieurs μm .

Si l'on agrandit un détail d'une zone de cette image (figure 5.34), on peut déterminer ce qui compose ces lignes blanches visibles sur la figure 5.33.

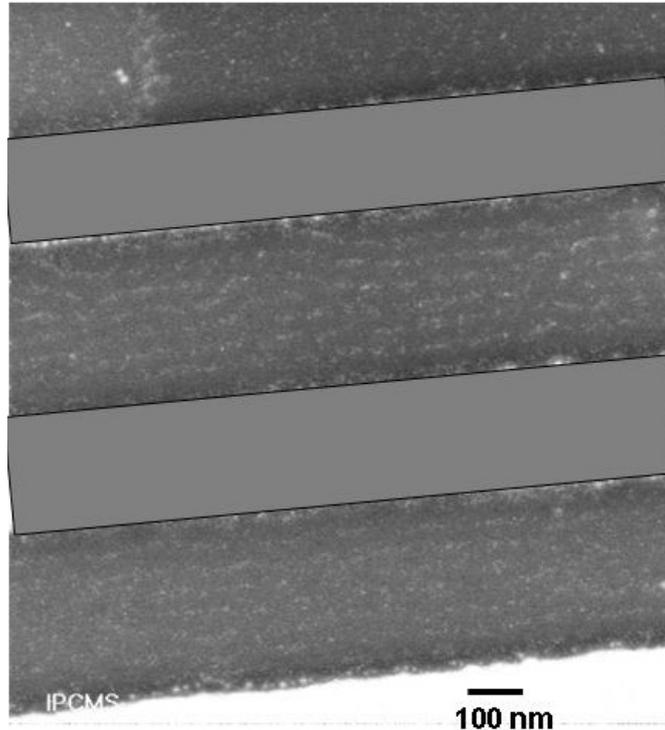


Figure 5.34 : Dépôt de nanoparticules d'or (taille 2 nm) sur un copolymère dibloc PS-PMMA en démixtion lamellaire orientée, à l'intérieur des tranchées d'or. Image MEB (les murs d'or ont été volontairement masqués). Zoom de la figure 5.33

On constate aisément que les « lignes blanches » visibles précédemment sont bien composées de nanoparticules d'or.

Ainsi, on montre qu'il est possible par notre méthode, de déposer des nanoparticules d'or, en ligne droite, sur des distances très supérieures au μm . Le premier pas vers un réseau d'objets magnétiques organisés, sur lequel on pourrait lire et écrire une aimantation, est fait.

La question reste posée de savoir si l'on peut observer une auto-organisation des nanoparticules sur les domaines lamellaires orientés de PS. Cette première image au MEB (figure 5.35) montre des nanoparticules d'or de 2nm déposées sur des domaines lamellaires orientés. A nouveau, on atteint clairement la limite de résolution du MEB, et seule une mesure en microscopie en transmission peut être véritablement significative. On peut cependant voir qu'il y a plusieurs nanoparticules déposées sur la largeur d'un domaine de PS, et qu'ainsi on peut raisonnablement supposer une auto-organisation de nanoparticules.

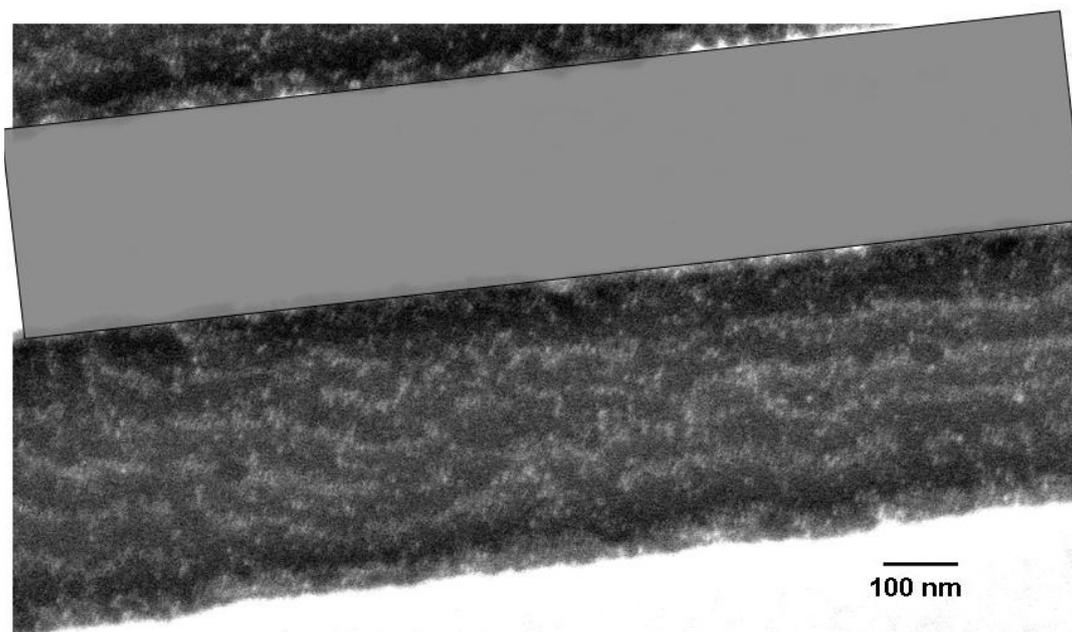


Figure 5.35 : Dépôt de nanoparticules d'or (taille 2 nm) sur un copolymère dibloc PS-PMMA en démixtion lamellaire orientée, à l'intérieur des tranchées d'or. Image MEB (les murs d'or ont été volontairement obscurcis).

A nouveau, seule une mesure au TEM pourrait permettre d'affirmer avec certitude qu'il y a auto-organisation des nanoparticules sur les domaines lamellaires orientés de PS. Nous n'avons malheureusement pu faute de temps aboutir à un résultat, étant donné la complexité de réalisation d'une grille de TEM adéquate, mais les essais continuent. On peut cependant, au vu des images MEB et des images TEM de démixtion lamellaire en « fingerprints », raisonnablement émettre l'hypothèse que les nanoparticules s'auto-organisent bien.

5.5.Observations de SMMs

La même méthode de dépôt, qui a servi pour le dépôt de nanoparticules et qui ne dépend que des ligands périphériques, pourrait en principe être utilisée pour organiser le dépôt en surface de molécules-aimants.

Malgré de nombreuses tentatives, dans diverses conditions, nous n'avons malheureusement pas pu observer directement de SMMs par aucune technique de microscopie.

Comme nous l'avons présenté plus haut, les diverses techniques de microscopie utilisées ont toute une limite de résolution. Les techniques de type AFM n'ont pas la résolution suffisante,

et les mesures STM sont impossibles car non seulement les SMM sont entourés de groupes organiques isolants mais la surface de copolymère est elle aussi isolante. La microscopie électronique à balayage a une résolution insuffisante.

Nous n'avons ainsi pas réussi à imager les SMMs, même si notre méthode d'organisation multi-échelle est a priori applicable à de nombreux autres systèmes, dont les SMMs. La seule preuve indirecte d'un dépôt de SMMs provient de mesures magnétiques, telles que les mesures de SQUID ou de XMCD, mais sans information sur l'organisation du dépôt.

Nous allons présenter dans la partie suivante les mesures magnétiques effectuées sur les monocouches magnétiques organisées formées. Dans le cadre d'une application pour le stockage magnétique à très haute densité, la question du comportement magnétique est bien évidemment cruciale.

Chapitre 6

6. Propriétés magnétiques des assemblées organisées

On s'intéresse dans ce chapitre aux propriétés magnétiques des monocouches organisées présentées au chapitre précédent. Les mesures magnétiques sont des mesures globales portant sur la totalité de l'échantillon, mais elles peuvent quand même donner un certain nombre d'informations.

Les défis expérimentaux sont ici très nombreux et particulièrement motivants : les monocouches de SMM n'ont été jusqu'à présent analysées magnétiquement que par XMCD, une technique particulièrement contraignante. De ce fait, les mesures ne sont pas nombreuses.

Nous allons présenter ce chapitre comme une approche chronologique des différentes interrogations et de la réponse finale obtenue quand à la question du comportement magnétique des monocouches de SMMs. Les premières mesures XMCD se sont avérées difficiles et ont révélé que la couche moléculaire était dégradée, comme c'était d'ailleurs le cas pour les échantillons d'autres équipes. Nous sommes finalement parvenus à faire d'autres mesures qui ont montré que même structurellement intacte, la monocouche de molécules-aimants à base de Mn12 ne possédait plus ses propriétés magnétiques particulières. Dans l'intervalle, des mesures de SQUID, bien que limitées, permettent néanmoins de formuler des hypothèses.

D'autres questions comme celles du comportement magnétique des monocouches organisées de nanoparticules magnétiques, ou des effets d'anisotropie magnétique sont également traitées dans ce chapitre. Les hypothèses à ce jour sont malheureusement plus nombreuses que les conclusions. Néanmoins, la question du comportement magnétique des monocouches représente un réel défi, et les conclusions partielles auxquelles nous avons abouti restent très précieuses pour une utilisation dans le cadre du stockage magnétique à très haute densité.

6.1. Mesures magnétiques pour des monocouches partielles : utilisation du XMCD

Deux questions se posent principalement, auxquelles nous avons tenté de donner une réponse pour les SMMs que nous avons étudiés :

- L'architecture moléculaire du cœur de type Mn_{12} est-elle conservée lors du processus de déposition sur une surface ?

- Le comportement magnétique typique des SMMs étudiés est-il préservé ?

Dans un premier temps, nous présenterons le principe général des mesures, le traitement physique de l'absorption de rayonnement X par un échantillon et les possibilités offertes par les mesures de XMCD. Nous ne décrirons que ce qui sera utile pour la compréhension et l'interprétation des mesures de XMCD effectuées lors de ce travail. Nous nous attacherons à souligner à quel point les phénomènes physiques mis en jeu sont complexes, fondamentaux, et à quel point les mesures sont lourdes mais très précieuses, et pourquoi nous avons utilisé cette technique. On donnera en annexe quelques détails expérimentaux sur la technique de mesure et sur les moyens d'obtenir un rayonnement X polarisé. Pour plus de détails, signalons deux travaux²³² de revue en matière de technique de spectroscopie XMCD

6.1.1. Principe des mesures.

Le dichroïsme magnétique circulaire de rayons X, ou XMCD, est la différence d'absorption d'un matériau soumis à un champ magnétique, entre un rayonnement X polarisé circulairement droite et gauche, lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle à la direction de propagation des photons incidents. Pour accéder aux états électroniques responsables du magnétisme il faut utiliser des photons relativement énergétiques, des photons X. Comme il s'agit d'une méthode spectroscopique, elle possède une sensibilité chimique qui permet de sonder spécifiquement tel ou tel élément même au sein d'un mélange.

²³² Funk T. *et al*, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 3 (2005) ; Wende *et al.*, *Rep. Prosp. Phys.*, **67**, 2105 (2004). Voir aussi Beaurepaire E., Carrière B., Kappler J.P., *Magnetism and Synchrotron Radiation* (Edition de Physique, les Ulis 1997) et Beaurepaire E., Scheurer F., Krill G., Kappler J.P., *Magnetism and Synchrotron Radiation* (Edition Springer 2001)

D'autre part, la forme des spectres étant caractéristiques de la structure électronique on voit immédiatement d'éventuels changements de degré d'oxydation ou de valence, ce qui permet de contrôler l'intégrité de l'échantillon pendant les mesures.

La théorie prédisant l'existence du dichroïsme magnétique circulaire X date de 1975²³³ mais il a fallu attendre 1987 pour la première mesure expérimentale²³⁴. Avec l'avènement de la technologie synchrotron (cf. figure 6.1), capable de fournir un rayonnement X de grande intensité et avec une grande stabilité cette technologie a pris véritablement de l'ampleur, au point de s'imposer aujourd'hui comme une voie de mesure incontournable pour un certain nombre d'éléments à caractère magnétique.

Un faisceau de rayons X polarisé est fourni par un onduleur, et vient interagir avec l'échantillon mesuré. La polarisation de ce faisceau peut être circulaire ou linéaire, et bien sûr gauche ou droite.

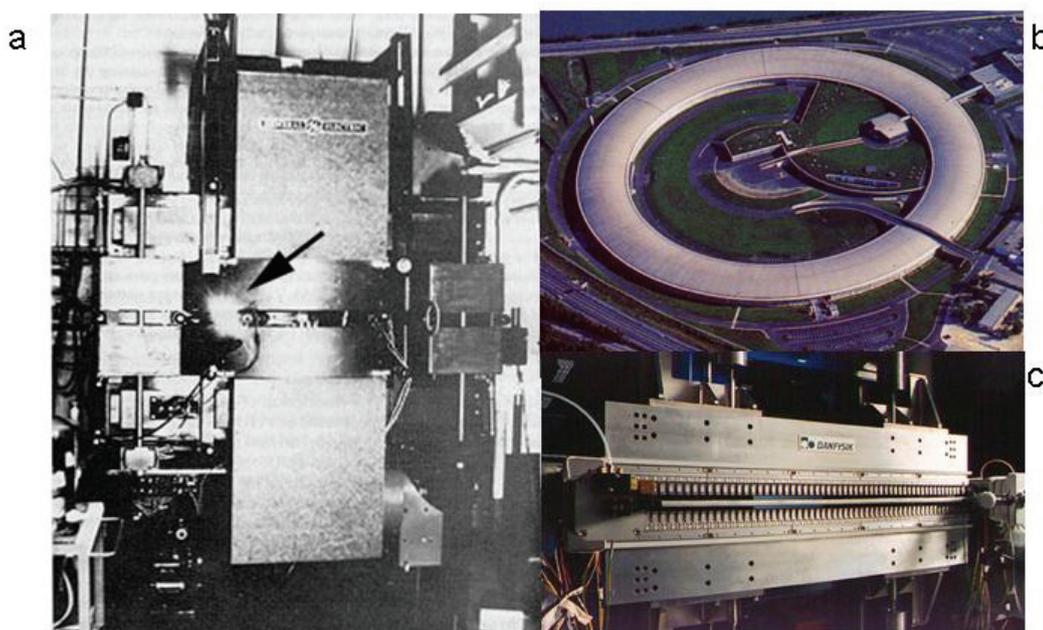


Figure 6.1 : Le rayonnement synchrotron. a. Première lumière synchrotron, chez General Electric (1947). b. Un anneau synchrotron (ESRF, Grenoble). c. Un onduleur.

Lors de l'interaction rayonnement/matière, des photons peuvent être absorbés par le matériau, et générer une transition électronique pouvant faire passer un électron d'un état de basse énergie occupé vers un état de plus haute énergie inoccupé. Cette transition n'est possible que si certaines conditions, connues sous le nom de règles de sélection, sont remplies. La première d'entre elles, à la base de toutes les techniques de spectroscopie, est

²³³ J.L. Erskine J.L., Stern E.A., *Phys. Rev. B*, **12**, 5016 (1975)

²³⁴ Schütz G. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 737 (1987). DESY- Hambürg, Allemagne

que l'énergie du photon incident, soit exactement identique à l'écart d'énergie entre un niveau d'énergie occupé et un niveau inoccupé. D'autres conditions existent cependant pour permettre l'absorption. Pour que l'absorption d'un photon soit possible, les variations des nombres quantiques (n, l, m, s) caractéristiques de l'électron considéré doivent respecter des règles de sélection, que l'on peut écrire comme ceci :

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta s = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta m = \pm 1 \end{cases}$$

avec $\Delta m = +1$ pour un rayonnement incident d'hélicité droite sous champ magnétique appliqué, et $\Delta m = -1$ pour une hélicité gauche.

On considère l'exemple de la figure 6.2, pour un matériau constitué d'un élément chimique avec 8 électrons. Si tous les états d'énergie $2p$ ($n = 2, l = 1$) sont initialement dégénérés, ce n'est plus le cas sous champ magnétique, par effet Zeeman. A $T = 0$, les niveaux d'énergies correspondant à $l = 0$ et ($l = 1 ; m = -1, 0$) sont occupés, alors que le plus niveau d'énergie, correspondant à ($l = 1 ; m = +1$) est le seul inoccupé.

On fait interagir cet échantillon avec un rayonnement d'énergie suffisante pour faire passer un électron de l'état $1s$ vers l'état inoccupé. Si ce rayonnement est polarisé en polarisation circulaire droite, on a alors $\Delta m = +1$, la transition peut se faire et la section efficace d'absorption pour ce rayonnement et cette énergie sera importante. Si la polarisation est circulaire gauche, on n'aura en revanche pas de transition, et une section efficace d'absorption très faible. Les spectres d'absorption pour les deux polarisations circulaires sont différents, et la différence entre les deux est non nulle, c'est le dichroïsme. Dans cet exemple, l'atome ne peut absorber que des photons polarisés circulairement droite, et le signal dichroïque doit être important (100 % normalement).

La transition entre états électroniques considérée est appelée transition K, puisque l'électron mis en jeu était initialement dans l'état $1s$, noté aussi état K. Dans cette étude, nous nous sommes surtout intéressés aux transitions de l'atome de manganèse notées L_2 (transition entre l'état $2p, m = 0$ et un état inoccupé) ou L_3 (entre l'état $2p, m = +1$ et un état inoccupé). Par convention, aux seuils $L_{2,3}$ du manganèse massif, le signal de dichroïsme magnétique circulaire est négatif au seuil L_3 et positif au seuil L_2 .

Une mesure de XMCD consiste donc en la réalisation de deux spectres d'absorption de rayons X, pour deux polarisations. La différence entre les deux renseigne précisément sur les

états d'énergie présents dans le matériau, et donc sur sa composition. La figure 6.2 donne un exemple de signal dichroïque

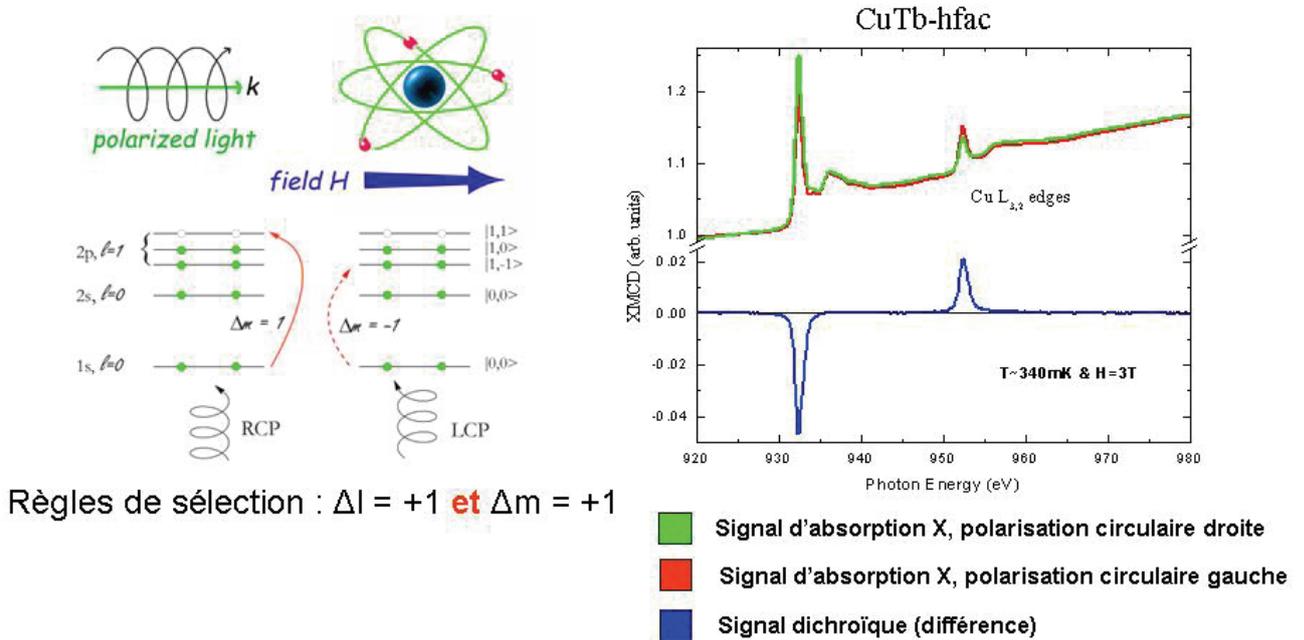


Figure 6.2 : A gauche : règles de sélection et absorption de rayons X polarisés sous champ. Polarisation circulaire droite (à gauche) et polarisation circulaire gauche (à droite).²³⁵ A droite : Exemple de spectre XMCD, pour un complexe SMM de Cu-Tb. On donne les deux spectres d'absorption (en haut) et le signal dichroïque (en bas).

