



# THESE

présentée en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Strasbourg**

en Physique et Chimie-Physique par

**Matthias PAULY**

*Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer  
en films et étude de leurs propriétés  
magnétiques et de magnéto-transport*

**Membres du Jury :**

*Pr. Valérie CABUIL, PECSA, Paris*

*Dr. Bruno CHAUDRET, LCC, Toulouse*

*Dr. Véronique DUPUIS, LPMCN, Lyon*

*Dr. Marc DRILLON, IPCMS, Strasbourg*

*Pr. Sylvie BEGIN-COLIN, IPCMS, Strasbourg*

*Dr. Benoît PICHON, IPCMS, Strasbourg*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Examineur*

*Directeur de thèse*

*Co-directeur de thèse*

**Invités :**

*Sylvain GRANSART, DGA, Paris*

*Dr. Pierre PANISSOD, IPCMS, Strasbourg*

*Dr. Jean-François DAYEN, IPCMS, Strasbourg*



# Introduction générale

## Chapitre 1 : introduction

<b>1.1. Synthèse des nanoparticules</b>	<b>9</b>
1.1.1. Structure cristalline et propriétés magnétiques de la magnétite	9
1.1.1.1. Structure cristalline	9
1.1.1.2. Propriétés magnétiques et électroniques	10
1.1.1.2.1. Structure magnétique	10
1.1.1.2.2. Effet de la taille des nanoparticules sur leurs propriétés magnétiques	11
1.1.1.2.3. Propriétés électroniques	12
1.1.1.2.4. Transition de Verwey	12
1.1.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	13
1.1.2.1. Principales méthodes de synthèse	13
1.1.2.2. Synthèse par décomposition thermique	14
1.1.2.2.1. Mécanisme de la synthèse – germination et croissance	14
1.1.2.2.2. Contrôle de la taille des particules	15
1.1.2.2.3. Contrôle de la forme des particules	16
1.1.2.2.4. Contrôle de la composition des particules	17
1.1.2.3. Conclusion	18
<b>1.2. Propriétés magnétiques des nanoparticules</b>	<b>19</b>
1.2.1. Introduction	19
1.2.2. Magnétisme d'une particule unique	21
1.2.2.1. Sources d'anisotropie	21
1.2.2.1.1. Anisotropie magnétocristalline	21
1.2.2.1.2. Anisotropie de surface	22
1.2.2.1.3. Anisotropie effective	22
1.2.2.1.4. Anisotropie de forme	23
1.2.2.2. Dynamique d'aimantation	24
1.2.2.3. Effets de surface	25
1.2.3. Mesures magnétiques	26
1.2.4. Magnétisme d'un ensemble de particules	27
1.2.4.1. L'interaction dipolaire	27
1.2.4.2. Effet de l'interaction dipolaire	29
1.2.4.3. Etudes expérimentales	30
1.2.4.3.1. Influence des interactions sur la température de blocage	31
1.2.4.3.2. Influence des interactions sur les cycles d'hystérèse	33
1.2.5. Conclusion	34
<b>1.3. Assemblage des nanoparticules</b>	<b>35</b>
1.3.1. Introduction	35
1.3.2. Différentes techniques d'assemblage de nanoparticules	36
1.3.2.1. Auto-assemblage par évaporation	36
1.3.2.2. Assemblage assisté par des molécules spécifiques	39
1.3.3. Assemblage par la technique de Langmuir-Blodgett	42
1.3.3.1. Principe de la technique Langmuir-Blodgett (LB)	42
1.3.3.1.1. Formation d'un film de Langmuir	43
1.3.3.1.2. Transfert de la monocouche sur un substrat	44
1.3.4. Films de nanoparticules obtenus par la technique Langmuir-Blodgett	45

1.3.5.	Conclusion	47
<b>1.4.</b>	<b>Propriétés de transport d'un réseau de nanoparticules</b>	<b>49</b>
1.4.1.	La magnétorésistance	49
1.4.1.1.	La magnétorésistance géante (GMR)	50
1.4.1.2.	La magnétorésistance tunnel (TMR)	51
1.4.2.	Transport dans un réseau de nanoparticules	51
1.4.3.	Magnétorésistance dans un réseau de nanoparticules	53
1.4.3.1.	Quelques exemples de géométries	54
1.4.3.2.	Principe de la MR dans un réseau de particules	55
1.4.3.3.	Principaux résultats	57

## **Chapitre 2 : synthèse et caractérisations microstructurale et magnétique des nanoparticules**

<b>2.1.</b>	<b>Synthèse des nanoparticules</b>	<b>65</b>
2.1.1.	Choix du précurseur : stéarate de fer	65
2.1.2.	Protocole de synthèse	67
<b>2.2.</b>	<b>Caractérisation structurale</b>	<b>70</b>
2.2.1.	Taille des nanoparticules et stabilité en suspension	70
2.2.2.	Structure cristalline des nanoparticules	72
2.2.2.1.	Diffraction électronique et MET-HR	73
2.2.2.2.	Diffraction des rayons X	75
2.2.2.3.	Spectroscopie infrarouge	77
2.2.2.4.	Spectrométrie Mössbauer	80
2.2.2.5.	Conclusion	83
2.2.3.	Caractérisation de la couche organique à la surface des nanoparticules	84
2.2.3.1.	Spectroscopie IR	84
2.2.3.2.	Analyse thermogravimétrique	86
2.2.4.	Conclusion	87
<b>2.3.</b>	<b>Caractérisations magnétiques</b>	<b>88</b>
2.3.1.	Préparation des échantillons	88
2.3.1.1.	Préparation des échantillons dispersés	88
2.3.1.1.1.	Echantillon NP12	89
2.3.1.1.2.	Echantillons NP5, NP9 et NP16	89
2.3.1.2.	Préparation des échantillons sous forme de poudre	90
2.3.2.	Mesures magnétiques effectuées	90
2.3.2.1.	Cycles d'aimantation	90
2.3.2.2.	Aimantation en fonction de la température	91
2.3.2.3.	Aimantation sous un champ magnétique alternatif	91
2.3.3.	Nanoparticules de 9 nm	91
2.3.3.1.	Cycles d'aimantation	91
2.3.3.2.	Aimantation en fonction de la température	94
2.3.3.2.1.	Aimantation sous un champ statique : courbes ZFC/FC	94
2.3.3.2.2.	Aimantation sous un champ alternatif : courbes AC	95

2.3.3.3.	Discussion	99
2.3.4.	Influence de la taille des particules	100
2.3.4.1.	Influence sur les cycles d'aimantation	101
2.3.4.2.	Influence sur l'aimantation en fonction de la température	104
2.3.4.3.	Paramètre de Mydosh	110
2.3.5.	Conclusion	111

## **Chapitre 3 : préparation et caractérisation des films minces de nanoparticules par la technique Langmuir-Blodgett**

<b>3.1.</b>	<b>Préparation des films minces de nanoparticules</b>	<b>117</b>
3.1.1.	Méthode de préparation	117
3.1.2.	Optimisation de l'homogénéité des films	120
3.1.2.1.	Influence de la pureté de la suspension	121
3.1.2.2.	Influence de la monodispersité en taille des nanoparticules	123
<b>3.2.</b>	<b>Caractérisation de l'ordre structural</b>	<b>126</b>
3.2.1.	Monocouche de nanoparticules de 10 nm sur substrat de silicium	126
3.2.1.1.	Traitement des images MEB	126
3.2.1.2.	Diffusion des rayons X aux petits angles	127
3.2.2.	Films LB de nanoparticules de différentes tailles	129
3.2.3.	Influence de la fonctionnalisation du substrat	131
3.2.4.	Films multicouches	136
3.2.5.	Conclusion	141
<b>3.3.</b>	<b>Caractérisation magnétique des films minces de nanoparticules</b>	<b>142</b>
3.3.1.	Influence sur l'énergie d'anisotropie et l'énergie dipolaire	142
3.3.2.	Nanoparticules de 9 nm	147
3.3.2.1.	Cycles d'aimantation	147
3.3.2.2.	Aimantation en fonction de la température	151
3.3.2.2.1.	Aimantation sous un champ statique	151
3.3.2.2.2.	Aimantation sous un champ alternatif	152
3.3.2.3.	Conclusion	154
3.3.3.	Influence de la taille des nanoparticules	154
3.3.3.1.	Influence sur les cycles d'aimantation	154
3.3.3.2.	Influence sur l'aimantation en fonction de la température	156
3.3.3.3.	Conclusion	160

## **Chapitre 4 : propriétés de transport électronique des films minces de nanoparticule**

<b>4.4.</b>	<b>Elaboration du dispositif</b>	<b>166</b>
4.4.1.	Fabrication des électrodes	166
4.4.2.	Dépôt des nanoparticules	168
<b>4.5.</b>	<b>Transport électronique sans champ magnétique appliqué</b>	<b>171</b>

4.5.1.	Résistance en fonction de la température	171
4.5.2.	Intensité en fonction de la tension appliquée	173
<b>4.1.</b>	<b>Transport électronique sous un champ magnétique</b>	<b>179</b>
4.1.1.	Magnétorésistance en fonction du champ magnétique appliqué	179
4.1.2.	Magnétorésistance en fonction de la tension appliquée	183

## **Conclusion générale**

## **Références**

## **Remerciements**

## **Annexe**

# **Introduction générale**



Les nanoparticules présentent des propriétés particulières à cause de leur rapport surface/volume élevé et des effets quantiques de taille. En particulier, les nanoparticules magnétiques sont l'objet de nombreuses études ces dernières décennies du fait de leurs propriétés magnétiques dépendant fortement de leur taille, de leur composition, et des interactions existant entre elles. Elles trouvent des applications dans de nombreux domaines, tels que les fluides magnétiques, la catalyse, la biomédecine, comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ou pour la dépollution des eaux. Les nanoparticules présentent un potentiel d'application élevé quant à la fabrication de futurs dispositifs miniaturisés. En effet, de part leur taille à l'échelle du nanomètre, elles sont maintenant considérées comme des briques élémentaires utilisées dans le cadre de l'approche bottom-up des nanotechnologies. Plusieurs stratégies sont développées pour élaborer des films minces de nanoparticules. De plus, les propriétés physiques d'assemblages de nanocristaux inorganiques diffèrent de celles des nanocristaux seuls et de la phase massive de ces matériaux. Leurs propriétés peuvent être modulées en contrôlant les interactions dipolaires dépendant en particulier de la distance interparticules.

Parmi les technologies actuelles, le domaine de l'électronique de spin attire beaucoup d'attention en raison de son intérêt pour fabriquer des têtes d'enregistrement magnétique et de ses applications potentielles dans le domaine des mémoires de type MRAM (Magnetic Random Access Memory) et des dispositifs logiques électroniques. La plupart des études dans ce domaine ont été menées avec des métaux impliquant des jonctions avec des semi-conducteurs qui sont dépolarisantes pour les spins. L'utilisation de semi-métaux, tels que la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sont maintenant étudiés car ils présentent une polarisation en spin élevée, qui peut générer des valeurs de magnétorésistance (MR) à température ambiante plus élevée que les composés ferromagnétiques usuels. Cependant les valeurs de MR atteintes avec des films mono- et polycristallins et des poudres compactées sont généralement inférieures à celles attendues pour un semi-métal. Il est de plus en plus avancé que des matériaux magnétiques sous forme granulaire permettraient d'améliorer le transport électronique de spin du fait de leurs grandes densités d'interfaces magnétiques. Des films de nanoparticules de magnétite obtenus par la technique Langmuir-Blodgett ont présenté des valeurs de MR très prometteuses. De plus la forte tendance de la magnétite à devenir sous-stœchiométrique quand la taille des grains diminue (ce qui altère ses propriétés électriques et magnétiques) peut expliquer la difficulté à atteindre les valeurs attendues pour un tel matériau semi-métallique.

Dans le domaine de l'enregistrement magnétique, la réalisation de films de nanoparticules ferrimagnétiques n'interagissant pas magnétiquement entre elles devrait permettre de réduire à une structure « monograin » plutôt que « multigrains » la taille d'un bit et conduirait à une augmentation très importante des capacités de stockage. Ces nanograins ne doivent pas interagir magnétiquement, ne pas être superparamagnétiques, c'est à dire qu'ils doivent être à l'état de monodomaine magnétique bloqué à température ambiante, être thermiquement stables et ils doivent présenter une grande constante d'anisotropie et une grande rémanence.

Ces exemples d'applications illustrent pourquoi la réalisation d'assemblages contrôlés de nanoparticules (NPs) magnétiques est un sujet actuellement en plein essor en science des matériaux. De plus, d'un point de vue fondamental, le développement de stratégie d'élaboration de réseaux de nanoparticules devrait permettre d'étudier de manière plus spécifique les propriétés collectives

résultant de telles organisations, en particulier l'effet des interactions dipolaires entre les nanoparticules magnétiques. Ces interactions dipolaires font que les propriétés physiques d'assemblage diffèrent de celles des nanoparticules isolées ou du matériau massif. Elles sont également fortement dépendantes des propriétés intrinsèques des nanoparticules magnétiques (taille moyenne des cristaux, distribution en taille, structure cristalline, forme). Le rôle joué par les interactions dipolaires a été beaucoup étudié d'un point de vue expérimental et théorique. Elles influent sur la température de blocage, le champ coercitif, le rapport de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation et sur la dynamique de relaxation, mais il n'y a pas actuellement de schéma précis sur la façon dont ces interactions modifient les propriétés magnétiques macroscopiques d'un système. Des études ont été et sont menées principalement sur des nanoparticules dispersées dans une matrice inerte telle qu'un polymère. Bien que des corrélations aient été établies entre la distance interparticules et le comportement collectif, des débats ont encore lieu entre les données expérimentales et les prédictions théoriques. De plus des études sur des systèmes avec des distances interparticules très faibles et donc présentant des interactions dipolaires fortes ne sont pas faciles à réaliser en dispersant des nanoparticules dans une matrice en raison d'une forte agglomération des nanoparticules pour des concentrations de particules élevées.

Pour résoudre ce problème, des méthodes d'élaboration de réseaux 2D et 3D de nanoparticules magnétiques par auto-assemblage se développent. Cependant la qualité de ces assemblages est fortement dépendante de la stabilité en suspension des nanoparticules et de la distribution en taille qui doit être la plus étroite possible. C'est pour cette raison que nous avons choisi, dans cette étude, de synthétiser les nanoparticules par la méthode de décomposition thermique d'un précurseur métallique dans un solvant organique en présence de surfactant. Cette voie de synthèse conduit à des nanoparticules très stables en suspension et avec une distribution en taille étroite. De plus la méthode d'assemblage doit permettre un arrangement sur des distances macroscopiques avec des paramètres d'organisation contrôlés et reproductibles, nécessaires par exemple pour l'enregistrement magnétique et pour permettre l'étude complète de leurs propriétés. Parmi les techniques de dépôt de films de nanoparticules sur un substrat, la méthode Langmuir-Blodgett est intéressante car elle permet un contrôle précis de l'épaisseur de la couche, de son homogénéité et devrait faciliter le dépôt de plusieurs couches. Ainsi le contrôle de l'organisation et des distances interparticules permettra de régir les interactions entre les nanoparticules et donc les propriétés physiques des films élaborés.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de synthétiser et de caractériser structurellement et magnétiquement des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques de différentes tailles, puis d'élaborer avec ces nanoparticules des réseaux 2D et 3D par la technique de Langmuir-Blodgett, ensuite de comparer les propriétés magnétiques résultant des interactions dipolaires d'une organisation 2D et 3D à celles des nanoparticules sous forme de poudres ou dispersées dans un polymère et enfin d'étudier les propriétés de magnéto-transport de réseaux 3D. Les nanoparticules magnétiques de cette étude sont des nanoparticules d'oxyde de fer. Une attention particulière sera portée à la détermination de la composition des nanoparticules suivant la taille. En effet, il serait intéressant de pouvoir obtenir la phase magnétite. La forte polarisation en spin de la magnétique

combinée à sa température de Curie (850K) font que la magnétite est un matériau attractif pour réaliser des capteurs magnétorésistifs basés sur un fort effet tunnel sélectif en spin.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

- Le premier chapitre présente un état de l'art dressé à partir des travaux publiés dans la littérature concernant la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer, leurs propriétés magnétiques, les techniques existant pour assembler ces nanoparticules en réseau, en particulier la technique de Langmuir-Blodgett, et les propriétés de transport et de magnéto-transport des réseaux de nanoparticules.
- Le second chapitre est centré sur la synthèse et les caractérisations microstructurale et magnétique de nanoparticules d'oxyde de fer de différentes tailles. Les nanoparticules de différentes tailles sont synthétisées en faisant varier les paramètres de synthèse de la méthode de décomposition thermique. Une attention particulière est portée à la caractérisation structurale des nanoparticules en fonction de leur taille en combinant différentes techniques. Les propriétés magnétiques sont détaillées pour différentes tailles de nanoparticules, et l'influence des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques est évaluée en comparant l'aimantation des nanoparticules dispersées dans un polymère et sous forme de poudre mesurée en fonction du champ magnétique appliqué et de la température.
- Le troisième chapitre se rapporte à la préparation des monocouches et des multicouches de nanoparticules par la technique de Langmuir-Blodgett. L'influence de la pureté de la suspension, de la monodispersité en taille des nanoparticules, du substrat et de la taille des nanoparticules sur l'ordre et l'homogénéité des films formés est discutée. De plus, l'influence des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de différentes tailles assemblées en film monocouche et multicouche est développée et comparée aux résultats obtenus avec les particules sous forme de poudre et de dilution.
- Enfin, le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés de transport électronique des nanoparticules assemblées en film. La technique de fabrication des électrodes est détaillée. Le mécanisme de transport électronique est discuté en s'appuyant sur les mesures de la résistance en fonction de la température et de la tension appliquée. Les mesures de magnétorésistance en fonction de la température, du champ magnétique et de la tension appliquée sont présentées.



**Chapitre 1 :**  
**introduction**



# 1.1. Synthèse des nanoparticules

## 1.1.1. Structure cristalline et propriétés magnétiques de la magnétite

### 1.1.1.1. Structure cristalline

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et sa forme oxydée, la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), adoptent la structure spinelle, de formule générale  $\text{AB}_2\text{X}_4$  dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions. Elles cristallisent dans un système cubique du groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Les 32 anions (anions oxygène  $\text{O}^{2-}$ ) composent un réseau d'empilement de type compact cubique à faces centrées (cfc) qui délimite des sites tétraédriques et octaédriques dans lesquels peuvent venir se placer les cations. La maille consiste en 32 atomes d'oxygène, définissant 64 sites tétraédriques, dont seulement le huitième est normalement occupé (sites A) et 32 sites octaédriques dont la moitié est occupée (sites B).

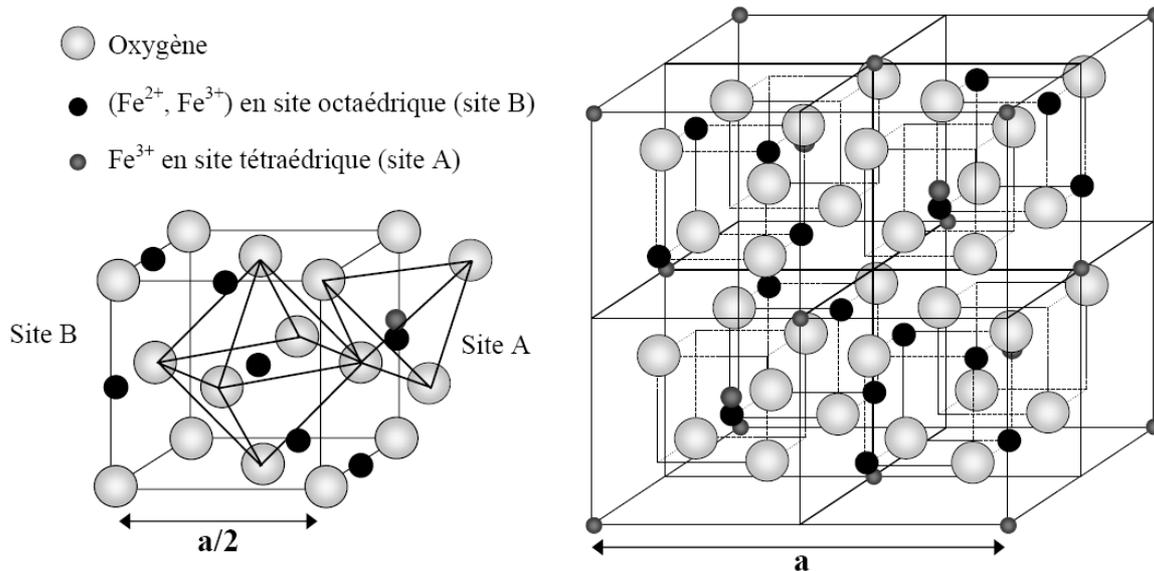


Figure 1 : maille élémentaire d'une structure spinelle. D'après Mornet.<sup>1</sup>

La magnétite est un oxyde mixte de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  de structure spinelle inverse  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]^{\text{octa}}(\text{O}^{2-})_4$ . Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent et les sites octaédriques par des cations divalents et trivalents.<sup>2</sup> Dans la maghémite, le fer se trouve entièrement à l'état trivalent, ce qui se traduit par l'apparition de lacunes cationiques, notées  $\square$ , dans les sites octaédriques. La structure de la maghémite varie suivant l'organisation des lacunes en sites octaédriques :

En effet, les lacunes en sites octaédriques peuvent s'organiser de plusieurs façons suivant les conditions d'élaboration.<sup>2-5</sup> Trois distributions de lacunes ont été identifiées pour la maghémite :

- De manière aléatoire sans déformation de la maille ce qui permet la conservation du groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . La structure se note :  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]^{\text{octa}}(\text{O}^{2-})_4$ . Toutes les positions sont identiques avec un taux d'occupation de  $5/6$ .<sup>3</sup>

- De manière analogue au cation  $\text{Li}^+$  dans la structure  $\text{Fe}_8[\text{Li}_4\text{Fe}_{12}]\text{O}_{32}$ , toujours sans déformation de la maille mais selon le groupe d'espace  $P4_132$ . La structure se note :  $(\text{Fe}^{3+}_8)^{\text{tetra}}[\text{Fe}^{3+}_{4/3}\square_{8/3}\text{Fe}^{3+}_{12}]^{\text{octa}}(\text{O}^{2-})_{32}$ . Il s'agit d'un ordre partiel sur les sites octaédriques.<sup>4</sup>
- De façon totalement ordonnée avec le passage d'une maille cubique à une maille tétragonale selon le groupe d'espace  $P4_32_12$ .

La combinaison de plusieurs techniques est nécessaire pour différencier la magnétite de la maghémite car leurs structures sont proches, et les diffractogrammes des rayons X sont donc très proches. Néanmoins, la Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'accéder au paramètre de maille du matériau, et de le comparer au paramètre de maille de la magnétite ( $8,396 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , fiche JCPDS n°00-019-0629) et à celui de la maghémite ( $8,338 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , fiche JCPDS n°00-013-0458).

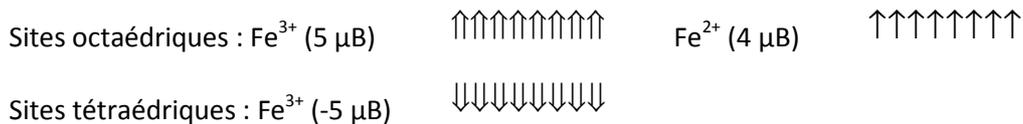
D'autre part, la magnétite et la maghémite présentent deux signatures différentes en spectroscopie infrarouge. Une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une seule bande localisée à  $580\text{-}590 \text{ cm}^{-1}$  contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes très proches dont la résolution va dépendre de l'ordre structural.<sup>6</sup> Dans une phase désordonnée le caractère statistique de la distribution des cations et des lacunes entraîne un élargissement important des bandes d'adsorption dans la gamme  $800\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$  dû à un étalement des fréquences des vibrations différentes d'une maille à une autre. Plus l'ordre des lacunes augmente, plus le nombre de bandes bien résolues augmente. Les bandes d'adsorption d'une phase ordonnée sont ainsi plus fines et plus nombreuses.<sup>7</sup> Ces deux techniques permettent de donner une appréciation qualitative de la structure de l'oxyde de fer formé, mais ne permettent pas de donner la déviation de stœchiométrie  $\delta$  dans  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ . La technique la plus adaptée pour déterminer avec précision la structure cristallographique de l'oxyde de fer est la spectroscopie Mössbauer, qui est sensible au degré d'oxydation des atomes de fer et au rapport des concentrations  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , ainsi qu'à leur environnement. Elle est la méthode la plus adaptée pour évaluer la déviation de stœchiométrie  $\delta$  dans  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ .<sup>8</sup>

Ces deux structures distinctes confèrent des propriétés magnétiques et conductrices différentes, qui vont être développées dans paragraphe suivant.