Un système a été mis au point à l'IPCMS permettant de faire des mesures à très basses températures (300mK). Au sortir du rayonnement synchrotron polarisé, on place un cryostat dans lequel est positionné l'échantillon. Le principe de fonctionnement de ce cryostat est donné figure 6.3.

Un système de refroidissement à hélium ^4He liquide permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1.5K, puis un second système de dilution à l'hélium ^3He permet de descendre jusqu'à 300 mK. L'échantillon est placé à l'intérieur du cryostat, sous ultra-vide ($< 10^{-10}$ mbar), et l'on peut appliquer un champ jusqu'à 7T. Il est techniquement difficile de mesurer directement l'absorption du rayonnement incident par l'échantillon, en particulier pour des photons de faible énergie ($< 5\text{keV}$) qui n'ont qu'une très faible longueur de pénétration. On mesure indirectement l'absorption soit avec un détecteur de fluorescence, soit par mesure du courant résultant de l'éjection de photoélectrons par l'échantillon (mode TEY ou Total Electron Yield).

²³⁵ Image adaptée d'après Lovesey S.W., Collins S.P., *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Clarendon Oxford (1996)

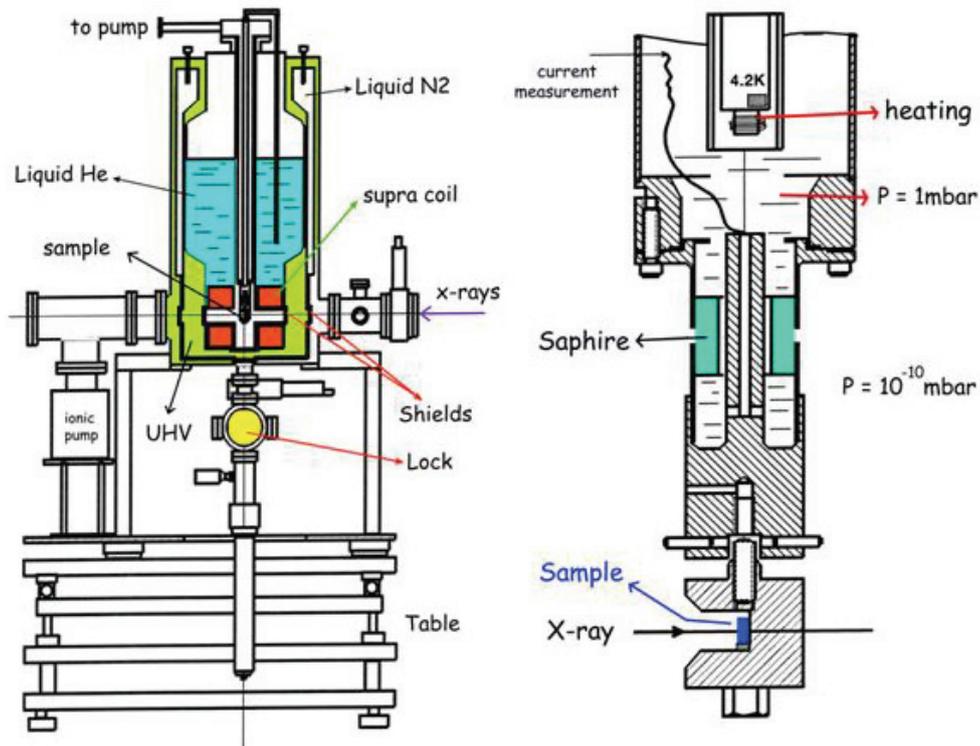
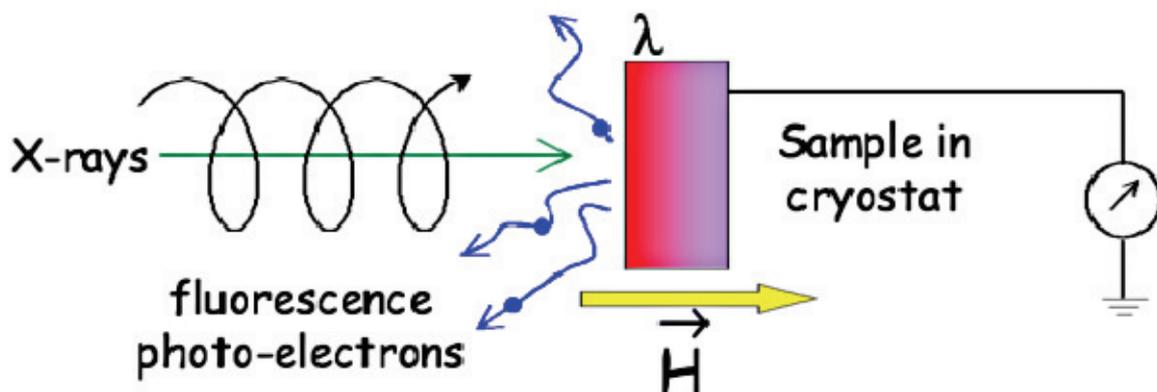


Figure 6.3 : Schéma de fonctionnement de notre cryostat. L'échantillon est placé dans l'ultra vide. Le système est placé dans un environnement d'hélium liquide à 4.2K, sur lequel on peut pomper pour atteindre 1.5K. Une chambre de dilution assure les températures inférieures. Les bobines supraconductrices permettent de soumettre l'échantillon à un champ allant jusqu'à 7T.

Ce système est ainsi parfaitement adapté aux mesures magnétiques pour les molécules aimant, dont le moment n'est stable qu'en dessous de la température de blocage ($\sim 2\text{K}$ dans notre cas).

On représente enfin le système global de mesure XMCD à très basse température utilisé dans le cadre de nos travaux suivant la figure 6.4.



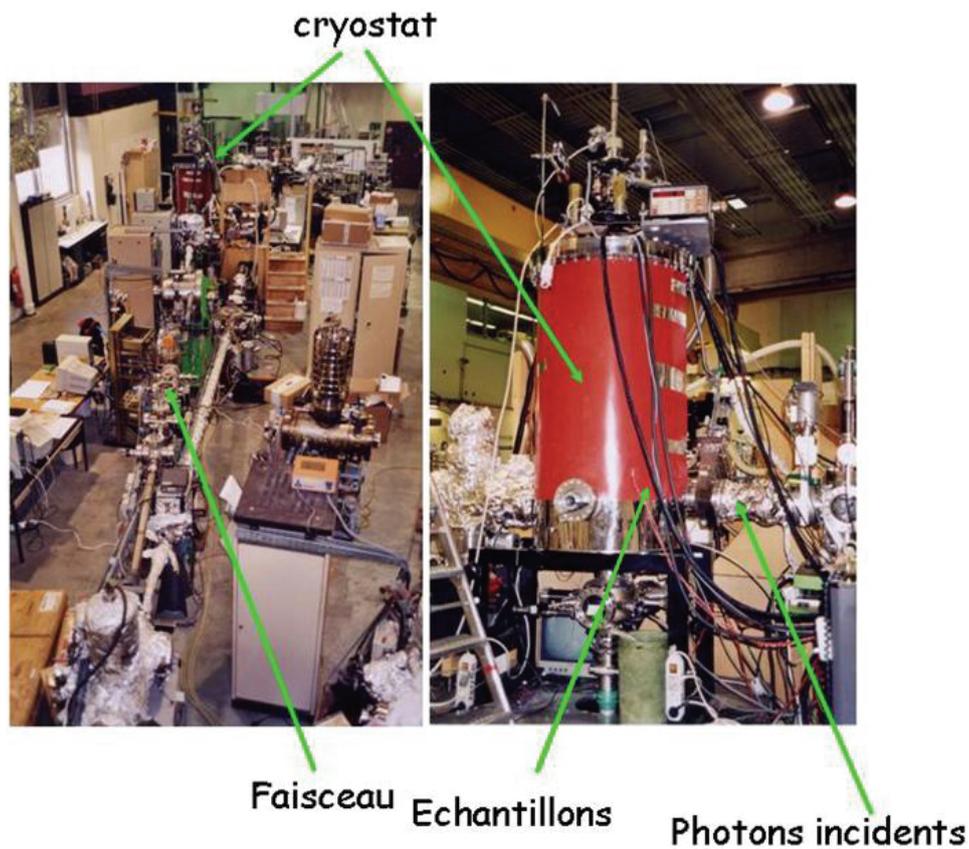


Figure 6.4 : Schéma de principe des mesures XMCD réalisées (en haut). En bas : photographies du cryostat mis au point à l'IPCMS, et utilisé sur une ligne synchrotron.

En réalité, un second paramètre intervient dans le traitement de l'absorption de photons des systèmes magnétiques réels. On montre en effet qu'en raison de l'interaction de couplage spin-orbite, chaque état d'énergie caractérisé par le nombre quantique $l \neq 0$ se décompose en deux sous-niveaux, notés $j = l \pm 1/2$. Ce couplage modifie également les fonctions d'onde radiales qui déterminent les probabilités de transition entre états et donc les sections efficaces d'absorption. On a ainsi deux effets qui contribuent à la dépendance de l'absorption à la polarisation du rayonnement incident : les règles de sélection et le couplage spin-orbite.

En pratique, un certain nombre de grandeurs dépendent du signal dichroïque et sont donc accessibles par une mesure XMCD : le moment cinétique orbitaire L_z et le moment magnétique lié au spin S_z . Sans rentrer les détails de calcul²³⁶, on peut dès lors écrire les résultats comme l'indique la figure 6.5.

²³⁶ Pour plus de détails, voir Altarelli M., Saintavit P.. *Magnetism and Synchrotron Radiation : Sum Rules for XMCD*. Les Editions de Physique (1996)

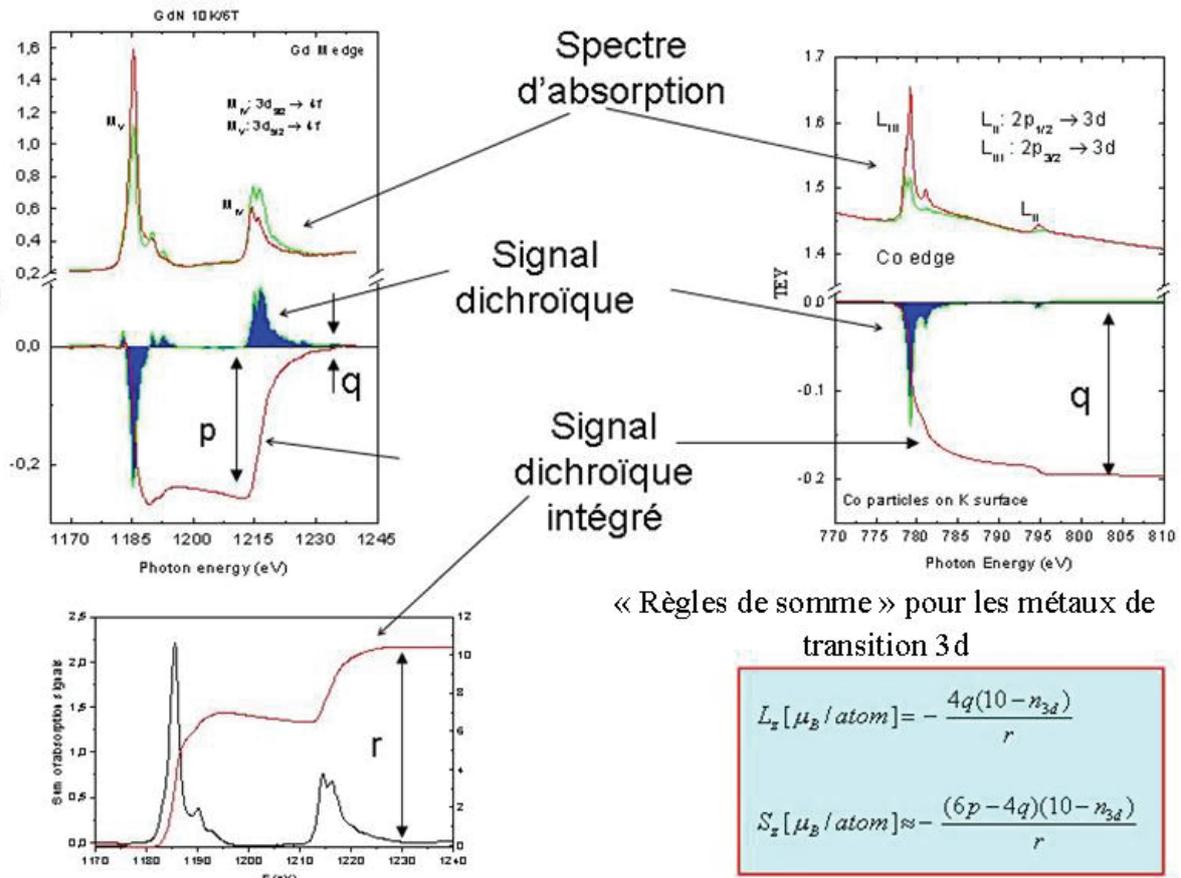


Figure 6.5 : Calcul des moments magnétiques orbitaire et de spin à partir des données XMCD.

6.1.2. Sélectivité et sensibilité

Le principal intérêt des mesures XMCD est leur extrême sensibilité ainsi que leur sélectivité. Il s'agit d'une mesure spectroscopique qui permet de détecter des éléments en quantité inférieure à la monocouche (jusqu'à 0,01 monocouche !!).

La mesure est également telle qu'elle permet de distinguer les éléments chimiques présents dans l'échantillon (cf. figure 6.6). En effet, chaque changement de niveau d'énergie ne se fait que si l'énergie du rayonnement incident est égale à la différence d'énergie entre les deux états. On peut par conséquent, en faisant varier l'énergie des photons incidents, ne sonder que certaines espèces chimiques. Chaque élément chimique possède son propre spectre d'absorption dans une gamme d'énergie bien définie, et il est impossible de confondre deux éléments. Le spectre d'absorption renseigne sur le nombre d'électrons impliqués dans la transition, donc sur la structure électronique de l'élément mesuré.

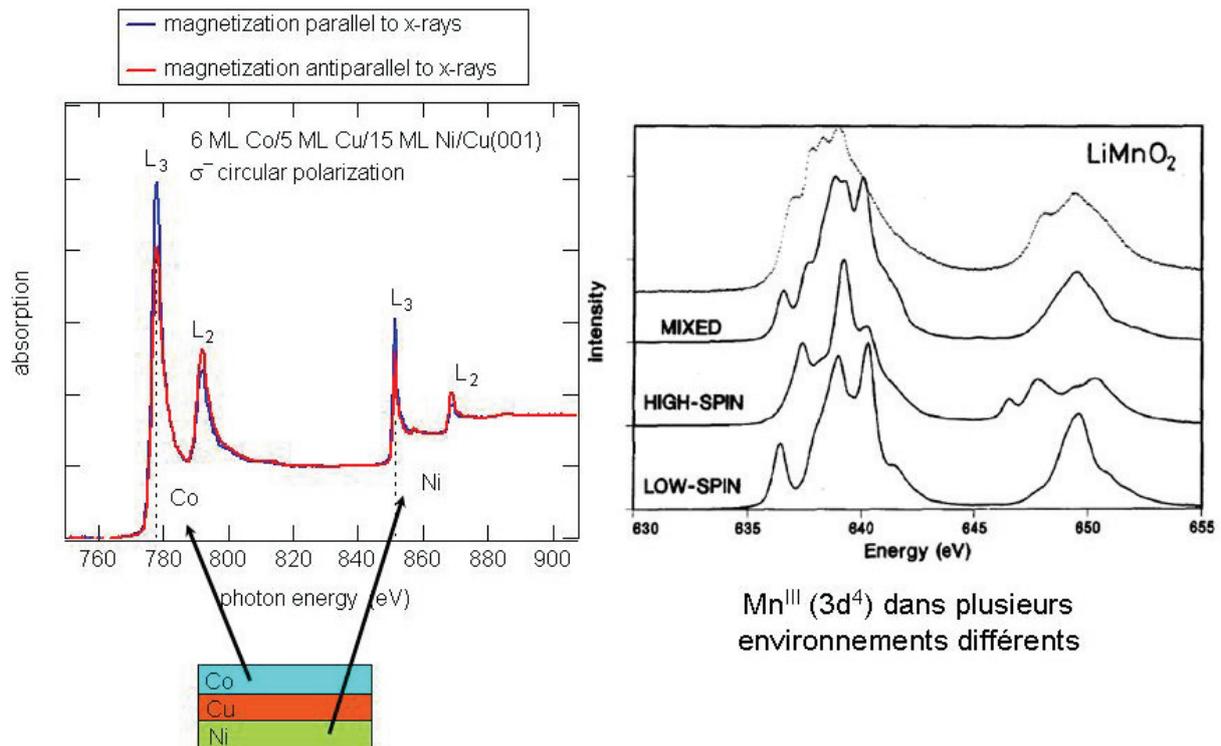


Figure 6.6 : Sélectivité des mesures XMCD. A gauche : un exemple de spectre XMCD. On représente en bleu et en rouge les spectres d'absorption pour les deux polarisations, et les seuils d'absorption en jeu. On peut constater que le Cobalt et le Nickel n'ont pas les mêmes énergies d'absorption (seuils). A droite : Spectre d'absorption au seuil du manganèse, mesurés pour un échantillon de LiMnO_2 . On compare le spectre mesuré et des valeurs théoriques si le spin du matériau est élevé, bas, ou intermédiaire.

Les mesures XMCD permettent également de déterminer les degrés d'oxydation des éléments chimiques concernés, ainsi que leur environnement. La figure 6.6 montre plusieurs spectres d'absorption pour du manganèse, de degré d'oxydation +III en fonction d'environnements différents. Les spectres sont très sensibles à l'environnement des atomes concernés.

6.2. Magnétisme des SMMs en monocouche

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, peu d'observations de SMMs déposés sous la forme de monocouches ont été rapportées, et les études magnétiques sur ces monocouches sont inexistantes ou incomplètes. Jusqu'à présent, la plupart des études magnétiques sont effectuées soit sur des couches minces uniformes, soit sur des poudres en 3D. La question du comportement magnétique de réseaux de SMMs en surface ou même simplement de

monocouches en 2D reste encore un vaste champ d'étude... Nous avons simplement souligné au chapitre 4 que les films minces de SMMs formés par Langmuir-Blodgett conservent leurs propriétés magnétiques. La plupart des études concernant le magnétisme de monocouches de SMMs utilisent la technique de XMCD.

Cette dernière est bien adaptée aux études du comportement magnétique des SMMs mais le principal inconvénient de cette méthode est que la structure des molécules peut être endommagée lors de la mesure, sous l'effet du rayonnement X. Ceci est notamment le cas des dépôts de SMM sur un substrat, particulièrement fragiles. Néanmoins, comme il s'agit d'une méthode spectroscopique, on peut en permanence contrôler la qualité de l'échantillon, en surveillant la forme du spectre, pour s'assurer qu'il n'a pas été dégradé.

Mannini *et al.* ont été les premiers à montrer qu'une monocouche de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCPhSCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ déposée sur une surface d'or était endommagée lors du dépôt, les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} étant réduits en ions Mn^{2+} . Ce qui pose des questions quand au maintien des propriétés des SMMs sur une surface²³⁷. C'est la raison pour laquelle d'autres SMMs, basés sur un cœur de type Mn_{12} et un autre ligand, de type thiol, ont été utilisés par del Pennino *et al.*, qui ont alors observé que la nature de la molécule était préservée, même si le spectre d'absorption de rayons X montre la présence d'ions Mn^{2+238} .

Plus récemment, Fonin *et al.* ont montré par la même technique que le dépôt de molécules de type Mn_{12} sur une surface d'or détruisait la structure des molécules, mais qu'un dépôt indirect (dépôt d'une SAM intermédiaire et dépôt des SMMs sur cette monocouche) pouvait offrir une solution. Mais, leurs échantillons avaient été endommagés par le faisceau²³⁹.

Dans une autre étude, la même équipe a confirmé que le dépôt direct de SMMs avec un ligand thiol sur de l'or était fatal à la molécule. Mais, si le dépôt est effectué sur une surface pré-fonctionnalisée par de l'acide 4-mercapto-2,3,5,6-tetrafluorobenzoïque, on préserve à la fois la structure physique (comme le montrent des mesures STM) et électronique (comme le montrent des mesures de spectre d'absorption de rayons X, ou de RPES²⁴⁰) d'une grande partie des molécules aimants²⁴¹. Des résultats identiques ont été rapportés lors d'un dépôt sur

²³⁷ Mannini M., Gatteschi D., Sessoli R., Zobbi L., Cornia A., Cartier dit Moulin C., Saintavit P., Kappler J.P., BESSY Highlights 14 (2005).

²³⁸ del Pennino U., De Renzi V., Biagi R., Corradini V., Zobbi L., *et al.*, *Surf. Sci.*, **600**, 4185 (2006)

²³⁹ Fonin M., Voss S., Burger M., Dedkov Y.S., Groth U., Rüdiger U., BESSY Highlights 10 (2007)

²⁴⁰ RPES : resonant photoelectron spectroscopy

²⁴¹ Voss S., Fonin M., Rüdiger U., Burgert M., Groth U., Dedkov Y.S., *Phys. Rev. B*, **75**, 045102 (2007)

du silicium fonctionnalisé²⁴². Une étude comparative des SMMs dérivés d'un coeur Mn_{12} déposés sur l'or a mis en évidence la grande instabilité des SMMs²⁴³.

Mannini *et al.* ont également étudiés d'autres SMMs²⁴⁴. Leurs conclusions sont que si les structures de type Mn_{12} sont profondément modifiées, électroniquement et magnétiquement, lorsqu'elles sont déposées sur de l'or, ce n'est pas le cas de SMMs de type Fe_4 qui survivraient au dépôt, même si l'étude n'a pas été menée sur des monocouches mais sur des multicouches de plusieurs centaines de nanomètres. Les mêmes résultats avaient été publiés sur des composés de type Fe_8 ²⁴⁵.

6.2.1. Première mesure de XMCD

Nous avons étudié un premier échantillon, constitué d'un SMM de type Mn_{12} avec ligand aliphatique, déposé sur une surface structurée par la démixtion en fingerprints d'un copolymère dibloc, comme représenté sur la figure 6.7.

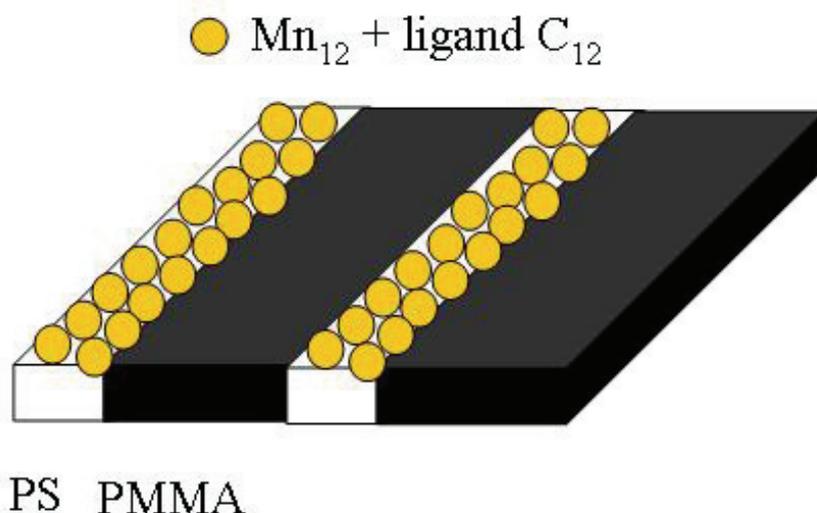


Figure 6.7 : Schéma de la monocouche organisée étudiée par XMCD. Les SMMs se déposent sélectivement sur les domaines de PS.

²⁴² Condorelli G.G., Motta A., Favazza M., Nativo P., Fragalà I.L., Gatteschi D., *Chem. Eur. J.*, **12**, 3558 (2006)

²⁴³ Voss, M. Burgert, M. Fonin, U. Groth, U. Rudiger, *Dalton Trans.*, 499 (2008) ; Voss, S. Herr, M. Fonin, U. Rudiger, M. Burgert, U. Groth, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 07B901 (2008)

²⁴⁴ Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R., Cartier dit Moulin C., *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **14**, 7530 (2008)

²⁴⁵ Letard I., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Kappler J.P., *J. Appl. Phys.*, **101**, 113920 (2007)

Les spectres XMCD, mesurés à 2K et avec un champ appliqué de 3T, sont donnés sur la figure 6.8. On mesure un signal dichroïque (le rapport entre l'intensité du pic du spectre dichroïque et l'intensité du pic du spectre d'absorption) de 8%.

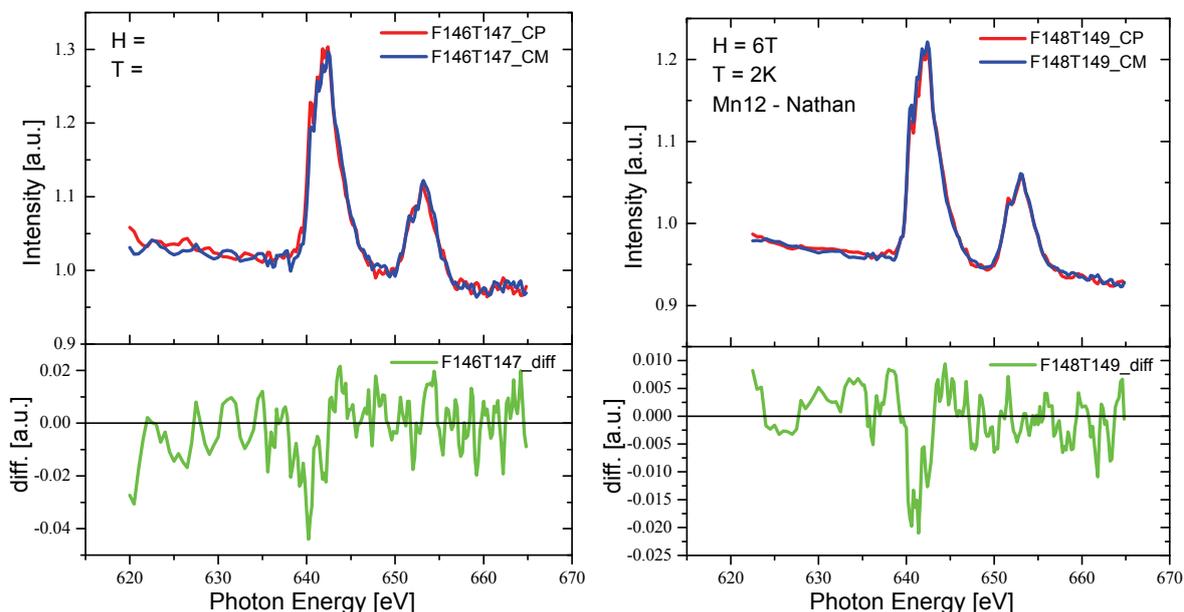


Figure 6.8 : Spectres XMCD réalisés pour le premier échantillon. A gauche : spectre mesuré avec une ouverture de fente de 10 μm , et une intensité minimale. A droite : spectre mesuré avec une ouverture de fente de 9 μm et une intensité 25 % supérieure. On donne à chaque fois les spectres d'absorption XAS, pour les deux polarisations circulaires (en haut), ainsi que la différence (en bas)

Pour des molécules de Mn12-ac intactes et fonctionnelles on attend un signal dichroïque bien plus important (On donne à titre de comparaison sur la figure 6.9 certains résultats précédemment obtenus.) Pour une couche "mince" de SMM de type Mn₁₂ avec ligand cyanobiphenyle, sur silicium, on trouve un signal dichroïque de 50%. Une étude publiée²⁴⁶ sur un SMM de type Mn₁₂-ac donne un signal dichroïque de 60%, à 5K et pour un champ appliqué de 5T.

Les comparaisons avec les images de la figure 6.9 ne sont pas vraiment pertinentes, dans la mesure où les SMM déposés ne sont pas identiques, les ligands étant différents. Cette mesure montre malgré tout que le dépôt de SMMs sur une surface modifie le spectre dichroïque. Il semble en tout cas que les SMMS avec un ligand de type C₁₂ déposés sur une surface de PS-PMMA perdent leurs propriétés magnétiques ou qu'elles sont considérablement réduites, voire altérées. Deux hypothèses peuvent à première vue expliquer ceci : soit une dégradation de la molécule aimant suite au dépôt, soit une déformation de sa structure moléculaire du fait des interactions avec la surface qui ferait disparaître les propriétés de type SMM, ou qui

²⁴⁶Truong K.D. et al., *Physical Review B*, **64**, 132413

abaisserait la température de blocage en dessous de la température de mesure. La dégradation des molécules aimants nous semble improbable, puisque le spectre d'absorption mesuré est similaire à celui observé pour un SMM de type Mn_{12} (comme le montrent les mesures de Ghigna *et al.*)

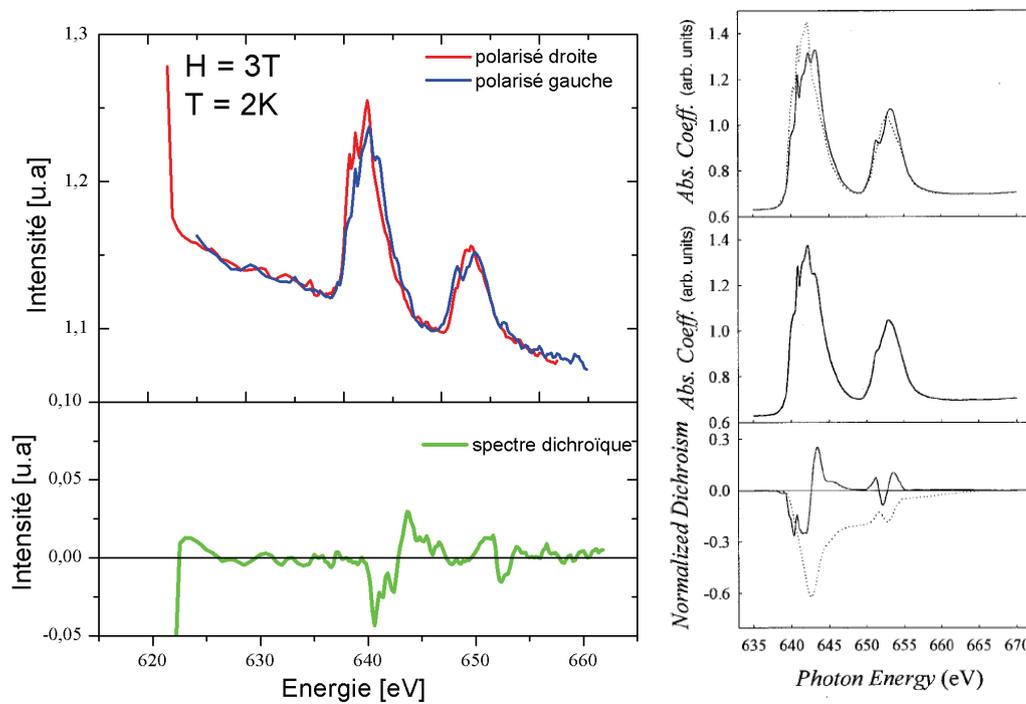


Figure 6.9 : Spectres XMCD précédemment obtenus pour une monocouche de SMM. A gauche : spectre XMCD obtenu précédemment par nos mesures (couche mince de Mn_{12} avec ligands cyanobiphenyle sur silicium). On donne les spectres d'absorption XAS, pour les deux polarisations circulaires (en haut), ainsi que la différence (en bas). A droite : mesures de Ghigna *et al.*²⁴⁷. On représente les deux spectres d'absorption (en haut) et le spectre dichroïque (en bas).

Mais on ne peut conclure définitivement, étant donné que rien ne nous prouve que la mesure n'a pas été entachée de problèmes, que l'échantillon n'a pas été dégradé,... Dans l'intervalle, en attendant une nouvelle mesure de XMCD pour préciser cette dernière, nous avons tenté de mesurer au SQUID un échantillon similaire.

6.2.2. Mesure de SQUID

L'étude par magnétométrie SQUID des SMMs déposés en monocouches est difficile à réaliser. La mesure sur des monocouches partielles de SMMs atteint véritablement la

²⁴⁷ Ghigna P., Campana A., Lascalfiari A., *Phys. Rev. B*, **64**, 132413 (2001)

résolution limite du SQUID. La contribution diamagnétique du ligand aliphatique et surtout du substrat de silicium ne sont pas négligeables, loin de là, devant les effets mesurés, et ce sont les propriétés de type paramagnétiques ou ferromagnétiques des nano-objets étudiés qui sont presque négligeables devant le substrat. La soustraction des effets indésirables produit des mesures avec une assez grande dispersion. Pour réaliser une mesure, il faut dans un premier temps soustraire la contribution du substrat par une mesure de référence à nu, puis retirer encore les contributions du ligand.

La mesure effectuée pour un SMM de type Mn_{12} , avec des ligands aliphatiques hydrophobes, en dessous de la température de blocage est donnée dans la figure 6.10. On peut noter que les points de mesure sont très dispersés, en raison du faible moment magnétique des SMMs. Cette dispersion empêche de constater une ouverture du cycle. Tout juste peut-on noter que les points de mesure expérimentaux semblent s'accorder avec une fonction de Brillouin d'ordre 10, la valeur du spin des molécules-aimants, ce qui serait caractéristique d'un comportement paramagnétique.

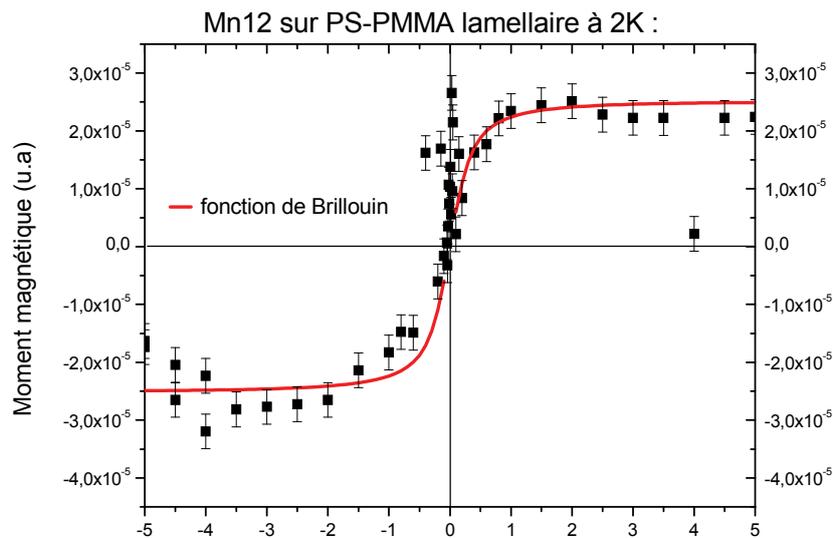


Figure 6.10 : Courbe de SQUID, monocouche de SMMs déposées sur les domaines de PS d'un copolymère dibloc PS-PMMA. La mesure est effectuée à 2K. On représente également la fonction de Brillouin associée, correspondant à $S = 10$.

Mais, pour en être véritablement assuré, d'autres mesures plus sensibles sont nécessaires, et c'est la raison pour laquelle nous avons à nouveau tenté des mesures de XMCD. Cette fois-ci, l'échantillon était quelque peu différent, dans la mesure où l'on ne s'est intéressé qu'au comportement magnétique des SMMs sur une surface, sans chercher à organiser de dépôt. Nous avons ainsi étudié une monocouche de SMMs.

6.2.3. Spectres d'absorption X et information structurale

L'auto-organisation ne peut se produire que dans un système qui conserve une certaine fluidité, de façon à ce que les erreurs de positionnement puissent être corrigées. Une classe de molécules, les cristaux liquides, remplissent ces deux conditions, l'ordre coexistant avec la fluidité²⁴⁸. Des études menées au préalable à l'IPCMS²⁴⁹ ont abouti à la synthèse d'un SMM de type Mn₁₂ aux propriétés mésomorphes, tout en préservant les propriétés magnétiques singulières du cœur. Ces composés notés [Mn₁₂O₁₂(Li)₁₆(H₂O)₄] sont obtenus par substitution des 16 groupes acétate par des dérivés de type acide gallique, notés Li. On peut ainsi former, en fonction du ligand choisi des organisations 1D (de type smectique) ou 3D (en un réseau cubique), stables jusqu'à 150 °C, où l'intégrité du cœur Mn₁₂ responsable des propriétés magnétiques est préservée.

L'échantillon réalisé pour la mesure XMCD est constitué d'une monocouche de molécules aimants, de type Mn₁₂ avec ligands cyanobiphényle (cf. figure 6.11). Un film fin désordonné est d'abord formé par spin-coating d'une solution de SMM dans le dichlorométhane sur un substrat de silicium préalablement lavé au piranha (acide sulfurique + eau oxygénée). Le SMM déposé est un complexe noté [Mn₁₂O₁₂(L_{3,4,5-CB})₁₆(H₂O)₄], qui s'organise suivant une phase smectique lamellaire pour des températures comprises entre 40°C et 150 °C (température de décomposition). En raison de la présence de groupements cyanobiphényle, la molécule aimant adopte une conformation la faisant ressembler à un cylindre allongé. Déposé sur une surface, ces SMMs s'auto-organisent en un réseau hexagonal, avec une distance inter-molécules de 7-8 nm. Le film formé est chauffé à 60°C sous azote pendant 4h.

Il est important de noter que malgré la nouvelle conformation et la capacité d'auto-organisation de ces molécules, les propriétés magnétiques de type SMM ne sont pas modifiées. En particulier, la courbe d'aimantation de ce SMM en volume (échantillon polycristallin) montre un cycle d'hystérésis avec les paliers caractéristique du comportement SMM²⁵⁰. La forme de la courbe d'aimantation à 1,8K est typique d'une orientation aléatoire des composés de type Mn₁₂ à la surface.

²⁴⁸ B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1495 (2007)

²⁴⁹ E. Terazzi, C. Bourgogne, R. Welter, J.-L. Gallani, D. Guillon, G. Rogez, B. Donnio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 490 (2008)

²⁵⁰ Voir Terazzi E., Bourgogne C., Welter R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 490 (2008)

On mesure ensuite par diffraction de rayons X l'épaisseur de la couche obtenue. La figure 6.11 montre la courbe obtenue. On mesure une épaisseur de $25.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Étant donné la taille d'une molécule-aimant (2-3 nm), on peut conclure à une monocouche. La monocouche se forme lors du recuit, certainement aidée par la capacité naturelle d'auto-organisation en réseau mésomorphe de ces SMMs.

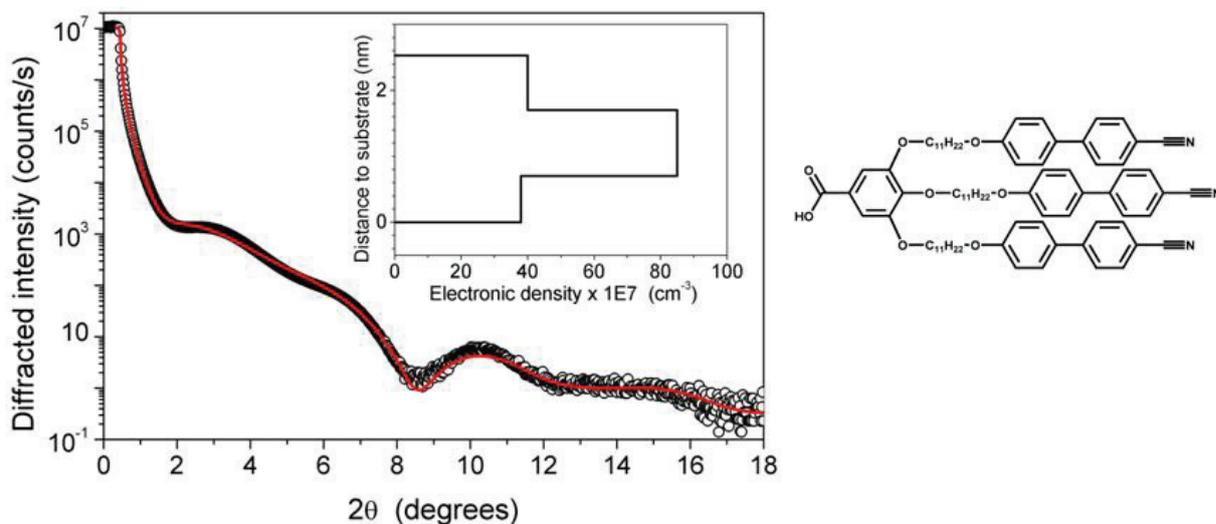


Figure 6.11 : A gauche : Courbe obtenue par diffraction de rayons X en incidence rasante de l'échantillon mesuré par XMCD (points noirs). La ligne rouge correspond à un fit en tenant compte de la densité électronique de l'échantillon donnée en insert. Le maximum observé sur cette courbe de densité électronique est dû aux ions manganèse. A droite : représentation du groupement cyanobiphenyle, ligand du SMM mesuré.

On peut supposer de ce fait que l'on a uniquement une monocouche, même si elle n'est pas parfaite. Il reste des défauts (trous, terrasses), mais qui sont sans conséquence vu que l'on s'intéresse ici à un comportement moléculaire qui ne résulte pas d'effets d'organisations ou d'interactions intermoléculaires.