### **1.1.1.2. Propriétés magnétiques et électroniques**

#### **1.1.1.2.1. Structure magnétique**

Les ferrites de structure spinelle sont des matériaux ferrimagnétiques en dessous d'une certaine température, appelée température de Néel, mais qui est souvent assimilée à la température de Curie. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  portent un moment total de  $5 \mu_B$  et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  un moment de  $4 \mu_B$ . L'ordre magnétique des cations est gouverné par les interactions d'échange entre les sites A (notées AA), les sites B (notées BB) et entre les sites A et B (notées AB). Dans la magnétite, les moments magnétiques sont alignés dans chaque type de site (interactions AA et BB de type ferromagnétique) et de sens opposés entre les sites (interactions AB de type antiferromagnétique).<sup>9</sup> On a donc la disposition suivante pour les moments atomiques de la magnétite :



On constate que les moments magnétiques des ions ferriques s'annulent ; ne restent que les moments magnétiques des ions ferreux, qui confèrent à la magnétite une aimantation permanente proportionnelle au seul état de spin des Fe<sup>2+</sup> (le moment magnétique résultant par maille est 32 μ<sub>B</sub> en théorie).<sup>2</sup> L'aimantation à saturation de la magnétite massive est de 92 emu/g.

Pour la maghémite, un ion Fe<sup>3+</sup> se trouve en site octaédrique et 5/3 en site tétraédrique, ce qui conduit à une aimantation de (5/3 - 1)\*5 μ<sub>B</sub> = 10/3 μ<sub>B</sub> en théorie,<sup>2</sup> soit une aimantation à saturation pour la maghémite massive de M<sub>s</sub> = 74 emu/g.

**Tableau 1 : nombre d'électrons célibataires, moment magnétique calculé et moment magnétique observé par unité de formule. D'après Dunlop *et al.*<sup>10</sup>**

Ferrite	Nombre d'électrons célibataire	Moment calculé μ <sub>B</sub>	Moment observé μ <sub>B</sub>	Aimantation observée (emu/g)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14	4	4,2	92
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,33	3,33	3,15	74

#### 1.1.1.2.2. Effet de la taille des nanoparticules sur leurs propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques varient suivant le diamètre des nanoparticules et leur méthode de synthèse. La magnétite et la maghémite présentent une structure en domaines à l'état massif. Lorsque la taille est réduite en dessous d'une certaine taille critique  $r_c$ , la nanoparticule ne présente plus qu'un seul domaine magnétique : on parle alors de nanoparticule monodomaine bloquée à température ambiante. Puis, lorsque la taille diminue encore en dessous d'une taille  $r_0$ , l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (proportionnelle au volume de la nanoparticule) devient inférieure à l'énergie thermique et la nanoparticule devient superparamagnétique à température ambiante (voir § 1.2.2.2, page 24).

De plus, lorsque la taille des nanoparticules diminue, le rapport surface/volume augmente, et les effets de surface deviennent importants pour les nanoparticules de petite taille. La surface des nanoparticules présente une structure magnétique désordonnée à cause de la rupture de symétrie et de la sous-coordination des atomes de surface. Ce phénomène est appelé *canting de spin*, et il tend à diminuer l'aimantation à saturation des nanoparticules.<sup>11</sup> De plus, plus la taille des nanoparticules diminue, plus elles sont sensibles à l'oxydation. L'aimantation à saturation de la maghémite étant plus faible que celle de la magnétite, le phénomène d'oxydation des nanoparticules de magnétite entraîne la formation d'une couche oxydée perturbée et conduit également à la baisse de l'aimantation à saturation.

Cependant, bien que les propriétés magnétiques des nanoparticules soient fortement influencées par des effets de taille et de surface, des propriétés magnétiques très différentes ont été observées dans des matériaux avec des tailles de grain similaires mais obtenus par des méthodes de synthèse différentes. La réduction de l'aimantation à saturation est donc difficile à interpréter en considérant seulement des effets de taille et de surface. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses concernant un désordre structural dans l'ensemble du volume de la structure cristalline, ou dans une couche de surface, ont été proposées. Cependant il n'y a pas de moyens sans équivoque qui permettent de clairement différencier les contributions individuelles de l'effet de taille, des effets de surface et du désordre structural des nanoparticules et d'identifier leur effet sur des propriétés magnétiques spécifiques.<sup>12</sup>

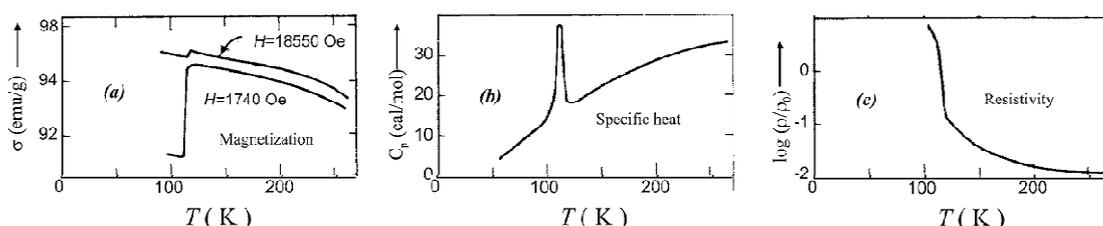
L'étude bibliographique des propriétés magnétiques des nanoparticules sera présentée dans le §1.2 (page 19). L'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés magnétiques sera détaillée d'après nos données expérimentales dans le §2.3.4 (page 100).

### 1.1.1.2.3. Propriétés électroniques

A 300 K, la magnétite a une conductivité élevée, attribuée à un saut d'électrons entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  et comprise entre  $10^2$  et  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . L'expérience montre l'existence dans la structure de bande de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  d'un gap de 0,14 eV.<sup>13,14</sup> A l'inverse, la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est un semi-conducteur dopé n, avec un gap de 2,03 eV.<sup>15</sup>

### 1.1.1.2.4. Transition de Verwey

La magnétite subit une transition de phase de premier ordre à une température d'environ 120 K, qui se traduit par une modification brutale de plusieurs propriétés. La résistivité augmente de deux ordres de grandeur et la valeur de l'aimantation rémanente diminue également (voir figure 2).



**Figure 2 :** exemples d'effets observés à la transition de Verwey dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  : (a) diminution brutale de l'aimantation ; (b) pic de la chaleur spécifique ; (c) augmentation brutale de la résistivité. D'après Walz *et al.*<sup>16</sup>

Cette transition est appelée transition de Verwey et la température de transition,  $T_V$ , la température de Verwey.<sup>17</sup> Elle est généralement attribuée à une localisation de charge dans les sites octaédriques, c'est-à-dire à la disparition du saut d'électrons entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , bien que la réalité semble plus complexe et que l'origine de cette transition soit encore mal comprise.<sup>16,18,19</sup> Un changement de structure cristalline qui induit des propriétés différentes est aussi avancé.<sup>20,21</sup> La transition de Verwey est très sensible à la déviation de stœchiométrie (c'est-à-dire en particulier à l'oxydation de surface des particules) et elle n'est plus observée si la déviation est trop importante.<sup>22-</sup>

<sup>24</sup> Comme la sensibilité à l'oxydation augmente fortement lorsque la taille diminue, la transition de Verwey est indirectement sensible à la taille des nanoparticules, et elle ne peut être observée dans des nanoparticules de petite taille à cause de la déviation de stœchiométrie.

## 1.1.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

### 1.1.2.1. Principales méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer.<sup>19-22</sup> La méthode classique de la coprécipitation, décrite par Massart<sup>25</sup> en 1981, consiste à faire précipiter en phase aqueuse un mélange stœchiométrique de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> par une base. La taille des particules, comprise entre 5 et 20 nm, varie en fonction de la cinétique de la réaction, et donc en fonction de la concentration en fer, de la base utilisée, de sa vitesse d'ajout et de la température de la solution. L'avantage principal de cette technique est qu'elle permet de synthétiser de grandes quantités de poudre, mais elle présente le désavantage de former des nanoparticules assez polydisperses et qui s'agrègent facilement. Une variante consiste à effectuer cette réaction en milieu confiné, par exemple à l'intérieur de micelles,<sup>26</sup> ce qui permet d'améliorer la dispersion de taille des nanoparticules, ou dans un système microfluidique.<sup>27-29</sup>

Au début des années 2000, un certain nombre de techniques, basées sur la décomposition thermique d'un précurseur organométallique dans un solvant à haute température d'ébullition, ont été présentées dans la littérature (voir §1.1.2.2). Elles présentent l'avantage de former des particules beaucoup plus monodisperses que la coprécipitation, et d'être fonctionnalisées *in situ*, ce qui évite leur agrégation. Enfin de nombreuses techniques alternatives ont été utilisées, comme par exemple des méthodes hydrothermales,<sup>30</sup> sol-gel<sup>31</sup> ou polyol.<sup>32</sup> Les avantages et inconvénients des différentes méthodes sont résumés dans le tableau 2.

**Tableau 2 : comparaison des caractéristiques principales des méthodes les plus courantes de synthèse des oxydes de fer. D'après T.J. Daou<sup>33</sup> et Gupta *et al.*<sup>34</sup>**

Méthode de synthèse	Condition de synthèse	T (°C)	Temps de réaction	Solvant	Taille (nm)	Distribution de taille	Contrôle de la morphologie	Rendement
Coprécipitation	très simple	20-90	minutes	eau	< 20	passable	moyen	élevé
Microémulsion	compliqué	20-50	dizaines de minutes	eau/ organique	< 50	relativement étroite	bon	passable
Milieu polyol	très simple	> 180	dizaines de minutes	organique	< 10	relativement étroite	très bon	moyen
Hydrothermale	simple haute pression	> 200	heures	eau eau/éthanol	< 1000	relativement étroite	très bon	moyen
Décomposition thermique	compliqué	200- 350	heures	organique	< 40	très étroite	très bon	élevé

Les nanoparticules que nous allons synthétiser seront utilisées pour former des films minces par la technique Langmuir-Blodgett. Cette technique requiert des nanoparticules stables en

suspension dans le chloroforme ou l'hexane, ainsi que des nanoparticules avec une dispersion de taille la plus étroite possible.<sup>35</sup> La méthode de synthèse répondant le mieux à ces pré-requis est la décomposition thermique, et c'est donc cette technique qui sera utilisée, d'autant plus qu'elle génère des nanoparticules fonctionnalisées *in situ* pendant la synthèse par des tensioactifs et déposables tel quel à la surface de l'eau.

### **1.1.2.2. Synthèse par décomposition thermique**

Cette technique est dérivée des méthodes développées dans les années 1990 pour la synthèse de nanoparticules semi-conductrices (quantum dots),<sup>36-38</sup> et a depuis été appliquée à la synthèse de nanoparticules métalliques et de leurs oxydes.<sup>39</sup> Bien que les précurseurs utilisés soient divers, le principe général de cette méthode reste identique. Elle consiste en la décomposition d'un complexe métallique dans un solvant organique en présence de ligands. On obtient en général des nanoparticules bien cristallisées, avec une monodispersité de l'ordre de 10%, qui présentent l'avantage d'être fonctionnalisées *in situ* par une couche organique, ce qui assure leur stabilité en suspension dans les solvants organiques.

En choisissant soigneusement la nature du précurseur, de l'environnement (réducteur ou oxydant), du solvant et des ligands ajoutés, cette technique a été adaptée à la synthèse de métaux (Fe,<sup>40, 41</sup> Co<sup>42</sup>), d'alliages (FePt,<sup>43</sup> CoPt,<sup>44</sup> FeCo<sup>45</sup>), d'oxydes (CeO<sub>2</sub>,<sup>46</sup> In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>47</sup> MnO,<sup>48</sup> Cu<sub>2</sub>O<sup>49</sup>) et de semi-conducteurs (CdSe,<sup>36</sup> InP<sup>37</sup>).