La technique XMCD, est structurellement sélective, et donne accès à la composition chimique de la couche de surface étudiée. Sa sensibilité va jusqu'au degré d'oxydation des atomes concernés. Dans notre cas, on compare le spectre d'absorption mesuré pour le manganèse avec les spectres d'un SMM avec cœur Mn_{12} dégradé précédemment obtenu. On mesure ainsi le spectre XMCD de cet échantillon, donné sur la figure 6.12

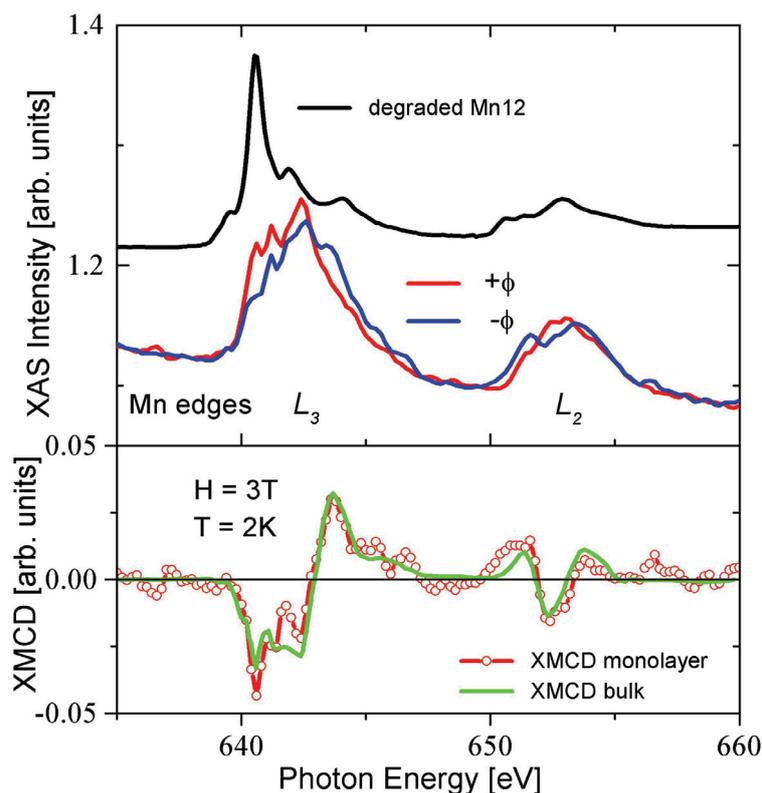


Figure 6.12 : spectre XMCD de l'échantillon mesuré, une monocouche de SMMs avec ligands cyanobiphenyle. On donne les spectres d'absorption des deux polarisations, que l'on compare à celui d'un SMM de type Mn_{12} dégradé précédemment obtenu (en haut). On donne également le spectre dichroïque de la monocouche, comparé à celui du même SMM en bulk (en bas)

L'image du dessus compare les spectres d'absorption de rayons X des SMMs étudiés (en rouge et bleu) et celle du composé dégradé par forte exposition à un rayonnement (en noir). Le signal est relativement bruité, mais il faut se rendre compte que l'on mesure le signal d'environ 10^{11} molécules (estimation faite sur la base d'un faisceau d'aire 1 mm^2 , et de molécules occupant une surface de $2.8 \times 4.1 \text{ nm}^2$). L'image du dessous compare le spectre dichroïque de la monocouche étudiée et des SMMs en 'bulk' (sous forme de poudre).

Trois points nous permettent de conclure à la conservation de la structure moléculaire du Mn_{12} . Tout d'abord, le spectre d'absorption de rayons X ne ressemble pas du tout au spectre du composé dégradé (qui se rapproche plus du spectre d'un oxyde de type MnO , donc du manganèse avec un degré d'oxydation II). On observe néanmoins un pic très faible autour de 641 eV, caractéristique du degré d'oxydation II du manganèse. Nous pensons que ce pic correspond à une petite quantité de l'échantillon (environ 5%) qui est dégradé. Le spectre

d'absorption XAS de cette monocouche est au contraire similaire aux spectres publiés pour les composés de type $Mn_{12}^{251,252}$, que l'on représente sur la figure 6.13 et 6.9.

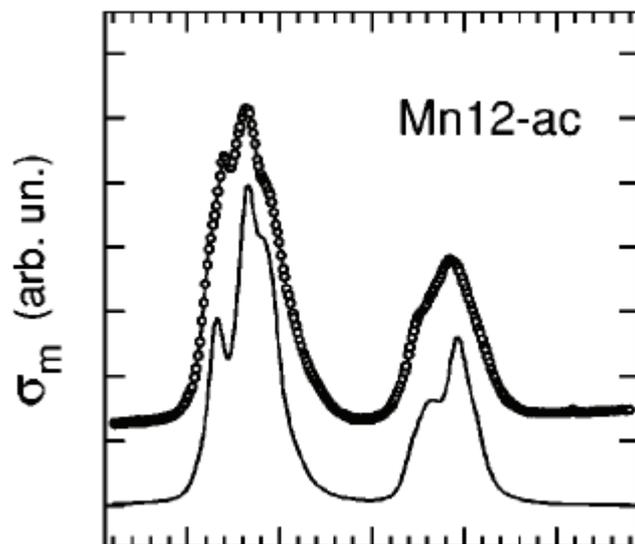


Figure 6.13 : spectres d'absorption XAS du $Mn_{12}\text{-ac}^{253}$, au seuil du manganèse, comparé avec le spectre mesuré.

Enfin, la comparaison des deux spectres de XMCD montre que la monocouche de SMM étudiée est chimiquement et structurellement très proche du même SMM en 'bulk'. L'amplitude du signal dichroïque est de 50 % par rapport au spectre d'absorption de rayons X à 2K, ce qui est compatible avec les mesures effectuées sur le $Mn_{12}\text{-ac}$ et sur le Mn_{12} avec un groupement méthyle pour ligand.

Il reste malgré tout quelques petites différences entre les deux spectres XMCD, liées vraisemblablement à une différence de conformation des cœurs magnétiques du fait du passage en 2D.

Structurellement parlant, les SMMs avec un cœur de type Mn_{12} ne sont donc pas modifiés de manière évidente par le dépôt en monocouche. On peut dès à présent tempérer cette affirmation en notant que les propriétés magnétiques des composés moléculaires sont extrêmement sensibles aux angles et distances interatomiques. Une distorsion subtile de la structure pourrait ne pas apparaître sur nos mesures et néanmoins affecter le magnétisme. Le film n'est endommagé ni par le dépôt, ni par le faisceau, et le comportement magnétique des SMMs déposés en monocouche reste dominé par les atomes de manganèse de type Mn^{3+} et Mn^{4+} du cœur magnétique.

²⁵¹ Moroni R., Cartier dit Moulin C., Champion G., Arrio M.A., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **68**, 064407 (2003)

²⁵² Ghigna P., Campana A., Lascialfari A., Caneschi A., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **64**, 132413 (2001)

²⁵³ Image d'après Ghigna P., Campana A., Lascialfari A., Caneschi A., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **64**, 132413 (2001)

6.2.4. Courbe d'aimantation

L'intensité du signal XMCD est proportionnelle au moment magnétique des électrons impliqués, et donc à l'aimantation globale. Ainsi, en mesurant l'intensité de ce signal, pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué H , on peut obtenir la courbe d'aimantation liée aux atomes de manganèse du SMM. L'enregistrement d'un spectre complet étant trop long, on ne mesure l'aimantation qu'au moyen de quelques points. Les points choisis sont ceux qui offrent une sensibilité maximum, à savoir les sommets de chaque pic – positif ou négatif – du spectre XMCD. Plus précisément, chaque pic correspond en principe à une transition électronique entre deux niveaux distincts. On obtient ainsi en considérant plusieurs pics, plusieurs courbes d'aimantation, chacune indiquant le comportement magnétique de l'électron impliqué dans la transition électronique du pic considéré

On mesure alors la courbe d'aimantation donnée sur la figure 6.14.

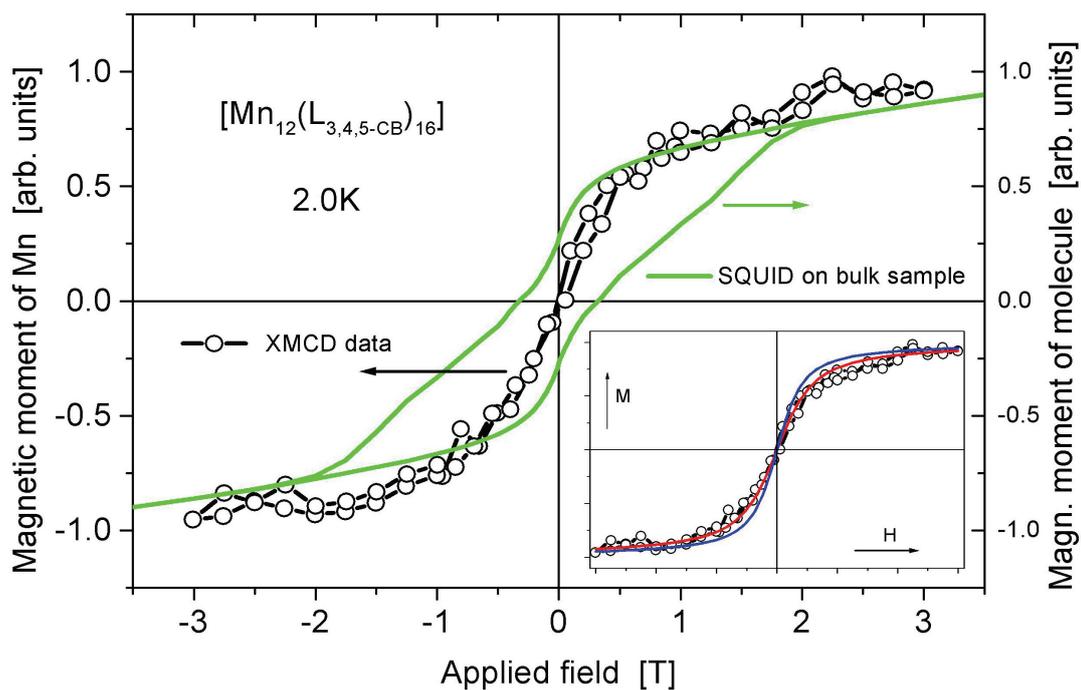


Figure 6.14 : Courbe d'aimantation de la monocouche de SMM à 2K²⁵⁴, déduite des mesures XMCD (en points blanc et ligne noire). La courbe d'aimantation en vert correspond à celle du même SMM en 'bulk', mesuré au SQUID. En insert, on donne un fit des données expérimentales avec une fonction de Langevin, correspondant à $S=9$ (courbe bleue) ou $S=6.25$ (courbe rouge).

La courbe en vert correspond à la courbe d'aimantation obtenue au SQUID du même SMM, en volume. La courbe en noir est la courbe obtenue d'après les spectres XMCD. En inséré, on

²⁵⁴ Grumbach N., Barla A. *et al.*, submitted to EPJB

compare la courbe obtenue expérimentalement avec une fonction de Langevin caractéristique du comportement paramagnétique. La disparition du cycle d'hystérésis caractéristique du comportement ferromagnétique apparaît clairement. L'allure de cette courbe est au contraire typique d'un comportement paramagnétique. Elle s'accorde d'ailleurs plutôt bien avec le tracé de la fonction théorique de Langevin. A 2K, le champ coercitif obtenu au SQUID pour ce SMM en volume est de l'ordre de 0.3T, ce qui n'est clairement pas le cas pour la courbe obtenue par XMCD.

Plusieurs raisons pourraient expliquer la perte du comportement de type SMM du système. On peut invoquer tout particulièrement les déformations de la structure du complexe moléculaire, en raison des contraintes stériques liées au dépôt sur la surface. Le comportement magnétique des SMMs avec cœur Mn_{12} est très sensible à l'environnement électronique des atomes de type Mn^{3+} situés à la périphérie du cœur magnétique. Il n'est pas rare de constater qu'une toute petite variation de l'environnement du cœur magnétique (par exemple en modifiant le ligand) peut modifier considérablement la température de blocage. Le comportement de type SMM est ainsi très dépendant de la structure, de la géométrie des molécules aimants. On peut alors penser que les contraintes stériques liées au positionnement sur la surface d'une monocouche de SMM induisent une perturbation de la position des atomes de la structure liée à l'effet Jahn-Teller²⁵⁵, elle-même responsable de la baisse de la température de blocage²⁵⁶. Il s'ensuit qu'aux températures mesurées, la molécule n'a plus son comportement magnétique typique, même si elle est structurellement intacte.

Nous pouvons donc conclure à la perte du comportement magnétique de type SMM de ces particules après dépôt sur une surface. Soit la surface déforme la structure moléculaire de telle façon que le comportement SMM est perdu, soit il est toujours présent, mais le dépôt diminue la température de blocage en dessous de la température à laquelle nous avons fait nos mesures.

Par ailleurs, les mesures de SQUID sur cet échantillon polycristallin ont montré un spin de 9, alors que la courbe d'aimantation est assimilable à une fonction de Langevin, mais avec un

²⁵⁵ Voir aussi Lis T., *Acta Cryst.*, **B36**, 2042 (1980) ; Aubin S.M.J., Sun Z., Eppley H.J., Rumberger E.M, Guzei I.A., *Inorg. Chem.*, **40**, 2127 (2001)

²⁵⁶ Aubin S.M.J., Sun Z., Eppley H.J., Rumberger E.M, Guzei I.A., *Inorg. Chem.*, **40**, 2127 (2001); Gatteschi D., Sessoli R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 268 (2003)

spin $S \approx 6,3$. Cette différence peut aussi s'expliquer par une distorsion de la structure moléculaire, ou par la présence d'une petite proportion de molécules dégradées.

L'absence de cycle d'hystérésis est très problématique, dans la mesure où elle signifie que la propriété essentielle à notre application a disparu : les molécules n'ont plus leur comportement de type ferromagnétique caractéristique. Des études sont actuellement en cours avec d'autres dérivés du Mn_{12} -Ac et une autre famille de SMM appelée Fe_8 pour éventuellement trouver une molécule qui conserverait son comportement SMM après adsorption sur une surface.

6.3. Magnétisme des nanoparticules

Comme attendu, les nanoparticules d'or sont trop peu magnétiques pour mesurer une courbe d'aimantation au SQUID lorsqu'on les dépose en monocouche organisée sur une surface de PS-PMMA. En revanche, les nanoparticules de ferrite sont bien plus magnétiques, et l'on peut espérer voir une courbe d'aimantation au SQUID même si elles sont déposées en monocouche partielle.

La courbe donnée sur la figure 6.15 a été obtenue pour des nanoparticules de ferrite, avec un cœur magnétique de taille 7 nm. Les mesures ont été faites à 10 K pour augmenter la susceptibilité magnétique de ces nanoparticules et donc la sensibilité.

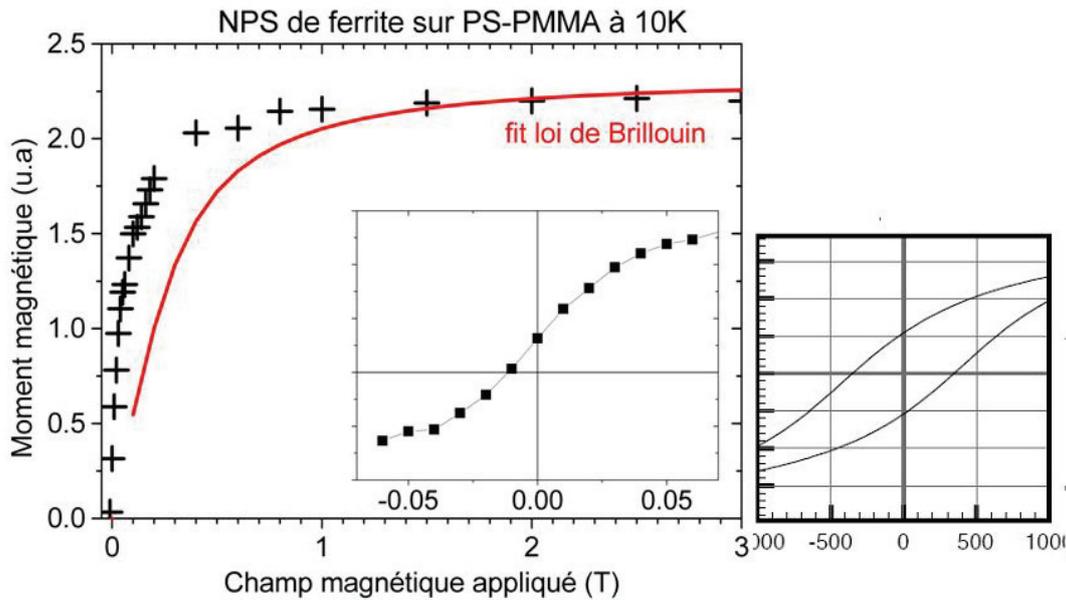


Figure 6.15 : A gauche : Courbe de SQUID, monocouche de nanoparticules de ferrite (taille : 4 nm) déposées sur les domaines de PS d'un copolymère dibloc PS-PMMA. La mesure est effectuée à 10K. On représente également la fonction de Brillouin associée, correspondant à un comportement paramagnétique. En insert : zoom autour du champ nul, où l'on voit l'existence d'une aimantation rémanente et d'un champ coercitif. A droite : zoom autour du champ nul de la courbe de SQUID de ces mêmes nanoparticules en volume (cf. paragraphe 2.2)

On donne sur la même courbe une comparaison avec la loi de Brillouin caractéristique du comportement paramagnétique, on constate un écart important avec cette loi. Si l'on agrandit la figure autour de la zone de champ nul, comme le montre la courbe insérée dans l'image, on peut en conclure que le comportement magnétique des nanoparticules adsorbées est semblable à celui des nanoparticules en 'bulk', que l'on représente sur la figure 7.10, avec un champ coercitif et une aimantation rémanente non nulle. Plus précisément, les valeurs obtenues sont identiques, avec un champ coercitif de 150 Oe, et une aimantation à saturation autour de 1000 μ_B /particule, aussi bien pour le 'bulk' que pour le film. L'aimantation à saturation s'obtient à partir de la mesure SQUID en supposant un taux de recouvrement de la surface de 50%.

Ainsi, les nanoparticules de ferrite conservent leur caractère magnétique lors du dépôt sur une surface. On peut espérer que cela est également vrai pour les nanoparticules d'or, même si la mesure directe n'a pu être faite.

6.4. Anisotropie magnétique

L'intérêt d'un dépôt sélectif et organisé peut aussi se manifester en termes d'anisotropie magnétique. Il s'agirait alors d'une orientation du moment magnétique des nanoparticules ou des SMMs, suivant une direction particulière. Cette direction peut être induite soit par l'architecture des objets considérés, soit par l'organisation du dépôt de ces objets sur une surface. L'image 6.16 décrit la stratégie adoptée afin d'observer un effet d'anisotropie magnétique

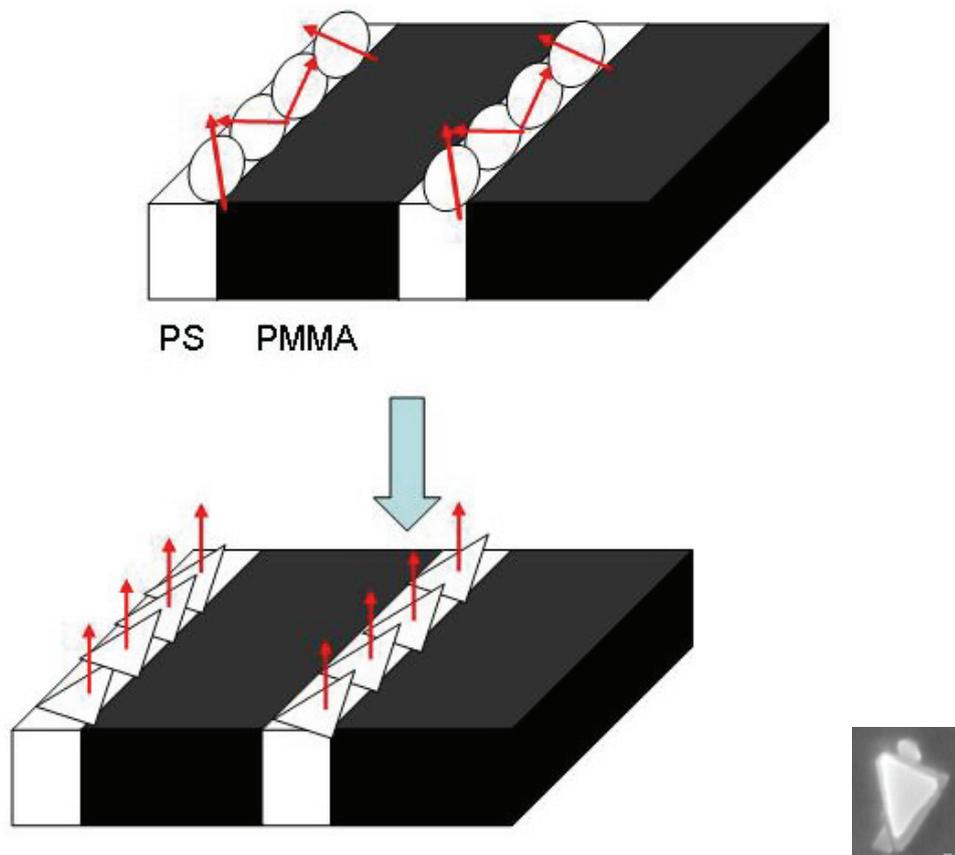


Figure 6.16 : Stratégie adoptée pour observer un effet d'anisotropie magnétique. En haut : en déposant des nanoparticules sphériques, on n'observe aucun effet d'anisotropie. Cet effet apparaît si l'on dépose des nanoparticules triangulaires (en bas).

Si l'on dépose des nanoparticules sphériques, leurs moments magnétiques seront orientés dans n'importe quelle direction de l'espace, sans anisotropie magnétique, même elles sont déposées en ligne droite. En revanche, avec des particules anisotropes, par exemple de forme triangulaire comme indiqué, le dépôt se fera en principe suivant une seule orientation, et par

suite toute particule déposée verra son moment magnétique orienté suivant une seule direction. On peut alors observer un effet d'anisotropie magnétique.

Ainsi, nous avons déposé des nanoparticules de ferrite de forme triangulaire sur une surface structurée par la démixtion d'un copolymère dibloc PS-PMMA, avant d'observer un éventuel effet d'anisotropie magnétique.

Les mesures XMCD ont été effectuées dans un premier temps sur un échantillon orienté à 48° par rapport au faisceau, aimanté sous champ de 1T. Puis, le champ magnétique appliqué est abaissé à 0.1T, et l'on mesure l'absorption de rayons X en polarisation linéaire verticale et horizontale (figure 6.17). Les deux courbes sont identiques, leur différence donnée en bas étant nulle aux imprécisions de mesure et au bruit près. A priori, il n'y a pas de signal magnétique rémanent.

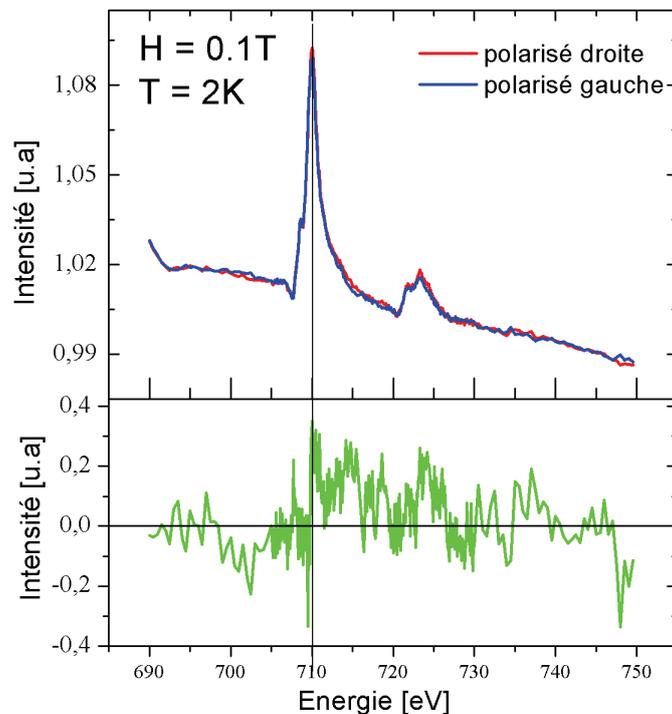


Figure 6.17 : spectre XMLD, en polarisation linéaire, de nanoparticules de ferrite triangulaires sur PS-PMMA. On donne les spectres d'absorption des deux polarisations, (en haut), et le spectre dichroïque de la monocouche (en bas)

En polarisation circulaire, sous un champ de 6T, on mesure les spectres XAS et XMCD pour deux orientations de l'échantillon par rapport au faisceau : à gauche tourné perpendiculairement au faisceau, à droite orienté de 53° par rapport au faisceau (figure 6.18).

La courbe donnée en bleu sur le spectre XMCD correspond à l'intégration de ce dernier, proportionnelle au moment cinétique orbitaire L_z . Il apparaît que le comportement est différent suivant l'orientation de l'échantillon, notamment dans la partie des plus hautes

énergies (négatif en orientation normale, positif si orienté de 53°). Ce qui tendrait à prouver une anisotropie magnétique de l'échantillon. Mais, nous ne pouvons toujours pas expliquer pourquoi le moment cinétique orbitalaire L_z change de signe suivant la position de l'échantillon.

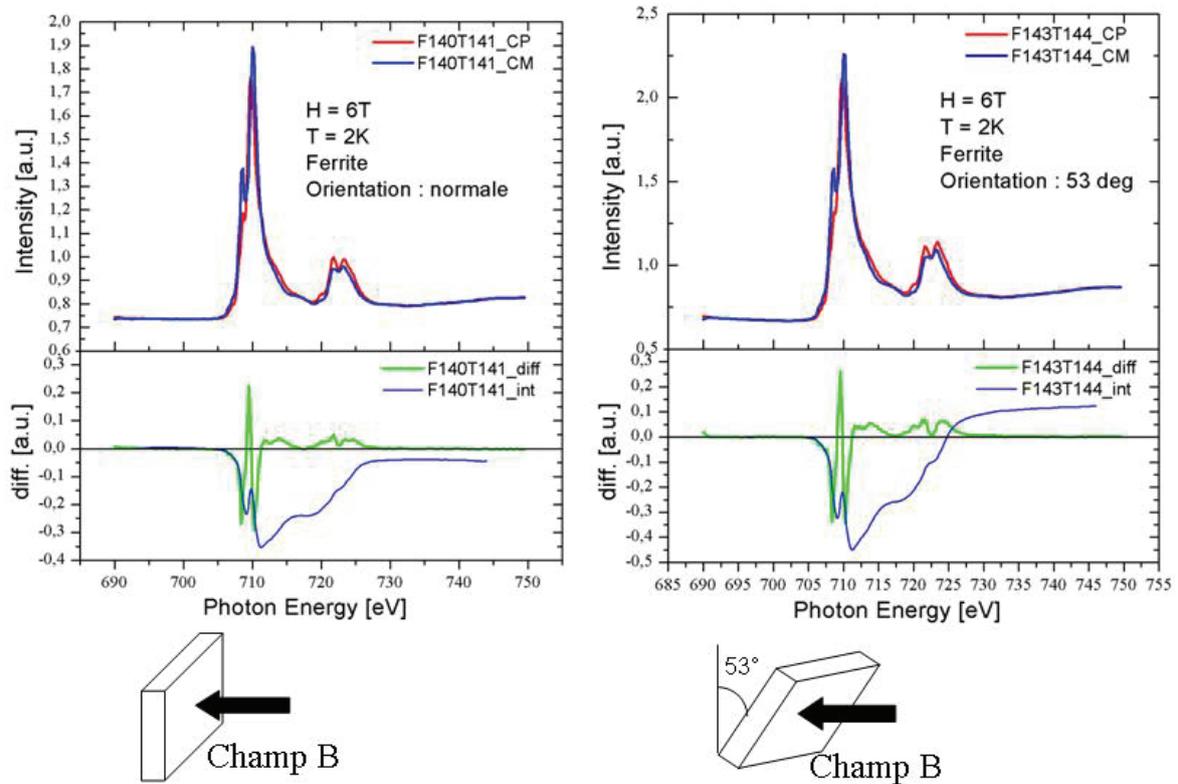


Figure 6.18 : spectre XMCD, en polarisation circulaire, de nanoparticules de ferrite triangulaires sur PS-PMMA. On donne les spectres d'absorption des deux polarisations, (en haut), et le spectre dichroïque de la monocouche (en bas). A gauche : surface perpendiculaire au champ. A droite : échantillon tourné de 53° .

Par ailleurs, les spectres XMCD publiés par Letard *et al.*²⁵⁷ dans le cas d'un autre SMM à cœur Fe_8 sont donnés dans l'image 6.18. Le pic du fer montre un comportement de type Fe^{3+} octaédrique, et l'on observe un signal dichroïque de 40% au seuil du fer (mesure effectuée à 4K et 7T). Le L_z lui tend vers 0 aux énergies les plus hautes, à cause du phénomène de blocage (quenching) du moment orbital par le champ cristallin. Ces mesures confirment que l'effet d'anisotropie observé est bien lié aux atomes de fer.

²⁵⁷ Letard I., Saintavit P., Cartier dit Moulin C., Kappler J.P., Ghigna P., *J. Appl. Phys.*, **101**, 113920 (2007)

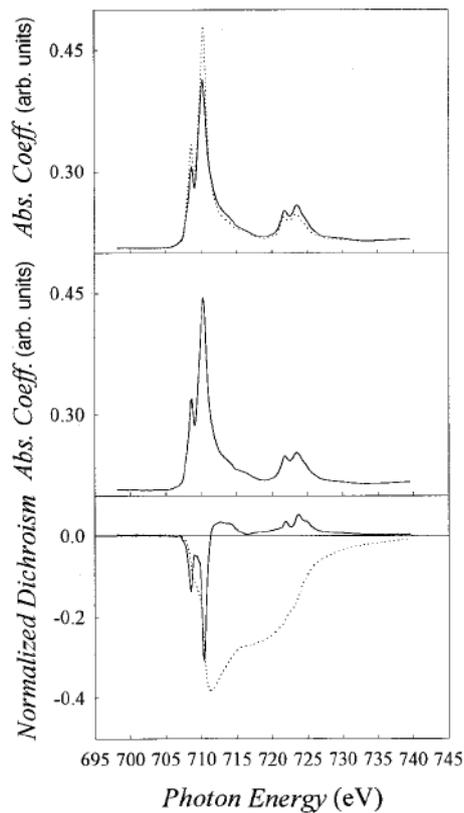


Figure 6.18 : spectre XMCD d'un SMM à cœur de type Fe_8 , publié par Letard et al. On donne les spectres d'absorptions XAS (en haut) et le signal dichroïque (en bas).

Les nanoparticules de ferrite triangulaires possèdent une anisotropie magnétique, qui se retrouve dans les propriétés magnétiques du dépôt.

Plusieurs questions restent encore en suspens, et nécessiteraient entre autre de nouvelles mesures XMCD afin d'y répondre :

- Quelle est l'origine du moment cinétique orbitalaire L_z non nul ?
- Y'a-t-il réellement un effet d'anisotropie qui explique ces différences ?

Les mesures XMCD sont préliminaires mais ces observations sont particulièrement intéressantes. L'anisotropie magnétique observée est liée ici à l'anisotropie de forme des particules triangulaires. Mais cette anisotropie peut être également engendrée par un dépôt anisotrope. Ce pourrait être le cas notamment pour un dépôt de nanoparticules magnétiques sphériques sur une surface structurée par la démixtion du PS-PMMA en lamelles droites.

Nous avons alors tenté de voir un effet d'anisotropie magnétique, cette fois-ci lié à l'anisotropie du dépôt plutôt qu'à l'anisotropie de forme des nanoparticules. En déposant des nanoparticules sur les domaines de PS d'une démixtion lamellaire orientée sur surface gravée,

on peut orienter le dépôt et donc les moments magnétiques des nanoparticules étudiées suivant 3 axes, parallèles ou perpendiculaires au champ appliqué.

Les mesures ont été effectuées au SQUID, en déposant des nanoparticules de ferrite (taille : 4nm) sur des domaines lamellaires orientés de PS-PMMA. Les courbes d'aimantation résultantes au voisinage de $H=0$ sont données sur la figure 6.19.

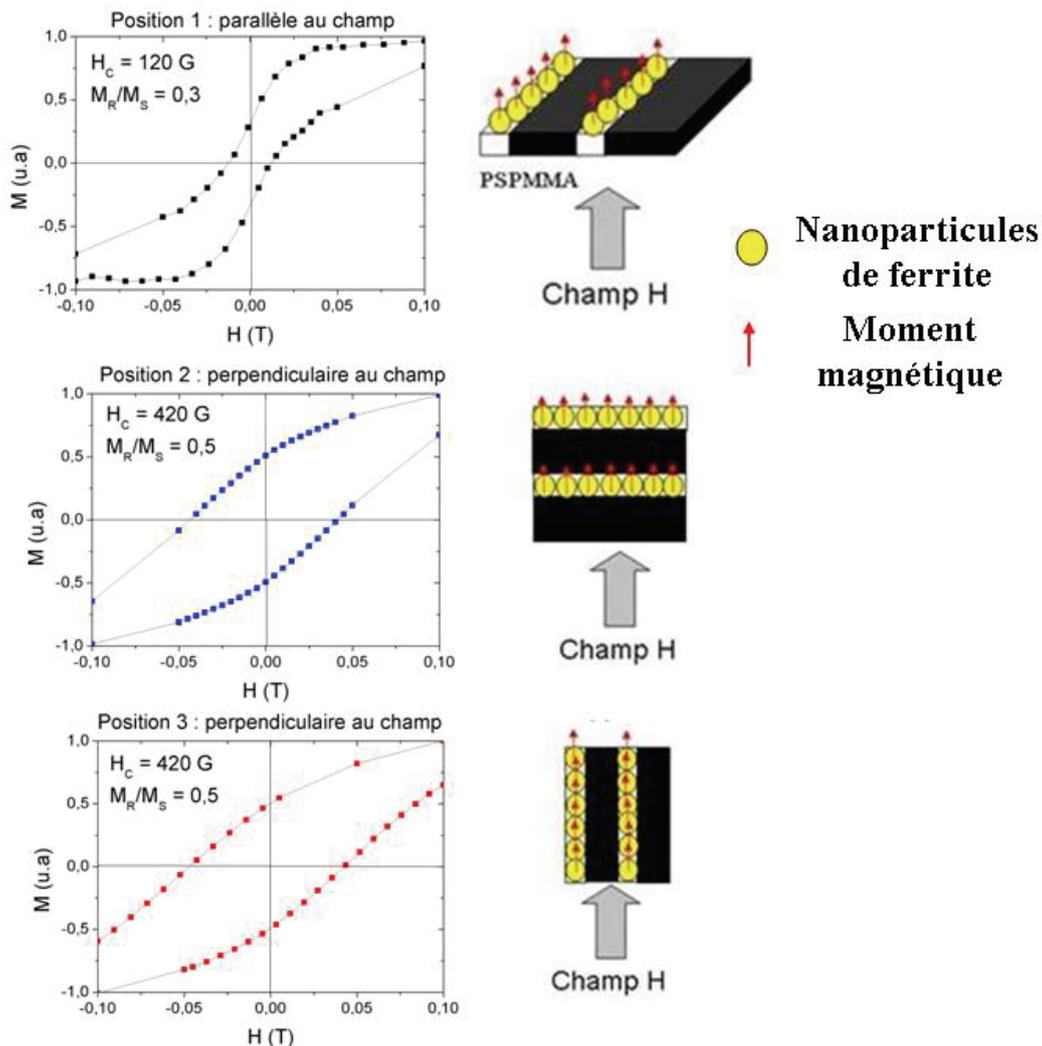


Figure 6.19 : Courbes d'aimantation des nanoparticules de ferrite (taille : 4nm) déposés sur un film de PS-PMMA en domaines lamellaires orientés, pour 3 orientations de l'échantillon. A gauche : orientation parallèle au champ. Au centre et à droite : orientation perpendiculaire. On schématise en-dessous les différents systèmes mesurés.

L'effet mesuré est à la fois surprenant et totalement contre-intuitif. L'anisotropie du dépôt se traduit par un comportement magnétique différent suivant que les domaines lamellaires orientés de nanoparticules sont disposés parallèlement ou perpendiculairement au champ. Lorsque les lignes droites sont parallèles au champ le moment magnétique rémanent de même

que le champ coercitif sont plus bas, et se rapprochent plus du comportement des mêmes nanoparticules en 3D ($H_C = 150 \text{ G}$; $M_R/M_S = 0,3$). Au contraire, lorsque les mêmes lignes sont perpendiculaires au champ, le champ coercitif comme le moment rémanent augmentent. Ce qui est très surprenant, étant donné que la première situation est la plus stable et la plus favorable énergétiquement !

Les hypothèses pour expliquer cette différence s'orientent vers un couplage de type dipolaire entre les domaines de nanoparticules. Les interactions dipolaires s'exercent à la fois entre les particules d'un domaine lamellaire, mais également entre deux domaines, que l'on représente comme des fils magnétiques discontinus, de longueur très supérieure à leur largeur, composés d'une infinité de petites particules magnétiques. La différence de comportement provient à priori du couplage dipolaire interdomaines. Les calculs sont en cours pour expliquer pourquoi la position 1 a la rémanence la plus faible mais est en même temps relativement stable puisque la saturation se fait très rapidement ; pourquoi également les positions 2 et 3 présentent les mêmes courbes d'aimantations alors que l'interaction dipolaire entre les domaines est une fois positive (position 3), une fois négative (position 2) ! Les modélisations faites ne permettent pas pour l'instant d'expliquer ces comportements de façon satisfaisante.

Le phénomène d'anisotropie magnétique peut cependant être mis en évidence sur des nanoparticules de ferrite à l'aide de mesures de micrométrie à SQUID. Ce qui pourrait permettre de répondre aux questions posées par les mesures d'anisotropie magnétique faites en utilisant les techniques de XMCD. En effet, dans ce dernier cas, la mesure n'a été faite que pour 2 angles. Une étude du phénomène, avec mesure du moment magnétique en fonction de l'angle de positionnement de l'échantillon permettrait vraisemblablement d'avancer vers une compréhension du phénomène, mais cette mesure est matériellement impossible à conduire en XMCD. En revanche, des mesures de SQUID, en faisant varier l'angle entre l'échantillon et le champ magnétique appliqué sont tout à fait envisageables, même si l'appareil dont nous disposons ne permet pas de faire varier cet angle.

Conclusions

Lors de nos travaux, nous avons montré qu'il était possible d'organiser le dépôt de nano-objets magnétiques, parmi lesquels les molécules-aimants, avec plusieurs niveaux d'organisation :

- Par lithographie optique : sur des surfaces gravées, les objets s'organisent à l'intérieur de canaux de 200 nm de largeur (**échelle 100 nm**).
- Par nano-structuration : la démixtion d'un copolymère dibloc structure une surface à l'échelle de la dizaine de nanomètres pour la rendre sélective à un dépôt (**échelle 10 nm**).
- Par auto-organisation : spontanée des objets étudiés, qui forment un réseau de périodicité nanométrique (**échelle 1 nm**).

Cette organisation multiniveaux et multiéchelles est représentée sur une image de synthèse, figure 7.1

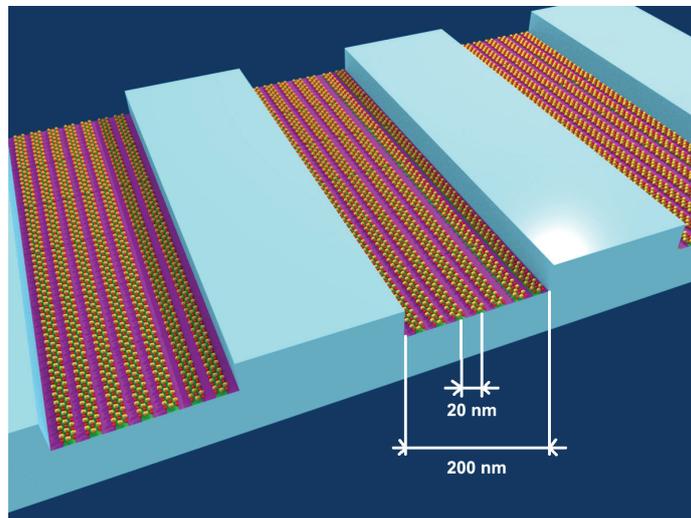


Figure 7.1 : Représentation en images de synthèse de l'organisation multiéchelle de nano-objets. Auto-assemblage sur des lamelles orientées de copolymère.

Les copolymères dibloc offrent la possibilité de structurer une surface en formant des réseaux de lignes nanométriques auto-organisées. Ces nano-objets peuvent posséder un comportement magnétique individuel, et pourraient servir de support pour stocker à très haute densité une information magnétique. La voie envisagée pour former le réseau organisé

présente de nombreux avantages : simplicité, efficacité, coût peu élevé, reproductibilité, adaptabilité à de nombreux systèmes pour de nombreuses applications possibles. Elle tient compte de la fragilité des objets possédant des ligands organiques.