Concernant les oxydes de fer (magnétite et maghémite), différents précurseurs ont été utilisés. Parmi les plus utilisés, on peut citer : FeCup (Cup = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(NO)O<sup>-</sup>),<sup>50</sup> Fe(acac)<sub>3</sub> (acac = acétylacétonate),<sup>49, 50</sup> et Fe(oléate)<sub>3</sub>.<sup>40, 51</sup> Ce dernier peut être formé *in situ* par la réaction de Fe(CO)<sub>5</sub> et d'acide oléique à 100°C,<sup>40</sup> ou bien synthétisé dans une étape préalable.<sup>51</sup> Les ligands les plus couramment utilisés sont l'acide oléique,<sup>40, 51</sup> l'octylamine<sup>50</sup> ou un mélange acide oléique/oleylamine.<sup>52, 53</sup> La décomposition du précurseur intervenant à des températures élevées, des solvants organiques à haute température d'ébullition (entre 270 et 350°C), par exemple des alcènes ou des éthers, sont principalement utilisés.<sup>54</sup>

#### **1.1.2.2.1. Mécanisme de la synthèse – germination et croissance**

Les résultats expérimentaux concernant le contrôle de la taille et de la dispersion de taille des nanocristaux peuvent être interprétés dans le cadre du mécanisme de germination-croissance proposé par LaMer en 1940.<sup>55</sup> La distribution en taille étroite recherchée est atteinte en séparant la germination de la croissance des particules. Par un contrôle précis des conditions de sursaturation, un grand nombre de germes sont créés en même temps, et ces derniers croissent dans un deuxième temps sans que de nouveaux germes soient formés. Du fait de la germination simultanée de toutes les particules, leur croissance est identique et des particules monodisperses en taille et en forme sont ainsi obtenues.

Le précurseur peut soit être dissous à froid, et la solution chauffée jusqu'à sa température de décomposition, ce qui libère les ions ou le métal et provoque la sursaturation (« *heating-up method* ») ; ou bien ajouté directement dans la solution à chaud (« *hot-injection method* »), ce qui

induit une décomposition brutale et une libération rapide des ions ou du métal. La synthèse se fait en présence de ligands (acide oléique par exemple) qui recouvrent la surface des particules et assure leur stabilité colloïdale dans les solvants apolaires usuels.

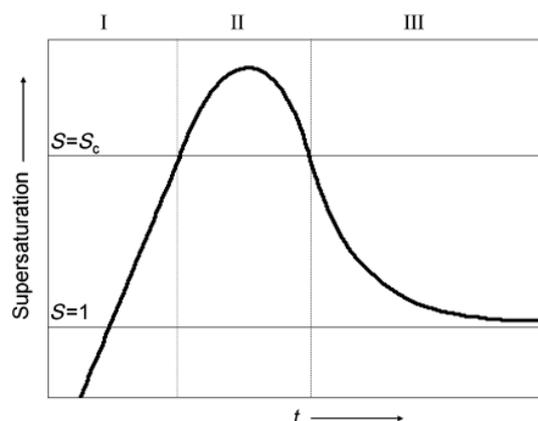


Figure 3 : diagramme de LaMer : variation du degré de sursaturation en fonction du temps de réaction.<sup>55</sup> D'après Park *et al.*<sup>39</sup>

Durant la synthèse par décomposition thermique de l'oléate de fer, le complexe est chauffé jusqu'à une certaine température à laquelle le précurseur se décompose, ce qui augmente fortement la concentration en  $Fe^{3+}$  dans la solution, induisant la nucléation homogène des germes (figure 3, phase I). Ces derniers sont cependant trop petits pour être stables, et ils se redissolvent rapidement. En continuant à augmenter la sursaturation, on atteint un seuil critique au-delà duquel des germes stables sont formés, ce qui entraîne une chute de la concentration en  $Fe^{3+}$  dans la solution (figure 3, phase II). Lorsque l'on repasse en dessous de ce seuil critique, la germination s'arrête et le précurseur qui se décompose sert alors à faire augmenter la taille des nanoparticules (phase de croissance), phénomène qui se prolonge tant que la solution reste sursaturée (figure 3, phase III).<sup>39,56</sup>

#### 1.1.2.2.2. Contrôle de la taille des particules

La taille des particules dépend donc du nombre de germes formés lors de la germination et de l'importance de la phase de croissance, étapes qui peuvent être contrôlées en variant la concentration du précurseur, la quantité de ligands ajoutés, la vitesse de chauffage, ainsi que la durée et la température de croissance (c'est-à-dire la température d'ébullition du solvant).

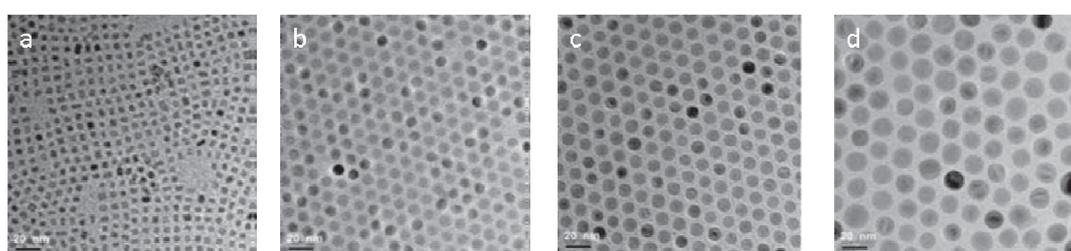


Figure 4 : images MET de nanoparticules d'oxyde de fer de (a) 5-, (b) 9-, (c) 12- et (d) 16 nm synthétisées par décomposition d'oléate de fer. D'après Park *et al.*<sup>51</sup>

Kwon *et al.* ont noté que la taille des particules synthétisées par décomposition de l'oléate de fer dans de l'eicosène augmente fortement dès les premières minutes de croissance, et qu'elle se

stabilise autour d'une taille moyenne de 10 nm.<sup>57</sup> L'ajout d'acide oléique entraîne la formation de complexes de fer intermédiaires dans les premières phases de la décomposition thermique, ce qui a pour effet de retarder la germination des particules, et donc d'augmenter la taille finale. En effet, la température de décomposition du précurseur constitue un paramètre important pour le contrôle de la taille : Bronstein *et al.* ont par exemple montré que la méthode de lavage du précurseur influençait la structure du complexe d'oléate de fer et sa température de décomposition, résultant en des tailles et des monodispersités différentes.<sup>58</sup> L'augmentation de la température d'ébullition du solvant, qui améliore l'efficacité de la décomposition, entraîne une augmentation de la taille des particules.<sup>51</sup> Cependant, il est difficile d'obtenir des nanoparticules sphériques de taille supérieure à 15 nm par cette technique, et la croissance hétérogène (*seed-mediated growth*) est souvent utilisée afin d'obtenir des particules sphériques de taille plus importantes.<sup>59</sup>

Le contrôle de la taille des nanoparticules en fonction de la température d'ébullition du solvant et du rapport molaire ( $r$ ) entre l'oléate de fer et l'acide oléique a été étudié par Arnaud Demortière à l'IPCMS (figure 5).<sup>54</sup> La vitesse de chauffage (5°C/min) et la concentration en précurseur sont maintenus constants. Dans une première série d'expériences, le rapport molaire  $r$  a été maintenu constant à  $r = 1$ , et la température d'ébullition du solvant variée systématiquement entre 228 et 330°C. Dans une deuxième série d'expériences, la température de reflux est maintenue constante à 298°C en utilisant l'éther de benzyle comme solvant, et le rapport molaire  $r$  est varié de  $r = 0,25$  à  $r = 2$ .

La taille des nanoparticules augmente quand la température d'ébullition du solvant augmente, et lorsque le rapport  $r$  augmente (figure 5).

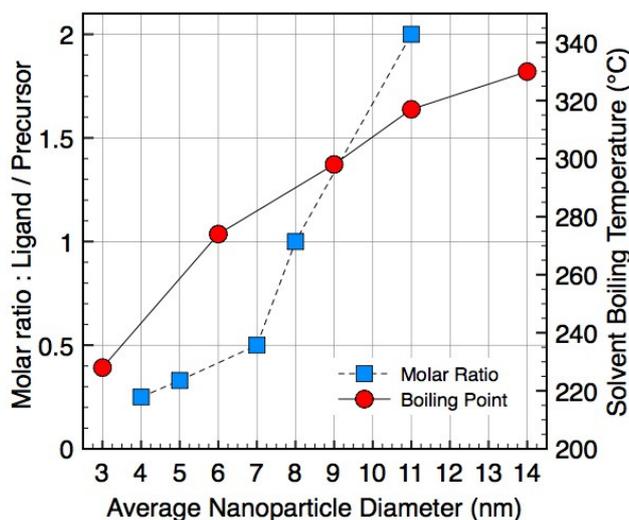


Figure 5 : évolution de la taille moyenne des nanoparticules en fonction du rapport molaire acide oléique/oléate de fer, et en fonction de la température d'ébullition du solvant. D'après Demortière *et al.*<sup>54</sup>

### 1.1.2.2.3. Contrôle de la forme des particules

Il est également possible de contrôler la forme des cristaux en jouant sur la nature des ligands utilisés et sur la vitesse de montée en température.<sup>60</sup> Kovalenko *et al.* ont par exemple montré que des nanoparticules cubiques sont obtenues en utilisant de l'oléate de sodium ou de potassium à la place de l'acide oléique, alors que des particules sphériques sont obtenues avec de

l'oléate de dibutylammonium.<sup>61</sup> En adaptant les conditions expérimentales (choix du précurseur, de la température et du ligand), on peut obtenir des particules de forme cubique,<sup>61-66</sup> octaèdre tronqué,<sup>67-69</sup> tétrapode,<sup>70</sup> bâtonnets,<sup>71</sup> étoile,<sup>72</sup> etc... Bao *et al.* expliquent l'apparition de ces formes successivement au cours de l'étape de vieillissement par une tendance à former des cubes à cause du caractère cubique de la structure spinelle, puis par une croissance préférentielle des sommets du cube (voir figure 6).

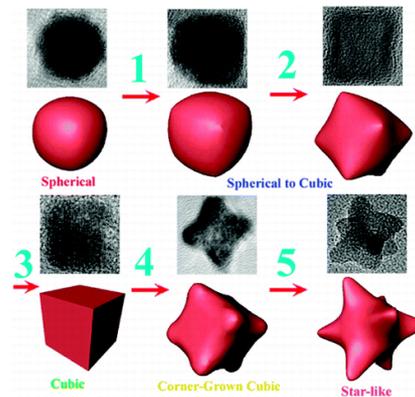


Figure 6 : évolution de la forme des nanoparticules au cours du vieillissement. D'après Bao *et al.*<sup>72</sup>

#### 1.1.2.2.4. Contrôle de la composition des particules

La magnétite s'oxyde très facilement en maghémite, et d'autant plus facilement que la taille des nanoparticules est petite. L'obtention de nanoparticules composées d'une phase de magnétite pure est en pratique quasiment impossible. De plus, le contrôle du degré d'oxydation du fer pendant la synthèse par décomposition thermique est difficile et encore mal compris : on constate par exemple que l'utilisation de complexes à base de  $\text{Fe}^{2+}$  ou de  $\text{Fe}^{3+}$  sous air ou sous atmosphère inerte conduit au même type de particule de composition intermédiaire entre magnétite et maghémite. Park *et al.* ont quantifié la proportion de magnétite et maghémite dans des nanoparticules de taille variables (notées  $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$ ) par spectroscopie d'absorption des rayons X (*X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS*) et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (*X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD*) et observent une proportion croissante de magnétite en augmentant la taille (voir figure 7). La magnétite quasi-stœchiométrique n'est obtenue que pour des tailles supérieures à 22 nm.