L'une des principales difficultés soulevée lors de cette étude tient dans le fait d'observer directement un dépôt structuré d'objets nanométriques magnétiques. Les techniques de microscopie sont délicates et demandent le développement de moyens originaux pour contourner les difficultés inhérentes à l'observation.

Nos expériences ont montré que les nano-objets magnétiques que nous avons envisagés posent néanmoins des problèmes : les SMMs à base Mn_{12} -Ac ne sont plus ferromagnétiques après dépôt, le faible moment des particules d'or les rend difficiles à observer, les particules de ferrites sont superparamagnétiques à température ambiante et elles sont comparativement beaucoup plus grosses. Des progrès sont donc à faire en amont, au niveau de la synthèse de nouveaux objets nanométriques magnétiques.

Malgré tout, l'étude des propriétés magnétiques des nano-objets étudiés a permis de dégager un certain nombre de faits. Entre autres, la persistance des propriétés structurales des SMMs après dépôt, la persistance des propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite, ce que l'on suppose être vrai également pour l'or. Le dépôt organisé est également à l'origine d'une anisotropie de positionnement de particules magnétiques le long des lignes organisées. Nos études laissent à penser que cette anisotropie se répercute au niveau magnétique, même si les mesures restent à confirmer. Pour l'étude du comportement magnétique de nano-objets à très basse température, la technique de spectroscopie XMCD, malgré toutes les contraintes d'utilisation, reste à l'heure actuelle la technique privilégiée.

A n'en pas douter, nano-objets magnétiques, nanoparticules ou molécules-aimants ont tous les atouts pour devenir les nano-objets magnétiques de demain, ceux par qui passera la révolution technologique du stockage de l'information. En plus des avantages que nous avons eu l'occasion de présenter, cette classe d'objets s'inscrit dans le champ d'applications bien plus vaste des molécules hybrides organiques-inorganiques, qui permet de mélanger les propriétés des matériaux organiques (propriétés optiques, de mise en œuvre, biocompatibilité,...) et inorganiques (propriétés électriques, magnétiques,...). Cette voie de

recherche est actuellement extraordinairement dynamique, et nous n'avons fait qu'en effleurer l'ensemble des opportunités.

Dans le cadre du stockage magnétique, la formation d'un réseau nanométrique ordonné de molécules aimants est l'objectif ultime. Chaque molécule aurait un propre état magnétique qui serait ensuite lu par un système pour former la mémoire magnétique du futur, comme on le représente sur la figure 7.2 :

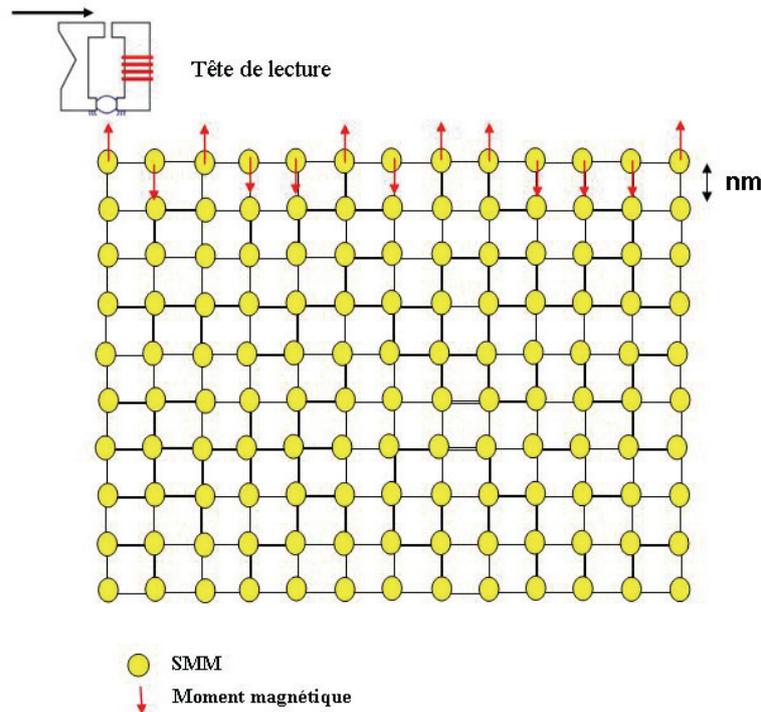


Figure 7.1 : *La mémoire du futur ? Réseau de SMMs au comportement magnétique individuel*

Une étude théorique récente²⁵⁸ montre qu'il est possible de former un réseau bidimensionnel ferromagnétique stable à partir de SMMs, à condition que l'anisotropie uniaxiale soit suffisante et que le substrat soit adapté. La stabilité est le résultat d'interactions entre SMMs, avec même pour conséquence une élévation de la température de blocage jusqu'à 15K. Notre système pourrait être une solution pratique au cas théorique étudié.

Il est nécessaire pour y parvenir de chercher à améliorer la qualité du dépôt, en optimisant le choix du copolymère dibloc et des ligands des nano-objets magnétiques. Nous avons choisi pour cette étude un copolymère dibloc parfaitement connu, et des nanoparticules déjà étudiées

²⁵⁸ Zheng R., Liu B.G., *J. Appl. Phys.*, **106**, 054316 (2009)

au sein de notre laboratoire, mais il est certainement possible de développer des systèmes plus adaptés à la situation. Par exemple, nos échantillons étaient construits avec l'aide des seules forces hydrophiles/hydrophobes, on pourrait imaginer d'utiliser d'autres interactions : liaisons H, forces dipolaires électrostatiques, liaisons covalentes.

Nous sommes aussi conscients que le problème de l'adressage n'est pour le moment pas résolu. Une prochaine voie de recherche parallèle pourrait précisément traiter de l'adressage de ces objets magnétiques. Par exemple, en utilisant une pointe STM magnétique (SP-STM) pour faire passer un courant tunnel de façon à modifier l'état magnétique d'une nanoparticule.

Enfin, il est déjà envisagé d'introduire un niveau d'organisation supplémentaire en formant des réseaux binaires de nano-objets sur les lamelles de copolymère. Il a déjà été démontré²⁵⁹ qu'il est possible de former des réseaux binaires (voire ternaires) de nanoparticules par auto-organisation sur des surfaces. On peut donc imaginer réaliser un jour, par des méthodes simples, des organisations multiéchelles de nano-objets possédant des propriétés complémentaires (par exemple optiques, magnétiques, électroniques,...), comme illustré par l'image de synthèse de la figure 7.3.

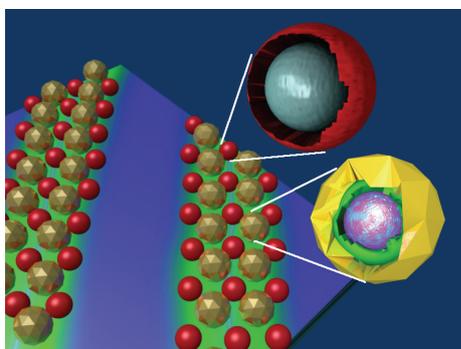


Figure 7.3 : Réseau binaire de nanoparticules avec structure interne, auto-organisées sur les lamelles.

²⁵⁹ Shevchenko E., Talapin D., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3620 (2006)

Annexe

7. Présentation des appareils de mesure

7.1. Microscopie à force atomique AFM

7.1.1. Principe général

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique de mesure particulièrement répandue dans la mesure où elle donne directement des informations sur la topographie d'une surface à l'échelle nanométrique, et ceci sans que la surface n'ait d'autres propriétés nécessaires (conductivité électrique, présence de noyaux lourds,...).

L'AFM est constitué d'une pointe, montée sur un microlevier, et qui balaie la surface étudiée. On mesure pendant le balayage l'interaction entre l'échantillon et cette pointe, proportionnelle à la distance entre la pointe et l'échantillon. On agit par un paramètre de rétroaction pour contrôler la distance entre la pointe et l'échantillon, et on mesure la hauteur de la pointe. On peut ainsi reconstituer l'image de la topographie de la surface. La pointe est en général réalisée en silicium, et son rayon de courbure est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Lorsque la pointe parvient à proximité immédiate de la surface des forces agissent sur la pointe, principalement des forces de Van der Waals attractives ($F_{El} = 4\pi R\sigma^2 L_D e^{(-h/L_D)}$, avec L_D la longueur de Debye), ou de répulsion électrostatique entre les électrons de la pointe et du cortège électronique de l'échantillon. Ces forces entraînent une déviation du mouvement de la pointe, qui peut être mesurée. Cette variation est associée à la hauteur entre l'échantillon et la pointe, et donc à la topographie de la surface.

D'autres forces peuvent également être prises en considération : forces mécaniques, liaison chimique, forces de solvation, effet Casimir. Lorsque l'échantillon mesuré est magnétique,

des forces magnétiques sont également mesurables, et l'on parlera alors de Microscopie à Force Magnétique (MFM).

Si la pointe était maintenue à une hauteur constante, il y aurait un risque de voir la pointe heurter la surface. On préfère donc en général maintenir une hauteur constante entre pointe et échantillon, donc une force constante, par un système de rétroaction.

Le balayage de la surface est assuré par un système piézoélectrique avec une précision de l'ordre de l'Angström. Ce système piézoélectrique permet de balayer la surface en x et en y, et de déplacer la pointe suivant z afin de maintenir la distance pointe-échantillon constante. En général, on utilise un système « tripode », avec trois piézoélectriques (cf. figure A.1) chacun responsable du déplacement suivant les trois directions, afin de minimiser les effets de distorsion.

On représente le fonctionnement d'un AFM comme sur la figure A.1.

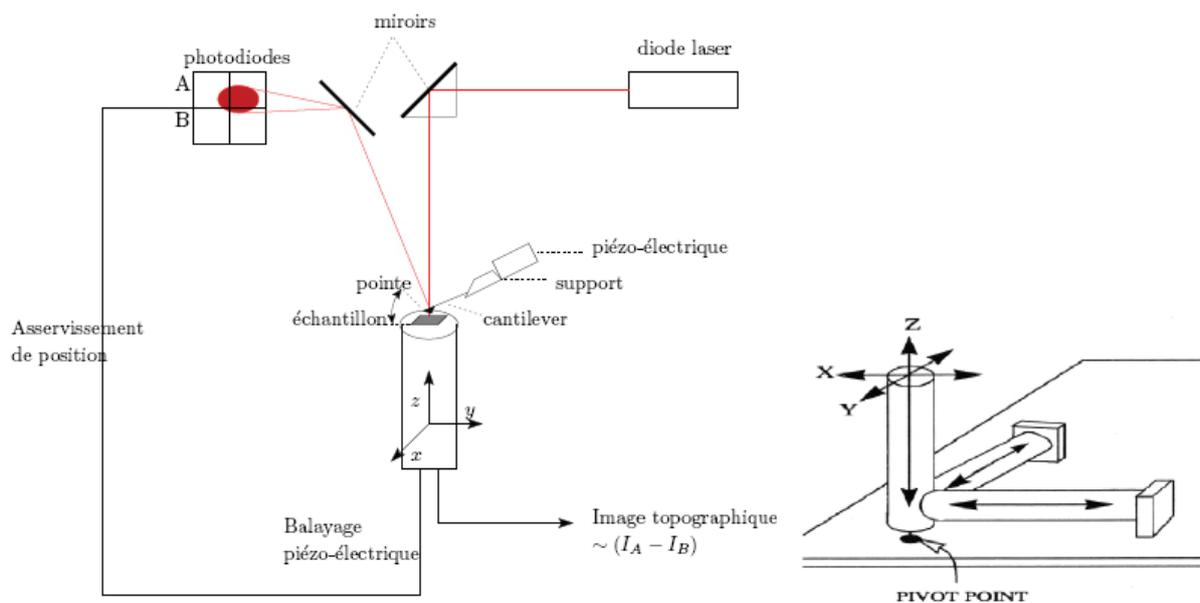


Figure A.1 : Schéma de fonctionnement d'un AFM. Le faisceau laser est envoyé sur la pointe, dont le mouvement est dépendant de la topographie de l'échantillon, et le réfléchit vers un système de photodiode. A droite : schéma agrandi du système de 3 piézoélectriques pour un balayage en 3D.

La façon la plus courante de mesurer la déviation du levier est d'utiliser la réflexion d'un laser. La pointe est alors montée sur un levier réfléchissant, sur lequel on envoie un rayon laser. La déviation du rayon laser mesure l'infléchissement (dans un sens ou dans l'autre), et donc la variation des forces d'interaction entre la pointe et la surface. La position du faisceau laser réfléchi est donc indispensable à la mesure de la déviation du levier, et ceci est effectué

par un quadrant de photodiodes – c'est-à-dire une photodiode circulaire divisée en quatre parts égales selon deux diamètres.

L'intérêt de la mesure par laser est essentiellement la facilité de mise en œuvre, mais elle permet aussi d'accéder à une mesure secondaire qui est celle de la friction. En effet, la pointe balaie la surface à une certaine vitesse ; à partir du moment où elle est en contact, ceci génère des frottements, et donc infléchit le levier autour de son axe. Cette déviation implique une différence de tension non plus entre le haut et le bas du quadrant, mais entre la droite et la gauche. On peut ainsi avoir accès aux forces de frottement existant entre la pointe et la surface, et donc de façon qualitative à la nature chimique de la surface. Il y a donc deux types de signaux accessibles par l'AFM : un signal dit « topographique », et un signal « de phase ». Dans ce dernier cas, la nature chimique différente en différents points de l'échantillon offre le contraste nécessaire à la réalisation de l'image.

7.1.2. Modes d'utilisation de l'AFM

Il existe en réalité trois modes d'utilisation de l'AFM, chacun avec ses caractéristiques et qui peuvent être utilisés pour obtenir l'image la mieux adaptée aux circonstances : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent.

- Le mode contact ou mode statique consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, et est donc repoussée du fait du principe de Pauli ce qui entraîne la déviation du levier. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation. En mode contact, la force entre la pointe et l'échantillon est maintenue constante pendant le balayage, en maintenant une déviation constante. Le mode contact est particulièrement simple dans son fonctionnement et offre une grande résolution dans les 3 directions de l'espace. Mais, en utilisant ce mode, la pointe et l'échantillon peuvent vite s'endommager
- Le mode non-contact ou mode dynamique utilise, lui, les forces attractives. Le levier est excité, à une fréquence qui correspond ou se rapproche de sa fréquence de résonance. L'interaction pointe-échantillon modifie alors l'amplitude de l'oscillation, la phase ou la fréquence de résonance, et ces modifications renseignent sur la surface

considérée. La rétroaction s'effectue soit sur la fréquence de résonance, soit sur l'amplitude des oscillations.

En modulation de fréquence, on mesure les changements de fréquence. Cette mesure est très précise, et a donné lieu dans les conditions de l'ultravide à la première mesure à l'échelle atomique par AFM. En modulation d'amplitude, on mesure l'amplitude ou la phase de l'oscillation du levier. La variation de phase renseigne également sur la nature chimique de la surface. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles, et nécessitent un environnement à faible bruit. En pratique, le vide est plus que conseillé pour obtenir une résolution suffisante.

- Le mode contact intermittent dit "tapping", de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. L'amplitude d'oscillation du levier est très importante, en général entre 100 et 200 nm. Lorsque la pointe se rapproche de la surface, l'interaction avec les forces agissant sur le levier (Van der Waals, interaction dipôle-dipôle) tend à diminuer l'amplitude de l'oscillation de la pointe. Un système d'asservissement électronique contrôle la hauteur entre la pointe et l'échantillon. Ce système ajuste la hauteur de la pointe de façon à maintenir la distance pointe-échantillon et donc l'amplitude de vibration constante. Il s'agit d'une amélioration par rapport au mode contact, dans la mesure où la pointe est plus éloignée de l'échantillon et où donc il y a moins risque d'endommager la pointe ou la surface.

La résolution latérale de l'appareil correspond essentiellement au rayon de courbure de la pointe, comme le montre la figure A.2. Mis à part le mode non-contact, dont on a déjà souligné la difficulté de mise en pratique, l'AFM utilise des forces répulsives, c'est-à-dire de contact. Il en résulte que les pointes trop fines s'usent rapidement - sans compter la détérioration de la surface ! C'est là tout l'intérêt du mode « tapping » : puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent bien moins vite, et on peut donc utiliser des pointes très fines (de l'ordre d'une dizaine de nm). La résolution latérale est de fait de l'ordre de la dizaine de nanomètres,

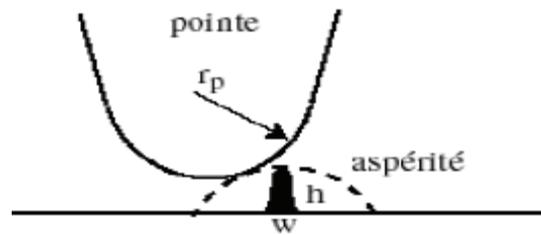


Figure A.2 : visualisation d'une pointe ADM. La courbure de la pointe limite la résolution à une dizaine de nanomètres.

Mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'[Angström](#) : on peut aisément visualiser des marches atomiques sur une surface propre. La surface visualisable dépend de la céramique piézoélectrique utilisée, et peut aller de la centaine de nanomètres à environ 150 micromètres.

7.1.3. Autre microscopie à champ proche : le microscope à effet tunnel STM

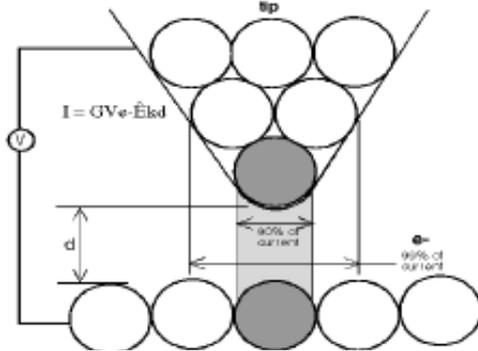
La microscopie à effet tunnel (ou STM pour Scanning Tunnelling Microscopy) est un autre exemple de microscopie dite à champ proche (voir figure A.3). Dans les deux cas il s'agit d'approcher une pointe infiniment près de la surface à observer, de façon à générer des effets observables et d'en déduire la topographie de la surface.

Dans le cas de l'AFM, on mesure des forces électrostatiques dépendantes de la hauteur pointe-échantillon. Dans le cas du STM, on approche une pointe conductrice de la surface, suffisamment près pour permettre le passage d'électron de la pointe vers l'échantillon par effet tunnel. Le courant tunnel créé dépend lui aussi de la distance pointe-échantillon. On a accès ainsi à la distance entre la pointe et l'échantillon, et le balayage permet comme pour l'AFM d'obtenir une image de la topographie de la surface.

En théorie, le STM a une résolution beaucoup plus précise que l'AFM (inférieure au nanomètre). En revanche, il est nécessaire que la surface soit parfaitement conductrice pour permettre la formation, le passage et la mesure du courant tunnel. Dans notre cas, la couche de polymère utilisée suffit à isoler l'échantillon et à empêcher le passage de ce courant. C'est pourquoi nous n'avons pu utiliser de mesure par STM.

• **STM**

Détection du courant tunnel



• **AFM**

Déflexion d'un levier élastique

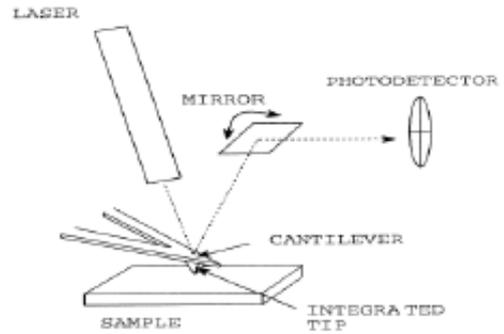


Figure A.3 : STM et AFM. Avec le STM (à gauche), on détecte le courant tunnel entre la pointe et l'échantillon. Avec l'AFM (à gauche), on détecte le courant issu de la réflexion d'un faisceau laser sur une pointe, capté par une photodiode

7.2. Microscopie électronique : SEM et TEM

La microscopie électronique permet d'atteindre des résolutions de l'ordre du nanomètre, voire en deçà pour la microscopie électronique en transmission (TEM). Elle se base sur les mêmes principes que la microscopie optique traditionnelle, appliqués à une source d'électrons de longueur d'onde bien plus petite. La surface observée est illuminée par un faisceau d'électrons qui interagit avec la surface, permettant ainsi de recréer l'image de cette dernière à l'échelle atomique.

7.2.1. *Principe de fonctionnement*

Les particules subatomiques ont une longueur d'onde, donnée par la loi de de Broglie $\lambda = h/mv$, comparable à la taille d'un atome. Ainsi, des électrons accélérés par une différence de potentiel de 100 kV entre 2 électrodes ont une longueur d'onde donnée par

$$\lambda = \frac{12.3 \text{ \AA}}{\sqrt{V + \frac{V^2}{10^6}}} = 0,037 \text{ \AA}$$

C'est-à-dire une valeur très inférieure à celle des sources de rayonnements à haute énergie (rayons X,...). Or, selon la théorie d'Abbe, la résolution

rayonnements à haute énergie (rayons X,...). Or, selon la théorie d'Abbe, la résolution

maximum qu'il est possible d'obtenir avec un microscope peut être exprimée à l'aide de la longueur d'onde d'illumination λ , de l'indice de réfraction n en sortie d'objectif, et du demi angle du cône de lumière maximum accessible α :

$$d = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin \alpha}$$

La résolution que l'on peut atteindre en envoyant un faisceau d'électrons peut donc atteindre en théorie des distances atomiques.

Dans un microscope électronique, les électrons accélérés sont générés par un canon à électrons comprenant une source et un champ électrique produit par une différence de potentiel entre la source et une anode, puis focalisés sur l'échantillon par des lentilles magnétiques ou électrostatiques. Le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon et le contraste spatial résulte de différences de densité ou de composition chimique. On mesure alors la topographie de la surface à l'aide d'un détecteur approprié, permettant ainsi de former une image de l'échantillon.

Il existe deux techniques de microscopie électronique couramment utilisées, chacune avec ses avantages, ses inconvénients, son champ d'utilisation : la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) et la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM). Nous avons utilisé les deux techniques lors de cette étude, et c'est pourquoi nous présenterons très brièvement chacun des deux microscopes électroniques. Il existe de nombreux cas d'applications, de nombreuses possibilités offertes par chacune de ses techniques, mais nous ne présenterons que les principes physiques sous jacents aux modes utilisés lors de ce travail.

7.2.2. Microscopie électronique en transmission, TEM

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons traverse un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,8 Å.

Une couche ultramince d'un échantillon est placée sous un faisceau d'électrons, et le faisceau modifié par interaction avec l'échantillon est ensuite projeté pour former l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

Un microscope électronique en transmission est principalement composé des éléments suivants :

- un canon à électron, qui fournit le faisceau électronique. Il existe plusieurs types de sources d'électrons, par émission thermoionique, par émission par effet de champ ou par émission par effet Schottky.
- de lentilles magnétiques.
- d'un système de détecteurs d'électrons.

Ces éléments sont placés dans un vide variant de 10^{-7} mbar pour le détecteur CDD à 10^{-10} mbar pour la source d'électrons. La figure A.4 représente un microscope électronique en transmission.

Les lentilles électrostatiques ne sont pas adaptées pour des tensions élevées, et l'on utilise alors pour focaliser le faisceau électronique incident un système de lentilles magnétiques. Une lentille magnétique consiste en une bobine parcourue par un courant. Il se produit alors un champ magnétique, et par application de la loi de Lorentz, une force $\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}$ qui s'exerce sur le faisceau d'électrons. Cette force ne modifie pas l'énergie des électrons, et ne modifie que leur trajectoire. On peut en outre changer simplement la valeur du champ en modifiant le courant dans la bobine.

Il y a en réalité trois types de lentilles dans un TEM, comme on peut le voir sur la figure A.4 :

- Un condenseur, utilisé pour contrôler l'illumination de l'échantillon, en concentrant le faisceau d'électrons en provenance de la source.
- Un objectif, utilisé pour agrandir l'échantillon (l'échantillon est ici inséré entre les deux lentilles objectifs).
- Des lentilles projecteur, qui projette l'image de l'échantillon sur un écran.

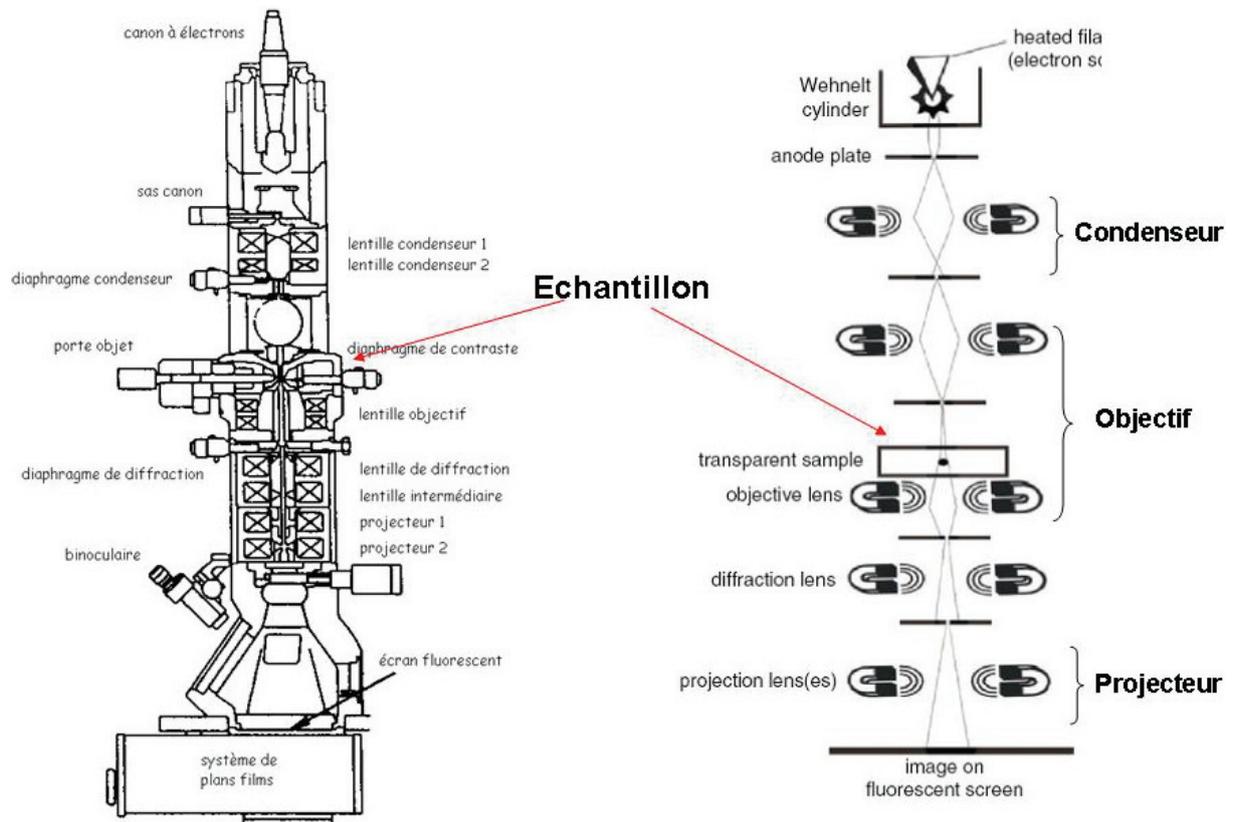


Figure A.4 : Schéma de base du fonctionnement d'un TEM (à gauche) et parcours du faisceau d'électrons (à droite)

L'image obtenue est ensuite transformée en image photonique, qui est traitée de la même façon que dans un microscope photonique, avec la possibilité d'un enregistrement sur un film photographique ou un capteur CCD.

La résolution du TEM est limitée en pratique par un certain nombre d'aberrations qui peuvent apparaître : aberrations géométriques (comme l'aberration sphérique ou l'astigmatisme) ; aberration chromatique (due aux faibles variations de l'énergie du faisceau autour d'une certaine valeur, ce dernier n'est donc pas monochromatique) ; aberrations de charge d'espace (dus aux répulsions coulombiennes dans le faisceau).

L'optique électronique étant bien moins efficace que l'optique traditionnelle pour corriger ces aberrations, la résolution pratique est de quelques angströms. Elle est en général limitée par l'aberration sphérique, sauf pour les microscopes possédant un correcteur d'aberrations sphériques, dans quel cas elle est limitée par l'aberration chromatique.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement :

- mode image

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée. C'est ce mode là que nous avons utilisé

- mode diffraction

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallographique, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques.

7.2.3. Microscopie électronique à balayage, MEB

Dans un microscope électronique à balayage, le faisceau d'électrons est projeté sur la surface à analyser., et l'interaction avec la surface génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires Le signal électrique reçu par ce détecteur dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Electrons secondaire et observation d'une surface

Pour observer un échantillon au TEM, celui-ci doit être particulièrement fin (épaisseur typique de l'ordre de 10 nm à 1 μm). En revanche, la microscopie électronique à balayage permet d'observer la surface d'un échantillon quasiment quelconque, mais conducteur. Le faisceau d'électrons interagit avec la surface de l'échantillon, produisant des électrons dits secondaires. On distingue plusieurs types d'électrons produits en retour :

- Des électrons rétrodiffusés (BackScattered Electrons, ou BSE), produits par diffusion élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux atomiques à la surface. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des

atomes constituant l'échantillon, et sont donc utilisés pour faire de l'imagerie sensible à la densité électronique.

- Des électrons secondaires de basse énergie (Secondary Electrons ou SE), produits par diffusion inélastique des électrons primaires par l'échantillon. Ces électrons sont de faible énergie (environ 50 eV), et de fait proviennent des couches superficielles de la surface. Ils sont très facilement collectables, et très sensibles à toute variation de la surface. Ils fournissent donc des informations sur la topographie de la surface, mais assez peu sur sa composition.
- Des électrons Auger (AE), produits par diffusion inélastique des électrons primaires, puis par désexcitation des électrons en surface excités. Cette désexcitation peut produire des électrons ou des rayons X. Etant très sensible à la composition de la surface, elle fournit des informations sur la composition chimique de la surface.

Chaque sorte d'électrons secondaires émis est détectée par un détecteur différent, indépendant, et renseigne sur un certain nombre de propriétés de l'échantillon. La figure A.5 représente un schéma du fonctionnement d'un MEB et du parcours des électrons.

Chaque sorte d'électrons détectés ne peut provenir que d'une certaine profondeur de la surface, de l'ordre du micromètre, dont l'épaisseur varie en fonction de la différence de potentiel qui accélère les électrons primaires. En effet, les particules générées par l'interaction échantillon/faisceau doivent atteindre le détecteur situé au dessus de la surface de l'échantillon. Les électrons les moins énergétiques issus de l'interaction avec les couches les plus profondes n'atteindront pas la surface et ne seront donc pas mesurés par le détecteur. Le faisceau d'électrons n'interagit qu'avec la surface, et est très vite absorbé par l'échantillon. La microscopie électronique à balayage donne donc une image uniquement de la surface d'un échantillon

La profondeur de pénétration de chaque sorte d'électron est schématisée sur la figure A.6.

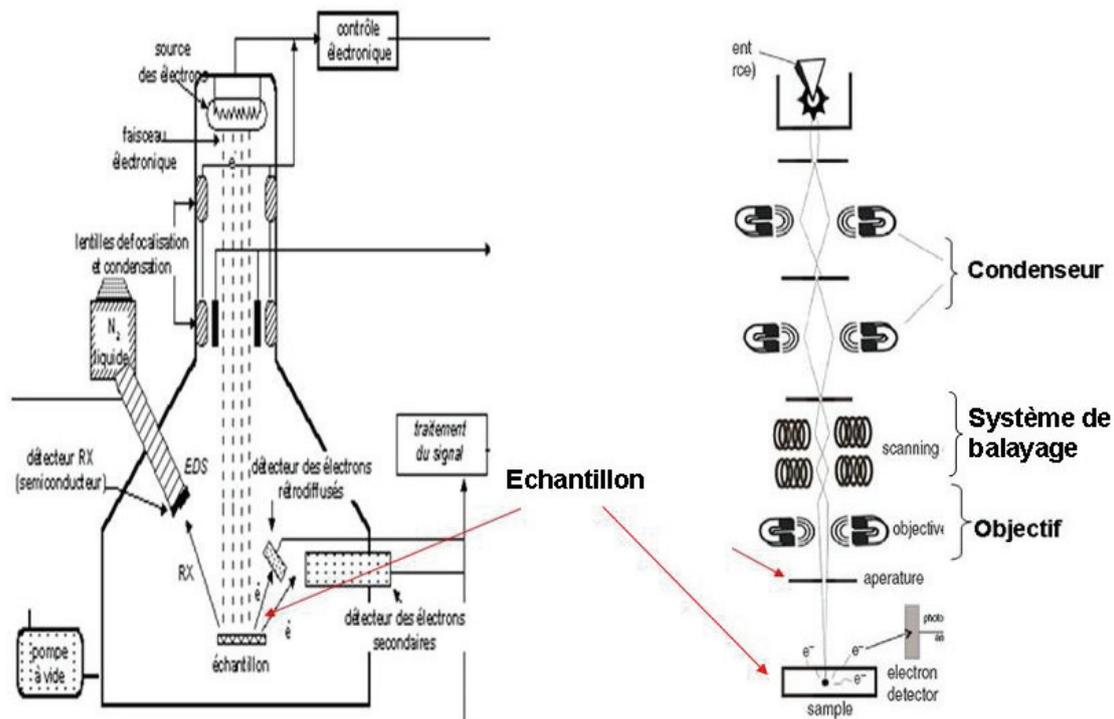


Figure A.5 : Schéma de base du fonctionnement d'un MEB (à gauche) et parcours du faisceau d'électrons (à droite)

Cette profondeur dépend également de l'intensité du faisceau primaire, c'est-à-dire de la tension initiale accélératrice (de l'ordre du kV). Plus cette dernière sera faible, plus la microscopie électronique à balayage inspectera les premières couches atomiques de la surface.

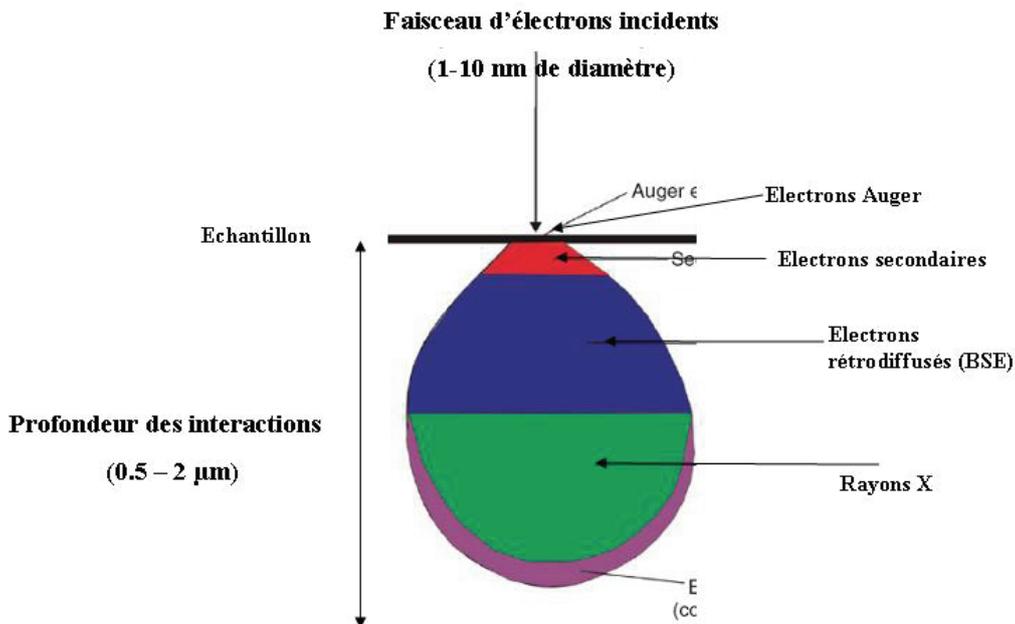


Figure A.6 : Illustration de la profondeur des interactions, et des particules émises en fonction de la profondeur analysée.

En pratique, le MEB est très utilisé pour renseigner sur l'état de surface d'un échantillon conducteur. Sa résolution est inférieure à celle du TEM (de l'ordre de quelques nanomètres), essentiellement en raison du balayage de la surface.

7.3. Mesurer des variations infinitésimales de champ magnétiques : le SQUID

7.3.1. Principe de la mesure

Le SQUID (pour Superconducting Quantum Interference Device) mesure des variations de champ magnétique avec une précision extrême (on peut mesurer jusqu'à quelques aT). Pour ce faire, on mesure la tension créée par le passage d'un courant à travers une ou plusieurs jonctions Josephson. Plus précisément, c'est la modification de cette tension liée à un champ magnétique extérieur que l'on mesure.

Les matériaux supraconducteurs se distinguent par le fait qu'en dessous d'une certaine température dite critique, ils conduisent un courant électrique continu sans pertes. D'autres caractéristiques sont remarquables, notamment le fait qu'ils deviennent des diamagnétiques parfaits (ils expulsent totalement le champ magnétique de leur volume supraconducteurs), ou bien encore le fait que le flux au travers de la surface sous-tendue par un tore supraconducteur est quantifié, de quantum de flux $\Phi_0 = h/2e$. Ces propriétés sont liées à l'apparition en dessous de la température critique de paires d'électrons dites de Cooper, assimilables à des bosons.

Chaque paire de Cooper peut être représentée par une fonction d'onde de la forme $\Phi_p = \Phi e^{i(p.r)/h}$ où p est le moment de la paire d'électrons positionnée en r. En outre, comme les paires de Cooper sont des bosons dans le même état quantique, chaque paire peut être décrite avec la même fonction d'onde, et en particulier la même phase $\Psi_p = \Psi e^{i(p.r)/h}$. On dit que les paires de Cooper sont cohérentes. Cette onde reste cohérente même sur de grandes distances, si bien que l'on peut considérer que les paires d'électrons d'un matériau supraconducteur de la taille de ceux utilisés dans un SQUID se décrivent tous avec la même fonction d'onde. Il n'y a aucune différence de phase quel que soit l'endroit du circuit où la mesure est effectuée.

L'effet Josephson se manifeste par l'apparition d'un courant entre deux matériaux supraconducteurs séparés par une fine couche d'un matériau isolant (on parle alors de jonction Josephson S-I-S) ou métallique non supraconducteur (on parle alors de jonction Josephson S-M-S). Les paires de Cooper formées par les paires d'électrons du matériau supraconducteur peuvent traverser la barrière par effet tunnel, donnant naissance à ce courant. Une jonction soumise à une différence de tension même nulle est malgré tout le siège d'un courant continu de paires de Cooper. La figure A.7 donne une illustration de l'effet Josephson.

L'effet Josephson s'observe souvent en appliquant un [champ magnétique](#) à une jonction Josephson. Le champ magnétique provoque un déphasage entre les paires de Cooper qui traversent la jonction et une perte de leur cohérence. Ce déphasage peut produire des [interférences](#) destructives entre les paires de Cooper, ce qui entraîne une réduction du courant maximal pouvant traverser la jonction. C'est cet effet que l'on utilise dans un SQUID.

Il existe deux types de SQUID : le DC SQUID, utilisant deux jonctions Josephson en parallèle, et le RF SQUID, avec une seule jonction Josephson, donc moins sensible. L'élément de base d'un DC SQUID est un anneau supraconducteur avec 2 Jonctions Josephson, positionnés comme montré sur la figure A.7.

L'anneau possède deux jonctions, dont le courant critique i_c est beaucoup plus faible que celui du reste de l'anneau. Comme les courants circulant dans l'anneau ne peuvent excéder le courant critique des jonctions ils restent très largement inférieurs au courant critique des branches supraconductrices joignant les jonctions. La quantité de mouvement des paires de Cooper est donc très faible et la fonction d'onde correspondant à ces paires a une très grande longueur d'onde. Par conséquent, la différence de phase entre les différentes parties du supraconducteur n'incluant pas de jonction est très faible (et même négligeables en l'absence de champ magnétique). Il n'apparaît donc une différence de phase dans les branches supraconductrices qu'en présence de champ.