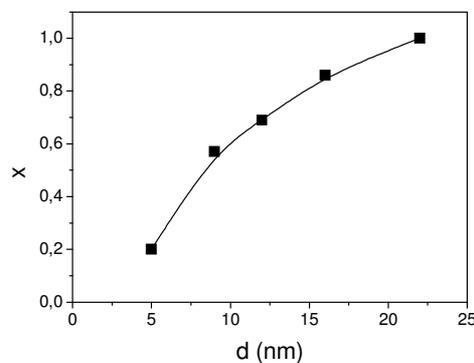


Figure 7 : variation de la proportion de magnétite  $x$  en fonction de la taille de particules d'oxyde de fer notées  $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$ . D'après les données de Park *et al.*<sup>51</sup>

Des résultats similaires ont été obtenus avec des nanoparticules synthétisées par coprécipitation : les nanoparticules avec un diamètre inférieur à 15 nm contiennent majoritairement de la maghémite, alors que les nanoparticules avec un diamètre supérieur à 15 nm contiennent un cœur de magnétite stœchiométrique entouré d'une couche oxydée d'épaisseur comprise entre 1,5 et 3 nm.<sup>8, 33, 73</sup>

Il faut également noter qu'il est difficile de différencier la magnétite de la maghémite avec les techniques usuelles disponibles en laboratoire (DRX en particulier), et que beaucoup de travaux font référence à des particules de magnétite stœchiométrique alors qu'il s'agit certainement de magnétite partiellement oxydée, en particulier pour des tailles inférieures à 12 nm.

En mélangeant différents précurseurs, il est possible de synthétiser des ferrites  $MFe_2O_4$  (avec  $M = Zn, Mn, Co, \dots$ ).<sup>52, 53, 62, 72, 74</sup> De la même manière que pour les oxydes de fer, la forme et la composition peuvent être contrôlées par les conditions de synthèse. Il est nécessaire de partir de précurseurs ayant des températures de décomposition proches pour obtenir des nanoparticules de composition homogène.<sup>53</sup>

### **1.1.2.3. Conclusion**

La synthèse par décomposition thermique est une technique qui permet de former des nanoparticules d'oxyde de fer monodisperses avec un bon contrôle de la taille, de la forme et de la composition. De plus, elle se fait en présence d'un ligand (en général de l'acide oléique, ou un mélange acide oléique/oleylamine) qui recouvre la surface des particules et assure la stabilité colloïdale en suspension par des répulsions stériques.

Nous avons choisi dans un premier temps de synthétiser les nanoparticules d'oxyde de fer par décomposition thermique de l'oléate de fer, car c'est une méthode qui met en jeu des réactifs bon marché et peu nocifs, et qui permet un bon contrôle de la taille, de la forme et de la composition des particules.<sup>51</sup> De plus, la fonctionnalisation *in situ* des nanoparticules par des tensioactifs rend la surface des particules hydrophobe, ce qui permettra d'assembler ces nanoparticules en couche mince par la technique de Langmuir-Blodgett. L'oléate de fer sera synthétisé dans une étape préalable, et nous utiliserons également du stéarate de fer, qui est un précurseur commercial.

## 1.2. Propriétés magnétiques des nanoparticules

### 1.2.1. Introduction

Dans certains matériaux, les moments magnétiques atomiques sont corrélés entre eux par des interactions appelées interactions d'échange. Trois types d'ordre spontané (c'est-à-dire existant sans application d'un champ magnétique extérieur) différents peuvent exister :

- le ferromagnétisme, où les moments atomiques sont parallèles entre eux ;
- l'antiferromagnétisme, où les moments sont antiparallèles, avec compensation des moments ;
- le ferrimagnétisme, où les moments sont antiparallèles, sans compensation des moments.

Cet ordre existe en dessous d'une certaine température, appelée température de Curie ( $T_C$ ) pour les ferromagnétiques et température de Néel ( $T_N$ ) pour les ferrimagnétiques et antiferromagnétiques. Au dessus de cette température, l'ordre spontané disparaît et le matériau devient paramagnétique.

L'énergie totale d'un matériau magnétique peut s'écrire comme la somme de plusieurs contributions :

$$E = E_{ech} + E_a + E_d + E_Z \quad \text{Équation 1}$$

L'énergie d'échange ( $E_{ech}$ ) tend à aligner les moments voisins, c'est une interaction intense et de courte portée. L'énergie d'anisotropie ( $E_a$ ) tend à aligner les moments dans une direction particulière du matériau. L'énergie dipolaire ( $E_d$ ) est une contribution à longue distance qui tend à refermer le flux magnétique. Enfin l'énergie Zeeman ( $E_Z$ ) rend compte de l'interaction entre les moments et un champ magnétique externe.

Pour optimiser la contribution des différentes énergies, en particulier l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie, un matériau magnétique se divise en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois, appelées parois de Bloch (figure 8).

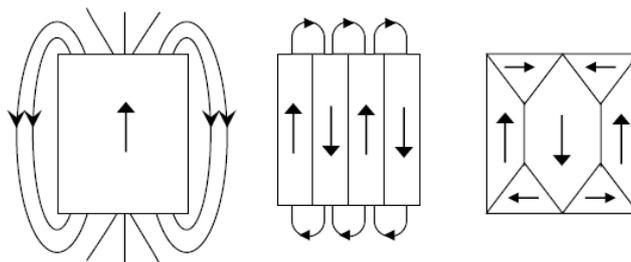


Figure 8 : diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines

Les moments magnétiques sont parallèles à l'intérieur de ces domaines et antiparallèles entre les domaines. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent, conduisant à une extension des domaines présentant la même orientation que le champ appliqué, aux dépens des autres domaines (figure 9). Des défauts dans le cristal (dislocations, hétérogénéités, présence d'autres phases...) peuvent entraver le mouvement des parois et former des points d'ancrage. Un champ magnétique élevé sera alors nécessaire pour libérer les parois. Ce phénomène est à l'origine de l'apparition d'un cycle d'hystérésis observé lorsqu'on mesure l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Le cycle d'hystérésis est caractérisé par son aimantation rémanente  $M_r$ , son aimantation à saturation  $M_s$  et par son champ coercitif  $H_c$  (figure 9).

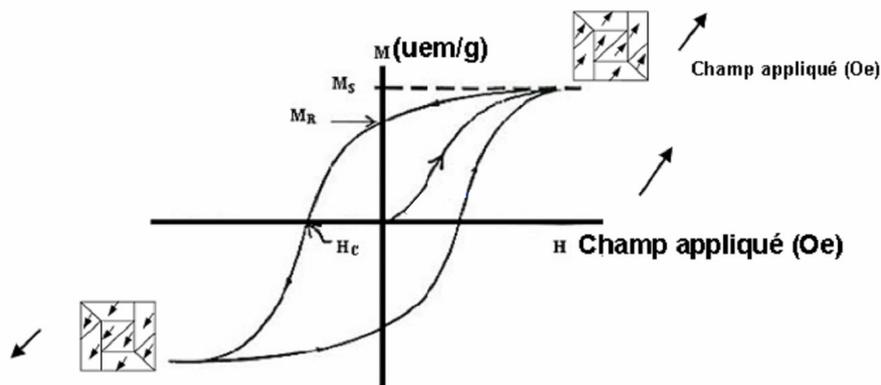


Figure 9 : cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (H) où  $M_s$  est l'aimantation à saturation,  $M_r$  est l'aimantation rémanente et  $H_c$  est le champ coercitif. D'après Leslie-Pelecky et al.<sup>75</sup>

Cependant, la création d'une paroi de Bloch coûte de l'énergie, et il existe donc un certain rayon limite  $r_c$  en dessous duquel la configuration la plus favorable sera un unique domaine dont l'aimantation sera orientée suivant une direction particulière, avec :

$$r_c = \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad \text{Équation 2}$$

où A est la constante d'échange, K la constante d'anisotropie,  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $M_s$  l'aimantation à saturation du matériau. Le rayon critique  $r_c$  est de l'ordre de 15 nm pour la magnétite  $Fe_3O_4$  et la maghémite  $\gamma-Fe_2O_3$  à température ambiante.<sup>33, 76</sup> La nanoparticule est dans ce cas composée d'un unique domaine magnétique dont l'aimantation à température ambiante est stable dans le temps : on parle de nanoparticule monodomaine bloqué. Le cycle d'aimantation est ouvert avec la présence d'un champ coercitif et d'une aimantation rémanente (figure 10).

Lorsque le rayon de la nanoparticule diminue en dessous de  $r_0$ , l'énergie thermique à température ambiante devient suffisante pour faire fluctuer l'aimantation, et le cycle d'hystérésis est alors fermé, sans champ coercitif  $H_c$  ni aimantation rémanente  $M_r$  (figure 10).

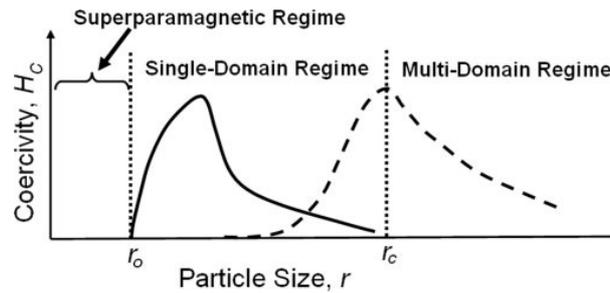


Figure 10 : variation du champ coercitif en fonction du rayon  $r$  de la nanoparticule : quand  $r > r_c$ , la nanoparticule est composée de plusieurs domaines magnétiques, quand  $r_0 < r < r_c$ , la nanoparticule est dans l'état monodomaine bloqué, quand  $r < r_0$ , la nanoparticule est dans l'état superparamagnétique. D'après Jeong *et al.*<sup>77</sup>

Nous allons détailler dans le paragraphe suivant le comportement magnétique d'une nanoparticule unique, et en particulier la notion de superparamagnétisme, puis nous verrons le comportement d'un ensemble de nanoparticules et l'effet que peuvent avoir les interactions entre les nanoparticules sur les propriétés magnétiques.

## 1.2.2. Magnétisme d'une particule unique

### 1.2.2.1. Sources d'anisotropie

#### 1.2.2.1.1. Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline est liée à la structure cristallographique du matériau : il existe des directions cristallographiques dans lesquelles il sera plus facile d'aimanter le matériau, appelées axes de facile aimantation. Cette anisotropie peut être de type cubique ou uniaxiale, comme pour la magnétite qui présente un axe de facile aimantation suivant la direction [111] à température ambiante.<sup>78</sup> L'énergie associée s'écrit :

$$E_{an}^{uni} = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots \quad \text{Équation 3}$$

avec  $K_1$  et  $K_2$  les constantes d'anisotropies au premier et second ordre, et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation.

Les directions de facile aimantation sont déterminées par le signe de  $K_1$  et le rapport  $K_2/|K_1|$ . Pour  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $K_1 = -2,5 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ , et  $K_2$  est négligeable.<sup>79</sup> Les directions faciles sont parallèles aux axes [110]. Pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $K_1 = -1,35 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ , et  $K_2 = -0,28 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$  à température ambiante.<sup>10</sup> La direction de facile aimantation est la direction [111].

Dans une particule monodomaine, on se limite souvent au premier ordre et on écrit alors l'énergie magnétocristalline comme :

$$E_{an}^{uni} = KV \sin^2 \theta$$

Équation 4

ce qui définit pour l'aimantation de la nanoparticule deux minima d'énergie ( $\theta = 0$  et  $\theta = \pi$ ) séparés par une barrière d'énergie  $E_B = KV$  à  $\theta = \pi/2$  (figure 11).

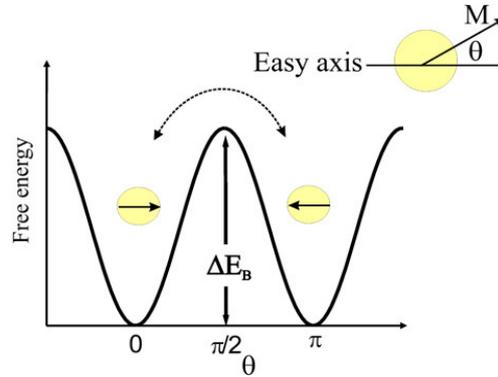


Figure 11 : description schématique de l'énergie libre d'une nanoparticule monodomaine avec une anisotropie uniaxiale en fonction de la direction d'aimantation. D'après Bedanta *et al.*<sup>80</sup>

#### 1.2.2.1.2. Anisotropie de surface

L'anisotropie de surface apparaît à cause de la rupture de symétrie à la surface et de la baisse du nombre de plus proches voisins. L'énergie associée s'écrit comme :

$$E_{an}^{surf} = K_s V \sin^2 \alpha$$

Équation 5

avec  $K_s$  l'anisotropie de surface, et  $\alpha$  l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface. Elle peut devenir prépondérante pour des particules de petite taille en raison de l'augmentation du rapport surface/volume.