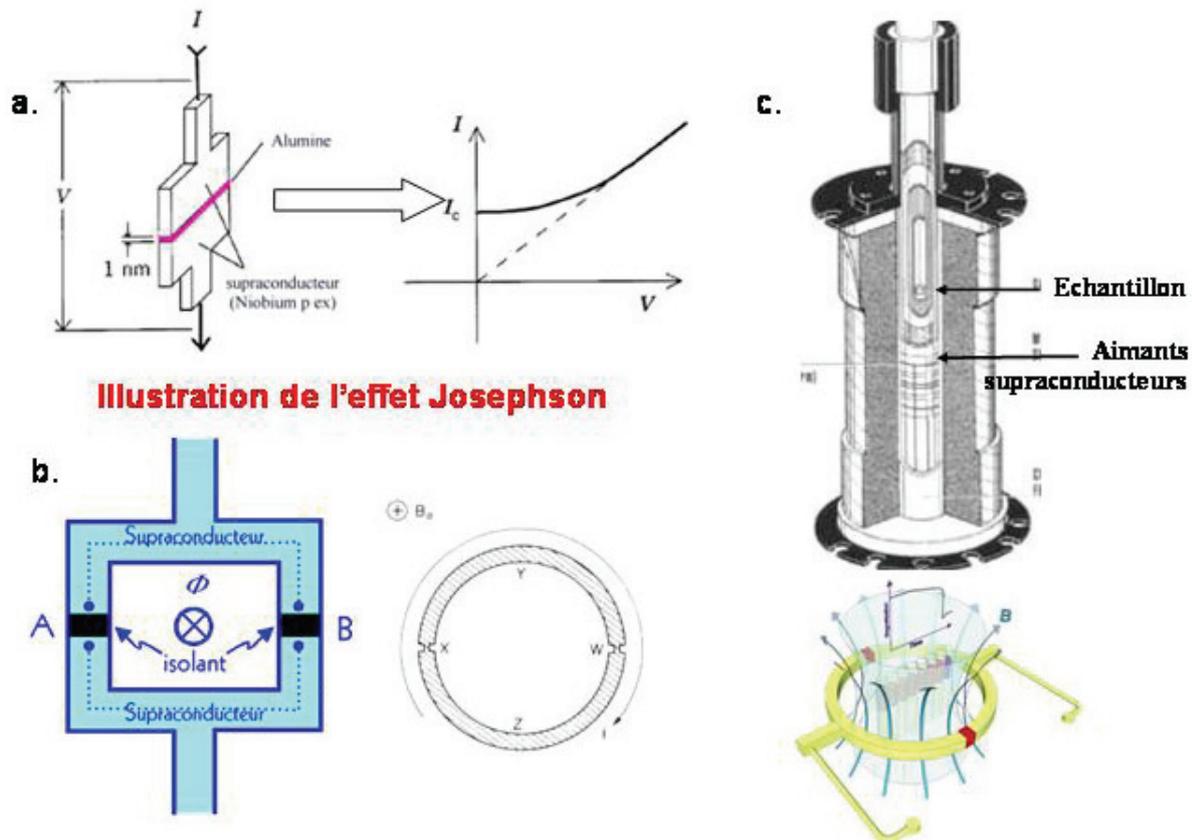


Illustration de l'effet Josephson

Figure A.7 : Principe de fonctionnement d'un SQUID. a. Illustration de l'effet Josephson : un système d'isolant entre deux supraconducteurs, génère un courant. On constate l'existence d'un courant minimum i_c même en absence de tension appliquée. b. Le système de jonctions Josephson utilisée dans un SQUID. Deux jonctions Josephson (X et W, ou A et B), deux matériaux supraconducteurs (Y et Z), soumis à un champ i . c. Schéma d'un SQUID. L'échantillon est placé à l'intérieur de l'anneau formé par les jonctions Josephson, qui est soumis à un champ magnétique (schéma du bas). L'ensemble peut être refroidi jusqu'à 1.8K.

Les deux jonctions Josephson à l'intérieur de l'anneau du SQUID introduisent une différence de phase entre les deux fonctions d'onde en présence d'un champ magnétique appliqué, et donc des interférences entre les ondes. Si le flux à travers de l'anneau est un multiple de Φ_0 , les deux fonctions d'onde interfèrent de façon constructive. Si le flux au travers de l'anneau s'écrit comme $(n+1/2) \Phi_0$, les interférences sont destructives. Ces interférences modifient la valeur du courant critique i_c qui parcourt l'anneau supraconducteur, d'après la courbe donnée sur la figure A.8. En pratique, on mesure le courant critique dans l'anneau, ou plus exactement on mesure une tension dépendante directement de la valeur de ce courant critique. Ce dernier est si sensible au flux magnétique au travers de l'anneau supraconducteur que des variations infimes de l'aimantation peuvent être mesurés.

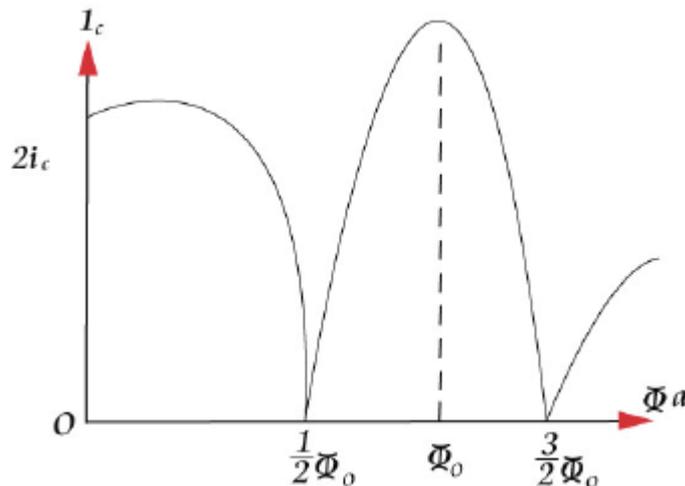


Figure A.8 : Courant critique mesuré i_c à l'intérieur d'un anneau de SQUID en fonction du champ magnétique appliqué.

7.3.2. L'appareil de mesure

Les matériaux supraconducteurs utilisés couramment sont des alliages de niobium et d'or, le niobium pur étant instable lors de changements réguliers de température. La supraconductivité de ces alliages n'apparaît que pour des températures inférieures à 4K, nécessitant l'utilisation d'Hélium liquide. Des SQUID « haute température » commencent à apparaître, équipés de supraconducteurs à haute température critique, type YBCO, et refroidis par azote liquide. Ils sont cependant moins sensibles que les SQUID « basse température ». On représente un appareil de mesure sur la figure A.7. On constate que l'échantillon est introduit au centre de l'appareil, au milieu du système d'anneaux supraconducteurs. L'ensemble peut être porté à très basse température (jusqu'à 1.8K), par hélium liquide, ou chauffé jusqu'à 400K. Un système permet également de déplacer l'échantillon à l'intérieur des aimants supraconducteurs, afin de le positionner pour une sensibilité maximum.

Les mesures peuvent être faites à température constante (entre 1.8 et 400K), en faisant varier le champ entre 5T et -5T, ou en faisant varier la température à champ constant. On peut ainsi mesurer des cycles d'aimantation, déterminer des températures de transition,...

Les principales limitations tiennent dans le fait que le SQUID mesure le comportement magnétique d'un échantillon solide (poudre, surfaces,...). Par ailleurs, il ne mesure que l'aimantation globale de l'échantillon.

7.4. XMCD : quelques détails expérimentaux.

Nous nous limiterons dans cette annexe à ne donner que quelques éléments relatifs au rayonnement synchrotron, aux éléments d'insertion (aimant de courbure, wiggler, onduleur) et à l'optique X. Pour plus de détails, on pourra se référer aux cours de D. Raoux et A. Freund donnés à l'occasion de l'école HERCULES²⁶⁰.

Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement émis lorsqu'une particule chargée relativiste est accélérée. Une des manières d'accélérer une particule chargée (de vitesse \mathbf{v} , de charge e) est de la soumettre à un champ magnétique \mathbf{B} qui exerce une force $\mathbf{f} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. Pour des particules chargées relativistes se déplaçant sur une trajectoire courbe (c'est le cas lorsque l'on utilise un aimant de courbure ou en d'autres termes un champ magnétique statique perpendiculaire à la direction de propagation des particules, comme le montre la figure A.9), le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire des particules et il est fortement collimaté. L'angle Ψ d'ouverture du rayonnement est en première approximation inversement proportionnel à l'énergie des particules. Puisque, dans un aimant de courbure, le rayonnement est émis tangentiellement à la direction de propagation des particules chargées, il n'existe pas de collimation spontanée dans le plan horizontal

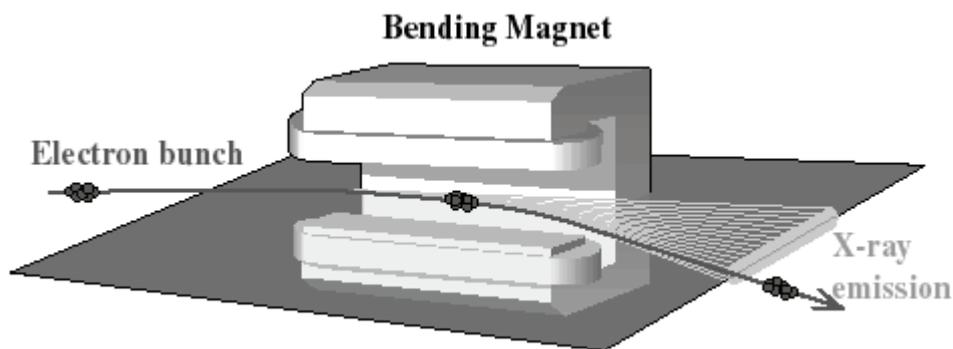


Figure A.9 : Le rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée relativiste dans un aimant de courbure

²⁶⁰ D. Raoux. *Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies : introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings*. Les Editions de Physique - Springer Verlag (1993)

Energie caractéristique et flux.

Nous donnons ici quelques grandeurs caractéristiques qui peuvent être utiles à tout utilisateur d'une source de rayonnement synchrotron.

(i) Energie caractéristique: dans un aimant de courbure, le rayonnement émis par une particule est perceptible par un observateur (dans le repère du laboratoire) lorsque cette particule traverse un arc d'angle 2Ψ . En raison de la nature relativiste des particules, cet arc est très réduit et l'observateur percevra donc une impulsion très limitée dans le temps. Le spectre en longueur d'onde émis par un aimant de courbure s'étend donc sur une large gamme de fréquences qui va de l'infrarouge aux X 'durs'. On a l'habitude de définir la longueur d'onde critique λ_C d'un anneau de stockage comme la longueur d'onde pour laquelle la moitié de la puissance a été émise. La longueur d'onde critique donne un ordre de grandeur de la longueur d'onde la plus courte accessible ($\lambda_C = 0.05$ nm à l'ESRF à Grenoble).

(ii) Flux: le flux de photons est le nombre de photons émis par seconde dans une bande spectrale (BS) $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-3}$ et dans une ouverture de 1 mrad. Pour augmenter le flux disponible, on peut soit augmenter le courant dans la machine, soit augmenter l'énergie des particules.

Wigglers et onduleurs

On peut augmenter de manière significative le flux de photons en « forçant » les particules chargées à osciller perpendiculairement à leur direction de propagation principale grâce à une succession d'électro-aimants de polarité positive et négative. Ainsi le flux est augmenté par un facteur $2N$, où N est le nombre de périodes de l'élément d'insertion. Selon que les oscillations transverses (dans le plan de l'orbite) sont plus grandes ou plus faibles que l'ouverture angulaire Ψ du rayonnement, on distingue deux régimes, que l'on représente sur la figure A.10.

(i) dans un wiggler, le rayonnement émis par chaque section de l'élément d'insertion n'interfère pas avec les autres (régime incohérent). En raison de la forte ouverture angulaire transverse Φ du rayonnement ($\Phi = 2K\Psi$, où K est un paramètre sans dimension qui caractérise les propriétés optiques de l'élément d'insertion), on ne peut gagner un facteur important dans la brillance.

(ii) dans un onduleur, l'ouverture angulaire du rayonnement est de l'ordre de grandeur de Ψ ($K \sim 1$). Le rayonnement émis par chaque section magnétique interfère de manière cohérente. Contrairement au cas du wiggler (et d'un aimant de courbure), la durée du pulse de lumière émis par un onduleur est longue : ainsi, le rayonnement électromagnétique émis par un onduleur est caractérisé par des longueurs d'onde bien précises appelées harmoniques (les différentes interférences entre le rayonnement dans chaque section de l'onduleur). Puisque la fréquence de chacun de ces harmoniques dépend de la valeur du champ magnétique créé par chacun des dipôles magnétiques, l'onduleur est une source accordable en énergie. Soulignons enfin que même si le flux émis par un onduleur est comparable à celui émis dans un wiggler, la brillance - du fait de la nature collimatée du rayonnement (dans le plan de l'orbite) - est largement supérieure (de l'ordre de 10^{18} Ph/s/mm²/mrad²/0.1%BS à 10keV à l'ESRF, c'est à dire 10^{12} fois la brillance obtenue dans un tube à rayons X).

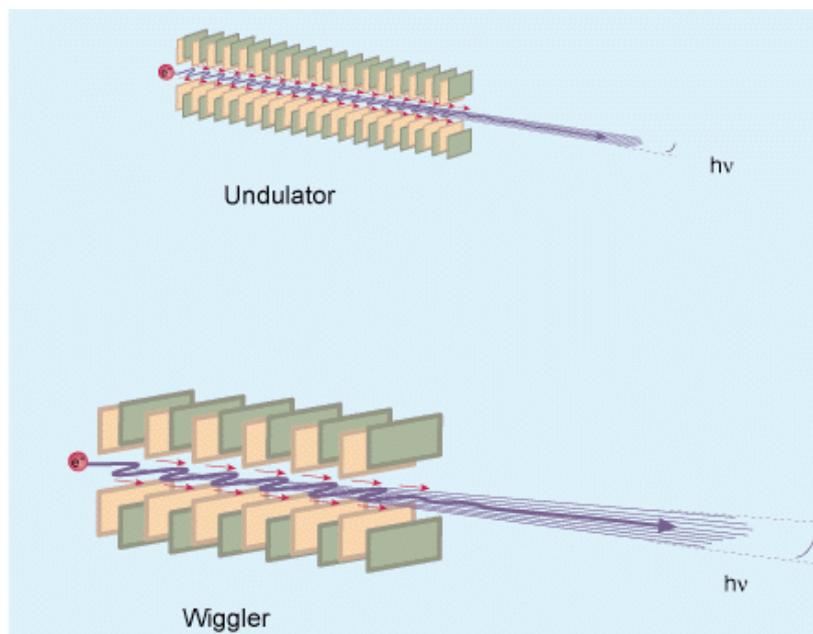


Figure A.10 : Éléments d'insertion : dans un Wiggler ($K \gg 1$), le spectre en longueur d'onde est semblable à celui que l'on trouve dans un aimant de courbure mais le flux et la brillance sont augmentés par un facteur proche de $2N$. Dans un onduleur ($K \sim 1$), le rayonnement émis est quasi monochromatique et fortement collimaté dans le plan de l'orbite. En raison de l'interférence entre chaque rayonnement, la brillance est augmentée par un facteur N^2

Polarisation de la lumière

Dans un aimant de courbure, le taux de polarisation linéaire est proche de 1 dans le plan de l'orbite et décroît lorsque l'on s'en éloigne. Dans ce cas, le taux de polarisation circulaire augmente et le flux diminue de manière significative. En raison de leur structure périodique, les wigglers et les onduleurs classiques ne produisent pas non plus de lumière polarisée circulairement dans le plan de l'orbite. Il est toutefois possible d'obtenir une lumière polarisée circulairement (droite ou gauche) dans le plan de l'orbite en utilisant par exemple un onduleur hélicoïdal. Ce type d'onduleur peut être constitué par exemple de deux mâchoires qui produisent respectivement un champ magnétique vertical B_Z (comme dans un onduleur classique) et transverse B_X (qui permet d'introduire une polarisation verticale) de même périodicité λ_u . En traduisant dans la direction Y (la direction de propagation des particules) l'une des mâchoires, on change le déphasage ϕ entre le champ magnétique transverse et longitudinal. Pour une translation de $\lambda_u/4$ ($-\lambda_u/4$), on obtient un déphasage ϕ de $+\pi/2$ ($-\pi/2$) et une lumière polarisée circulairement droite (gauche) dans le plan de l'orbite. Pour une translation de 0 (π), la lumière est polarisée linéairement (dans ce cas la direction du champ électrique est à 45° par rapport à la direction du champ magnétique).

Optique X

Sur une ligne de lumière, différents systèmes optiques sont utilisés pour focaliser le rayonnement, filtrer les hautes énergies, réduire la puissance sur des éléments sensibles, et sélectionner l'énergie désirée. L'une des applications fréquentes des miroirs est la coupure de longueurs d'onde plus courtes que celles désirées dans l'expérience. Puisque, lorsque l'angle d'incidence du faisceau est inférieur à un angle critique θ_C , tout le rayonnement est réfléchi (c'est la réflexion totale) et que l'angle critique est fonction de la longueur d'onde, un miroir peut éliminer un rayonnement au-delà d'une certaine énergie critique E_C . Dans le domaine des rayons X <<durs>>, les angles critiques sont de l'ordre du mrad ce qui nécessite l'utilisation de miroirs qui ont des dimensions de l'ordre du mètre. Une autre fonction importante des miroirs est la focalisation du faisceau de rayons X sur l'échantillon. On utilise alors des miroirs de forme sphérique ou cylindrique (typiquement, les rayons de courbure des miroirs sont de l'ordre de 10 km (10 cm) dans le plan transverse (vertical)).

Le stockage magnétique de l'information, utilisé notamment dans les disques durs, n'a cessé d'évoluer vers une augmentation de la densité de stockage. Les matériaux utilisés actuellement tendent vers une limite, aussi bien physique que technologique, et les évolutions futures passeront nécessairement par une révolution des technologies de stockage magnétique et par des nouveaux matériaux. Nous proposons lors de cette thèse une étude de nouveaux objets magnétiques, les molécules aimants de type Mn_{12} et les nanoparticules magnétiques qui présentent un comportement magnétique au niveau de l'objet individuel. Ces matériaux pourraient dépasser les limites actuelles et faire gagner plusieurs ordres de grandeurs aux densités de stockage magnétique.

Nous nous sommes intéressés à l'organisation à plusieurs échelles de ces nano-objets sur une surface, et à la formation de réseaux ordonnés à deux dimensions de pas nanométrique. Les nano-objets étudiés peuvent s'auto-organiser, mais les longueurs de corrélation spontanées restent faibles. Pour propager cet ordre nanométrique à longue distance, nous avons utilisé la micro séparation de phase d'un copolymère dibloc PS-PMMA qui structure la surface sous la forme de lignes d'une dizaine de nanomètres de largeur. La démixture du copolymère dibloc se fait à l'intérieur de canaux lithographiés de 100 à 200 nm de largeur, où les domaines lamellaires s'alignent dans la direction des canaux. On forme des lignes droites d'une dizaine de nanomètres de largeur sur lesquelles les nano-objets magnétiques se déposent sélectivement. Il est ainsi possible ainsi d'organiser spatialement le dépôt de nano-objets magnétiques, à plusieurs échelles, en combinant des techniques de lithographie de type top-down et d'auto-organisation de type bottom-up.

L'étude des propriétés magnétiques des molécules aimants déposées en monocouche sur une surface n'est possible que par XMCD à très basse température. On montre que les molécules aimants de type Mn_{12} conservent leur structure lors du dépôt, mais perdent leur comportement de type ferromagnétique. Malgré cela, d'autres molécules aimants ou les nanoparticules d'or restent des candidats intéressants pour du stockage magnétique à très haute densité. Enfin, l'organisation du dépôt de ces objets magnétiques a également pour conséquence un effet d'anisotropie magnétique, source potentielle d'applications multiples.

Mots clés : Magnétisme moléculaire, copolymère dibloc, molécules aimants (SMM), nanoparticules, auto-organisation XMCD, concept TSA

Magnetic information storage, used in hard disks notably, has not stopped evolving toward higher storage density. Current storage systems reach their physical and technological limits, and future improvements will necessarily consist in new materials and technologies. We have studied in this work two kinds of new magnetic nanometric objects, Single Molecule Magnets (SMM) and magnetic nanoparticles, both showing magnetic bistability at the isolated individual object. These materials could help overpass current limitations and make magnetic storage densities increase by up to five orders of magnitude.

This work is focused on the multiscale organisation of these objects on a surface, with the aim of forming two dimensional organised networks. The nano-objects we considered can self-organize on a surface, but correlation lengths remain short. To control and propagate nanometric organisation up to macroscopic scales, we functionalize the surface using PS-PMMA block copolymer and use microphase separation in order to structure the surface in ten nanometers wide stripes. Oriented demixture of the block copolymer is obtained via templated self-assembly, in our case by using a surface patterned with 100 to 200 nm wide channels. Then the magnetic nano-objects selectively self-organize in networks on the polymer stripes. Multiscale spatial organisation of nanometric objects is therefore possible by combining top-down lithographic and bottom-up self techniques.

Experimental study of magnetic properties of organised monolayers of SMM is challenging and has been performed with Low Temperature XMCD. We have shown that Mn_{12} -like SMMs remain structurally intact at the surface but that their magnetic properties are unfortunately lost. Still, other SMMs or magnetic gold nanoparticles remain interesting candidates for high density magnetic storage. Finally, we have shown that the organised deposition of these nano-objects can result in magnetic anisotropy, with a large range of potential applications.

Keywords : Molecular magnetism, block copolymers, Single Molecule Magnets (SMM), Nanoparticles, Self-organisation, XMCD, Templated Self-Assembly