#### 1.2.2.1.3. Anisotropie effective

Il est en général difficile de séparer les différentes formes d'anisotropie, et on utilise en pratique une constante d'anisotropie effective  $K_{eff}$ <sup>81</sup> qui regroupe les anisotropies de volume  $K_v$  et de surface  $K_s$  :

$$K_{eff} = K_v + \frac{S}{V} K_s = K_v + \frac{6}{d} K_s$$

Équation 6

pour une particule sphérique de volume  $V$ , de surface  $S$  et de diamètre  $d$ . L'anisotropie augmente donc quand le diamètre des nanoparticules diminue, comme on peut le voir sur la figure 12.

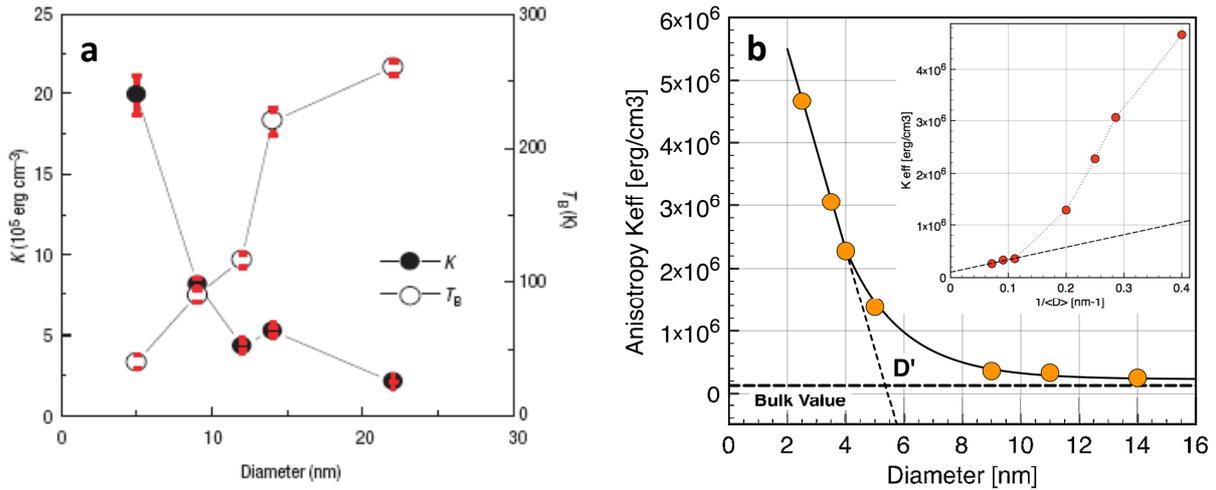


Figure 12 : évolution de la constante d'anisotropie effective en fonction du diamètre des nanoparticules. a) d'après Park *et al.* (la constant d'anisotropie est représentée par les points noirs, l'échelle est à gauche)<sup>82</sup> et b) d'après Demortière *et al.*<sup>54</sup>

#### 1.2.2.1.4. Anisotropie de forme

Le champ démagnétisant  $H_d$  est le champ créé par l'aimantation du système considéré. Il s'écrit :

$$H_d = -NM \tag{Equation 7}$$

avec  $M$  l'aimantation du système et  $N$  le facteur démagnétisant. L'énergie dipolaire  $E_d$  est issue de l'interaction entre le champ démagnétisant et la distribution d'aimantation. Elle sera abordée en détail dans le §1.2.4.1 (page 27). Le champ démagnétisant dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme de l'échantillon : on parle d'anisotropie de forme. L'énergie associée est donnée par l'équation 8 :

$$E_{an}^{forme} = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \tag{Equation 8}$$

avec  $N_x, N_y, N_z$  et  $M_x, M_y, M_z$  les composantes du facteur démagnétisant et de l'aimantation suivant les directions  $x, y$  et  $z$ , et avec  $N_x + N_y + N_z = 1$ .  $\mu_0$  est la perméabilité du vide, et  $V$  le volume du système. Dans le cas d'une particule sphérique, on a  $N_x = N_y = N_z = 1/3$ .

Dans tout système ouvert, non sphérique, et possédant une aimantation résultante non nulle, celle-ci tend à s'aligner selon la plus grande dimension. Une sphère uniformément aimantée ne présente pas d'anisotropie de forme, car les facteurs démagnétisant sont isotropes dans toutes les directions. Au contraire, dans une particule non sphérique, toutes les directions ne sont plus équivalentes, et l'aimantation sera plus facile suivant les directions les plus longues de l'échantillon, dans le plan d'un film ou le long d'un bâtonnet par exemple.

Le comportement d'une nanoparticule magnétique est régi par la coexistence de toutes ces énergies. Chaque énergie varie différemment en fonction de la température, du champ appliqué, de la forme et de la taille de la nanoparticule. Les propriétés magnétiques, et en particulier la dynamique de retournement de l'aimantation, vont donc dépendre de tous ces paramètres. Nous allons dans le paragraphe suivant aborder la notion de superparamagnétisme, qui est intimement liée à la dynamique de retournement de l'aimantation.

### 1.2.2.2. Dynamique d'aimantation

Nous avons vu précédemment qu'une nanoparticule est constituée d'un seul domaine magnétique en dessous d'une certaine taille critique (voir §1.2.1). En l'absence d'un champ magnétique extérieur, l'aimantation de cette particule sera orientée parallèlement ou antiparallèlement à l'axe de facile d'aimantation, ces deux configurations favorables étant séparées par une barrière d'énergie  $E_B$  (voir figure 11) :

$$E_B = E_{\max} - E_{\min} = K_{\text{eff}} V \quad \text{Équation 9}$$

Néel a établi en 1949 que pour des particules suffisamment petites,  $KV$  devient inférieur à l'énergie thermique et l'aimantation se retourne ainsi spontanément d'une direction de facile aimantation à l'autre sans champ magnétique externe.<sup>83, 84</sup> Selon la loi de Néel-Brown, ce retournement se fait avec un temps de relaxation caractéristique  $\tau$  :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 10}$$

avec  $\tau_0 \sim 10^{-9}$ - $10^{-11}$ s,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $K$  la constante d'anisotropie et  $V$  le volume de la nanoparticule. L'équation 10 indique que le temps de relaxation augmente lorsque la température diminue.

Pour une température suffisamment basse, ou bien pour une taille de nanoparticule suffisamment élevée,  $\tau$  est plus grand que le temps de mesure et l'aimantation apparaît comme bloquée. On parle alors d'un état monodomaine bloqué.

A l'inverse, pour une température suffisamment haute, ou pour des nanoparticules de taille suffisamment petite, le temps de relaxation  $\tau$  est inférieur au temps de mesure  $\tau_m$ , on parle alors du régime superparamagnétique. Pendant le temps de mesure  $\tau_m$ , l'aimantation de la nanoparticule va fluctuer plusieurs fois et l'aimantation apparente sera nulle.

La température à laquelle on passe du régime superparamagnétique au régime bloqué (c'est à dire pour  $\tau = \tau_m$ ) est appelée température de blocage  $T_b$ . On obtient ainsi :

$$T_b = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}$$

Équation 11

La température de blocage  $T_b$  dépend de la taille de la nanoparticule, de l'anisotropie et du temps de mesure. En pratique, toutes les anisotropies participent à la dynamique de retournement de l'aimantation, et il faut donc prendre en compte l'anisotropie effective  $K_{\text{eff}}$  (comprenant l'anisotropie de surface) pour le calcul de la température de blocage.  $\tau_m$  est de l'ordre de  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  s pour la spectroscopie Mössbauer, de  $10^{-5}$ -1 s pour des mesures en SQUID AC et de  $\sim 100$  s pour des mesures en SQUID DC (*SQUID: Superconducting Quantum Interference Device*). Lorsque la température de blocage est déterminée par SQUID DC, on utilise souvent  $\tau_m = 100$  s et  $\tau_0 = 10^{-9}$  s pour calculer l'énergie d'anisotropie, et l'équation 11 devient alors :

$$KV = 25k_B T_b$$

Équation 12

Il est important de noter que la température de blocage ne dépend pas seulement du matériau et des caractéristiques intrinsèques de la particule considérée (anisotropie, taille, etc...) mais également de la méthode utilisée pour mesurer la température de blocage. De plus, si les particules ne sont pas parfaitement monodisperses, ce qui est en pratique toujours le cas, la distribution de taille résultera en une distribution de températures de blocage. Enfin, l'équation 11 ne prend pas en compte les interactions entre les particules, alors que nous verrons dans le §1.2.4.3.1 (page 31) que les interactions dipolaires ont un effet important sur la température de blocage.

### 1.2.2.3. Effets de surface

La réduction de taille des nanoparticules entraîne une augmentation du rapport surface/volume, et les effets de surface peuvent devenir prépondérants pour les particules de petite taille. La rupture de la symétrie du réseau et une sous-coordination des atomes de surface entraînent une frustration et un désordre de spin à la surface de la particule ou dans une couche superficielle.<sup>85-91</sup> La conséquence de la réduction de taille est donc la présence d'une couche désordonnée avec un comportement magnétique de type verre de spin, induisant une déviation de la direction d'aimantation des atomes de surface par rapport à celle du volume de la particule, appelé *canting* de spin, qui conduit à une réduction de l'aimantation à saturation de la particule. Le *canting* de spin dépend de l'environnement de la nanoparticule, et il peut être modifié en fonction du type de liaison formée entre les molécules organiques et la surface de la nanoparticule.<sup>90, 91</sup> En 2009, Roca *et al.* ont montré que les nanoparticules synthétisées par décomposition thermique et recouvertes d'acide oléique présentaient un *canting* de spin négligeable, par comparaison aux nanoparticules issues de la coprécipitation.<sup>91</sup>

### 1.2.3. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques peuvent être évaluées en mesurant l'aimantation  $M$  de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  et en fonction de la température.

Pour des températures nettement supérieures à la température de blocage, l'aimantation en fonction du champ magnétique suit une loi de Langevin, et présente un cycle fermé. On s'éloigne de ce comportement modèle en se rapprochant de la température de blocage.<sup>92</sup> En dessous de la température de blocage, on observe un cycle ouvert, avec la présence d'une aimantation rémanente  $M_r$  et d'un champ coercitif  $H_c$  qui augmentent lorsque la température diminue. On devrait en théorie observer, pour un ensemble de nanoparticules qui n'interagissent pas entre elles avec des axes de facile aimantation orientés aléatoirement, une aimantation rémanente égale à la moitié de l'aimantation à saturation ( $M_r/M_s=0,5$ ).<sup>93</sup> Cependant, l'aimantation rémanente observée en pratique est toujours en dessous de cette valeur théorique.<sup>94</sup>

L'aimantation en fonction de la température peut se mesurer sous un champ permanent ou sous un champ alternatif. Lors des mesures sous champ alternatif, on applique un champ de faible intensité (quelques Oersted) à une fréquence donnée, et on mesure la susceptibilité magnétique  $\chi$ , qui est définie comme la pente de l'aimantation en fonction du champ magnétique. La susceptibilité peut se décomposer en une partie réelle  $\chi'$  et une partie imaginaire  $\chi''$  (équation 13).

$$\chi = \frac{dM}{dH} = \chi' - i\chi''$$

Équation 13

$\chi'$  représente la part de la susceptibilité qui est en phase avec le champ magnétique appliqué et  $\chi''$  la partie en quadrature avec le champ appliqué.  $\chi''(T)$  présente un maximum à la température de blocage des nanoparticules, la position de ce maximum étant dépendante de la fréquence appliquée.  $\chi'(T)$  présente également un maximum à une certaine température dépendante de la fréquence du champ magnétique appliqué. La température du maximum de  $\chi''(T)$ , c'est-à-dire la température de blocage  $T_b$ , correspond au point d'inflexion de la courbe  $\chi'(T)$ .

L'aimantation peut aussi être mesurée sous un champ statique. On effectue en général cette mesure après avoir refroidi l'échantillon sans champ magnétique appliqué (*Zero Field Cooled*, courbe ZFC) et après avoir refroidi l'échantillon sous un champ magnétique (*Field Cooled*, courbe FC). La susceptibilité sous un champ statique (courbe ZFC) peut être assimilée à la mesure de  $\chi'$  dans la limite d'une fréquence infiniment faible, avec  $\chi'' = 0$ .<sup>95</sup> La courbe ZFC présente un maximum à une certaine température qui est souvent assimilée à la température de blocage des nanoparticules, bien que la température de blocage soit égale au maximum de  $\chi''(T)$ .

L'enregistrement de la susceptibilité en fonction de la fréquence appliquée ( $f$ ) permet de mesurer la température de blocage en fonction du temps de mesure  $\tau_m = 1/2\pi f$ , et ainsi de mesurer l'énergie d'anisotropie (voir équation 11).

Nous avons vu les principales propriétés magnétiques d'une nanoparticule isolée, ainsi que quelques techniques de caractérisation magnétique. Cependant, les nanoparticules ne sont

généralement pas indépendantes et peuvent interagir par différents types d'interactions, en particulier par interactions dipolaires, ce qui peut modifier les propriétés des nanoparticules isolées.

## 1.2.4. Magnétisme d'un ensemble de particules

Deux nanoparticules peuvent interagir via plusieurs types d'interactions en fonction de la distance qui les sépare et de leur environnement (isolant ou métallique) : interactions dipolaires, interactions d'échange, interaction de superéchange, interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)... Nous allons nous intéresser aux propriétés de nanoparticules séparées par une couche organique non magnétique isolante supérieure à 1 nm, et seule l'interaction dipolaire sera pertinente dans ce cas.

### 1.2.4.1. L'interaction dipolaire

L'interaction dipolaire entre deux nanoparticules s'écrit :

$$E_d = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - (3/a^2)(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{a})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{a})) \quad \text{Équation 14}$$

avec  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  les aimantations de chaque particule et  $\vec{a}$  le vecteur séparant les particules. C'est une interaction de longue portée et anisotrope, qui dépend de l'aimantation de chaque particule, de la distance les séparant et de leur alignement. Si l'interaction dipolaire est relativement faible entre deux moments atomiques, elle peut atteindre des valeurs élevées entre des nanoparticules qui portent une aimantation importante ( $10^3$ - $10^5 \mu_B$ /NP).

Afin de calculer l'énergie dipolaire dans un ensemble de nanoparticules, il est nécessaire de sommer cette interaction sur un grand nombre de voisins, et on utilise alors l'approximation du macrospin (ou approximation du dipôle ponctuel), qui assimile chaque nanoparticule à un dipôle unique portant l'aimantation totale de la particule. L'énergie dipolaire d'un réseau 2D de nanoparticules peut alors être calculée en fonction de l'aimantation  $\mu$  d'une particule et de la distance centre à centre  $a$ .<sup>96</sup>

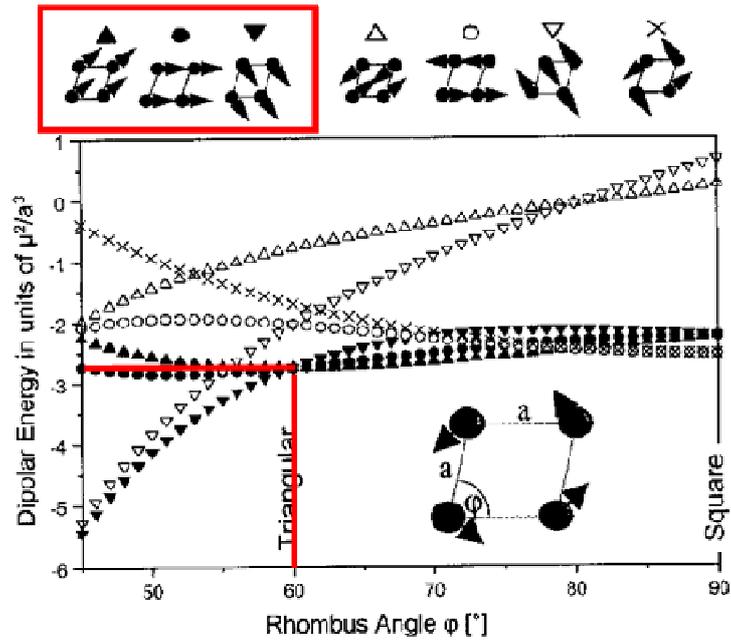


Figure 13 : énergie dipolaire dans un réseau planaire rhombique. La ligne rouge souligne l'énergie associée à un réseau triangulaire de nanoparticules. D'après Panissod *et al.*<sup>96</sup>

Pour un réseau 2D triangulaire de nanoparticules identiques, on obtient :

$$E_d = 2.8 \frac{\mu^2}{a^3}$$

Équation 15

Suivant l'intensité des interactions dipolaires, plusieurs situations peuvent se présenter : pour une énergie dipolaire faible en comparaison à l'énergie d'anisotropie effective ( $E_a = K_{\text{eff}}V$ ), les interactions ont peu d'effet sur les propriétés magnétiques des nanoparticules et chaque nanoparticule garde son comportement individuel. Si à l'inverse les interactions sont importantes en comparaison à l'énergie d'anisotropie, les nanoparticules vont perdre leur comportement individuel. Des domaines de nanoparticules ayant leurs aimantations plus ou moins parallèles vont apparaître (figure 14). On peut faire l'analogie entre cet état et ce qui se passe dans un matériau ferromagnétique, à la différence que l'on considère ici l'aimantation d'une nanoparticule et non plus des moments atomiques. On parle alors de superferromagnétisme,<sup>97</sup> et on peut définir une température de Curie superferromagnétique, ainsi que des parois entre des domaines dont les aimantations sont parallèles, etc...

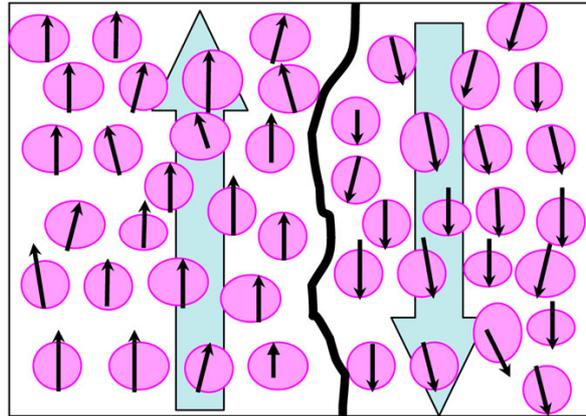


Figure 14 : représentation schématique de domaines superferromagnétiques constitués de nanoparticules monodomaines représentées par des ellipsoïdes. Les flèches noires représentent les aimantations des nanoparticules, la ligne noire une paroi fictive séparant deux domaines dans lesquels les particules ont leurs aimantations plus ou moins parallèles. D'après Bedanta *et al.*<sup>80</sup>

Enfin, pour des interactions modérées intermédiaires aux deux cas précédents, on aboutit à une situation similaire à celle d'un verre de spin, qui apparaît à cause d'une frustration géométrique (figure 15). C'est un état dans lequel les aimantations des nanoparticules présentent un comportement collectif, sans pour autant former des domaines ordonnés comme c'est le cas pour le superferromagnétisme.<sup>80</sup>

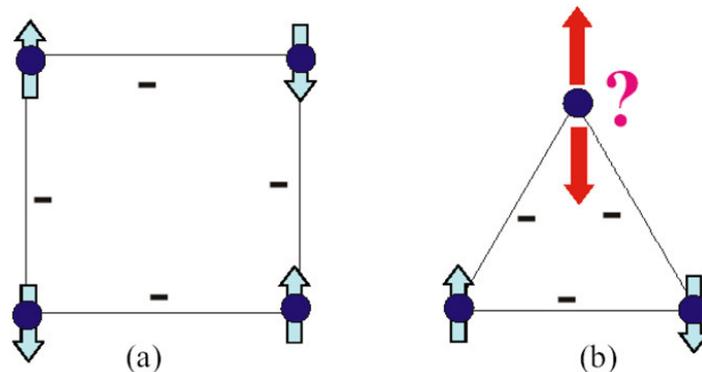


Figure 15 : (a) dans un réseau carré, les nanoparticules adoptent sans frustration géométrique la configuration antiparallèle. (b) dans le cas d'un réseau triangulaire, la configuration antiferromagnétique induit une frustration géométrique. D'après Bedanta *et al.*<sup>80</sup>

#### 1.2.4.2. Effet de l'interaction dipolaire

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les interactions dipolaires peuvent avoir des effets importants sur le comportement magnétique d'un réseau de nanoparticules en comparaison aux mêmes particules sans interactions. Elles influent en particulier sur l'aimantation rémanente, le champ coercitif et la température de blocage. Des modèles ont été développés pour évaluer l'effet de ces interactions sur les propriétés magnétiques.

Le modèle le plus utilisé pour expliquer la dynamique d'aimantation est le modèle Dormann-Bessais-Fiorani (DBF),<sup>98</sup> dans lequel les temps de relaxation sont décrits par une loi de type Néel-Brown, avec une modification de la barrière d'énergie due aux interactions dipolaires.

L'augmentation de la température de blocage résulte de l'augmentation des interactions. Comme pour le modèle DBF, Mørup-Hansen-Tronc (MHT) proposent une modification de la barrière d'énergie dans la loi de Néel-Brown, mais aboutissent à une diminution de la température de blocage avec les interactions.<sup>99</sup> Les contradictions entre ces deux modèles ont fait l'objet de nombreuses discussions,<sup>100, 101</sup> et il semble que la plupart des résultats expérimentaux soient expliqués par le modèle DBF.<sup>80, 94</sup>

La dynamique de retournement de l'aimantation, qui peut être mesurée en SQUID AC, suit une loi de type Néel-Brown pour des particules sans interactions (voir équation 10). Pour des nanoparticules en interaction dipolaires, l'application des modèles DBF et MHT est complexe. En pratique, deux types de loi sont en général utilisées : une première loi empirique (Vogel-Fulcher, équation 31) est basée sur la loi de Néel-Brown en introduisant un paramètre  $T_0$  :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_0)}\right) \quad \text{Équation 16}$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation. Le paramètre  $T_0$  est représentatif de l'interaction, mais il ne repose sur aucun modèle analytique.

L'aimantation des nanoparticules assemblées en réseau peut présenter un certain désordre, et l'analogie avec les verres de spin est donc souvent faite. La dynamique de retournement pour ces systèmes est décrite par une loi d'échelle caractéristique :

$$\tau = \tau^* \left(\frac{T_g}{T_b - T_g}\right)^{z\nu} \quad \text{Équation 17}$$

avec  $\tau^*$  un temps caractéristique,  $T_g$  la température de transition vitreuse, et  $z\nu$  un exposant critique composé d'une partie statique ( $\nu$ ) et d'une partie dynamique ( $z$ ). L'analogie avec les verres de spin est très courante dans la littérature,<sup>102, 103</sup> mais il faut noter que les échantillons considérés ne présentent que des similitudes avec le comportement des « vrais » verres de spin, et qu'ils ne peuvent en théorie pas strictement être décrits comme tels.<sup>80</sup>

Après avoir exposé quelques aspects théoriques sur les effets des interactions dipolaires dans des ensembles de nanoparticules, nous allons dans le paragraphe suivant évoquer des études expérimentales réalisées sur différents types de nanoparticules magnétiques. En particulier, quelques exemples représentatifs de la littérature seront présentés pour illustrer l'effet des interactions dipolaires sur la température de blocage et sur l'allure des cycles d'hystérésis.

### 1.2.4.3. Etudes expérimentales

De nombreuses études ont été menées afin de déterminer l'influence des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques de différentes nanoparticules ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,<sup>104-114</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>98, 101, 115-123</sup>  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,<sup>124</sup>  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,<sup>125</sup>  $\text{FeC}$ ,<sup>102, 103, 126</sup>  $\text{Fe}$ ,<sup>127</sup>  $\text{Co}$ ,<sup>128-136</sup>  $\text{CoPt}_3$ ,<sup>92</sup> et  $\text{Ni}$ <sup>137</sup>). De plus, un certain nombre

de travaux ont porté sur la simulation, le plus souvent par la méthode de Monte-Carlo, d'un ensemble de nanoparticules en interactions.<sup>93, 125, 128, 132, 138-148</sup> L'interaction dipolaire est modulée en faisant varier la distance entre les particules par différentes méthodes : les particules sont souvent dispersées dans un solvant ou un polymère et la distance dépend dans ce cas simplement de la concentration.<sup>102-106, 111-118, 121, 123, 126, 127, 149</sup> Des nanoparticules ont également été dispersées dans des matrices inorganiques.<sup>98, 130, 135, 137</sup> Ces deux techniques ne permettent cependant pas de contrôler de manière précise la distance interparticule, ni d'évaluer précisément l'effet des faibles distances entre nanoparticules. Frankamp *et al.* ont utilisé des dendrimères de génération successive greffés sur la surface des nanoparticules afin d'ajuster précisément leur séparation sur des échelles de quelques nanomètres.<sup>120</sup> Enfin, plusieurs études ont été conduites sur des supracristaux de nanoparticules déposés sur des substrats afin d'évaluer l'effet de la mise en forme et de l'organisation sur les propriétés collectives.<sup>107, 110, 112, 124, 127, 131, 136</sup>

Il existe également un certain nombre de techniques d'imagerie magnétique qui ont été employées afin de visualiser directement les domaines de nanoparticules corrélées entre elles par des interactions dipolaires : microscopie à force magnétique (*Magnetic Force Microscopy, MFM*),<sup>110, 124, 150, 151</sup> holographie électronique,<sup>152, 153</sup> spectromicroscopie d'électrons photo-excités par rayons X (*X-ray PhotoElectron Emission. Microscopy, X-PEEM*),<sup>154, 155</sup> ou microscopie électronique à balayage à analyse de polarisation de spin (*Scanning Electron Microscopy with Polarisation Analysis, SEMPA*).<sup>156</sup>

#### 1.2.4.3.1. Influence des interactions sur la température de blocage

Les interactions dipolaires ont un effet important sur la température de blocage des nanoparticules. Plusieurs démarches visant à évaluer cet effet seront présentées dans ce paragraphe.

Bae *et al.* ont dispersé des nanoparticules de  $Fe_{3-x}O_4$  de taille variable dans de l'acide oléique en ajustant la concentration afin de faire varier la distance interparticule.<sup>111</sup>

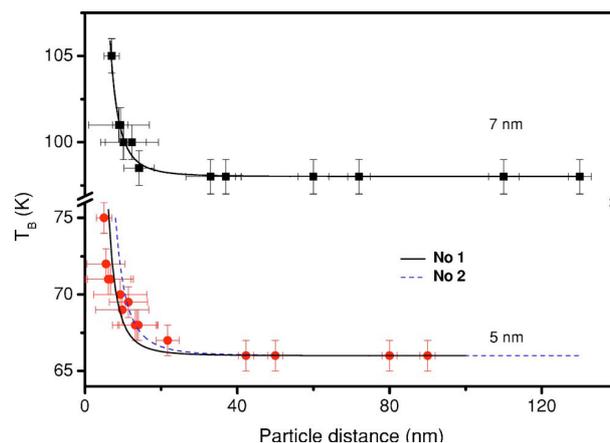


Figure 16 : variation de la température de blocage en fonction de la distance interparticule pour des nanoparticules de 5 nm (en rouge) et 7 nm (en noir). D'après Bae *et al.*<sup>111</sup>

La température varie comme  $a^{-3}$  (avec  $a$  la distance interparticule) (figure 16), comme attendu d'après l'équation 14. Cependant, aucune preuve directe (image de microscopie par exemple) n'est apportée dans cette étude quant au contrôle des distances interparticules.

Kechrakos et Trohidou ont publié plusieurs articles concernant la simulation par la méthode de Monte-Carlo de réseaux de nanoparticules magnétiques.<sup>93, 139, 143</sup> Ces auteurs vérifient en particulier que la température de blocage varie en  $a^{-3}$ ,<sup>139</sup> confirmant les observations de Bae *et al.*

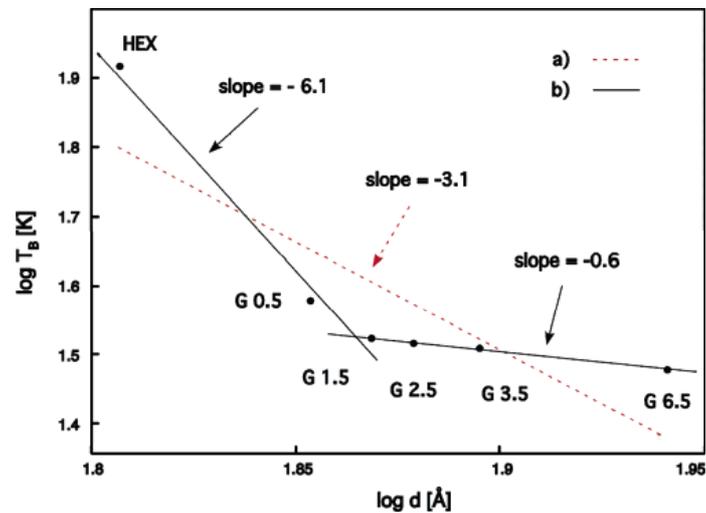


Figure 17 : variation de la température de blocage en fonction de la distance interparticule (que nous notons a, et qui est ici notée d) sur des nanoparticules d'oxyde de fer avec des dendrimères servant d'espaceurs greffés en surface. La ligne pointillée indique la dépendance théorique en  $a^{-3}$ . D'après Frankamp *et al.*<sup>120</sup>

A l'inverse, Frankamp *et al.*<sup>120</sup> ont greffés des dendrimères de génération successives à la surface de nanoparticules d'oxyde de fer de 5,4 nm de diamètre afin de contrôler précisément la distance interparticule, et ils observent une dépendance en  $a^{-6}$  pour les faibles séparations et une température de blocage quasi stable pour les nanoparticules séparées de plus de 2 nm (figure 17). Cependant, le faible nombre de points expérimentaux et l'absence d'incertitudes de mesures présentées dans cet article incitent à considérer ce résultat inhabituel avec prudence. Des mesures complémentaires utilisant la même démarche (greffage de molécules de taille variée afin de contrôler finement la séparation des particules) s'avèrent nécessaires, comme cela a par exemple été effectué pour évaluer la dépendance de la résonance plasmon de nanoparticules d'or en fonction de leur séparation.<sup>157</sup>

Poddar *et al.* ont comparé le comportement magnétique de nanoparticules de magnétite recouvertes d'acide oléique préparées en monocouche (notées 2D) et multicouche (notées Q3D, pour *Quasi-3D*) par Langmuir-Blodgett aux mêmes particules dispersées dans un polymère (notées NIP, pour *Non Interacting Nanoparticles*).<sup>107</sup>

Ces auteurs notent une augmentation importante de la température de blocage des particules ordonnées en film comparées aux particules dispersées (figure 18). Le fait que le retournement de l'aimantation soit plus difficile dans le cas 2D que dans le cas Q3D s'explique par la présence de champs démagnétisant plus importants dans la monocouche qui induisent une barrière d'énergie plus grande. La dynamique de retournement suit une loi de type Néel-Brown pour l'échantillon dispersé, ce qui est attendu pour des particules sans interactions, et les particules assemblées en couches minces suivent soit une loi de type Vogel-Fulcher, soit une loi d'échelle de type spin-glass.

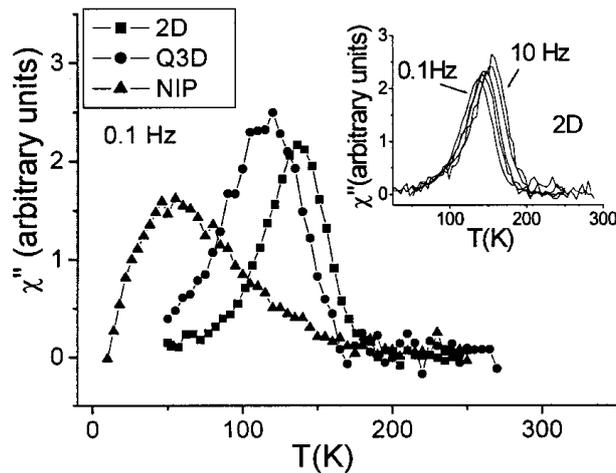


Figure 18 : partie imaginaire de la susceptibilité AC ( $\chi''$ ) en fonction de la température pour des particules isolées (NIP : non interacting nanoparticles), en monocouche (2D) et en multicouche (Q3D). En insert : variation de  $\chi''(T)$  en fonction de la fréquence du champ magnétique appliqué pour l'échantillon 2D. D'après Poddar *et al.*<sup>107</sup>

En conclusion, les études présentées notent toutes une augmentation plus ou moins importante de la température de blocage avec l'augmentation des interactions dipolaires. L'amplitude de cette variation et la dépendance en fonction de la distance interparticule varie d'une étude à l'autre. De plus, le dernier exemple présenté souligne l'importance de la dimensionnalité de l'échantillon, dans la mesure où le décalage de la température de blocage n'est pas le même pour l'échantillon 2D et Q3D, alors que la distance interparticule dans ces deux échantillons est identique.

#### 1.2.4.3.2. Influence des interactions sur les cycles d'hystérèse

L'influence des interactions dipolaires sur l'allure des courbes d'hystérèse est problématique. D'une manière générale,  $H_c$  et  $M_r/M_s$  ont tendance à diminuer avec l'augmentation des interactions, mais des tendances contradictoires ont été relevées dans la littérature.<sup>80, 94</sup>

Kechrakos et Trohidou ont montré que le rapport  $M_r/M_s$  et le champ coercitif  $H_c$  ne varient pas de manière simple en fonction des interactions dipolaires : dans le cas d'une poudre (nanoparticules en interaction placées dans des positions aléatoires d'un réseau tridimensionnel),  $M_r/M_s$  a en général tendance à diminuer avec l'augmentation des interactions dipolaires, mais peut augmenter pour certains ratios énergie dipolaire/énergie d'anisotropie bien particuliers.<sup>93</sup> A l'inverse, ces mêmes auteurs notent que quand les interactions dipolaires entre nanoparticules arrangées en réseau hexagonal dans une monocouche augmentent, le champ coercitif diminue, et que le rapport  $M_r/M_s$  augmente lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction parallèle au plan de la monocouche et diminue lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire au plan de la monocouche.<sup>143, 158</sup>

Farrell *et al.* observent que  $H_c$  diminue et que  $M_r/M_s$  ne varie pas en augmentant la concentration d'une suspension de nanoparticules de Fe dans l'hexane.<sup>127</sup> Inversement, en comparant des nanoparticules de Co ( $d = 7$  nm) en suspension dans l'hexane et ces mêmes particules assemblées en films, Petit *et al.* montrent que  $H_c$  varie très peu et que  $M_r/M_s$  augmente avec les interactions dipolaires.<sup>136</sup>

Des interactions dipolaires de relativement faible intensité dans un ensemble de nanoparticules aura pour effet de coupler les aimantations de quelques nanoparticules voisines entre elles, générant une anisotropie effective dans ces clusters. Les aimantations des nanoparticules sont fortement couplées dans le cluster, alors que les clusters sont faiblement couplés entre eux. L'évolution du champ coercitif et de l'aimantation rémanente va dépendre de l'importance respective de ces différents couplages. Dans un ensemble dense de nanoparticules, comme par exemple dans des films constitués de nanoparticules auto-assemblées, les interactions entre clusters voisins vont affecter le champ démagnétisant local. Il est également possible que pour un champ magnétique appliqué d'intensité modérée, une structure en domaine apparaisse dans le réseau de nanoparticules qui stabilise l'aimantation de certaines nanoparticules.<sup>93, 94</sup>

### **1.2.5. Conclusion**

Nous avons abordé dans ce paragraphe les propriétés magnétiques des nanoparticules. Les propriétés de nanoparticules isolées dépendent principalement de leur taille, de la température, de l'échelle de temps considérée et du champ magnétique appliqué. De plus, il apparaît clairement que ces propriétés sont modifiées lorsque les nanoparticules interagissent par interactions dipolaires. Selon l'importance de ces interactions, les effets seront plus ou moins importants. Les interactions dipolaires dépendent fortement de la distance interparticule et du type d'assemblage, et le contrôle de ces paramètres permet donc de moduler les propriétés magnétiques d'un ensemble de nanoparticules.

## 1.3. Assemblage des nanoparticules

### 1.3.1. Introduction

L'assemblage des nanoparticules magnétiques en réseaux a connu ces dernières années un intérêt grandissant en raison de leurs applications potentielles dans le domaine du magnétisme et de la spintronique.<sup>43, 159-168</sup> De plus, les propriétés des nanoparticules dans un assemblage sont différentes des propriétés des nanoparticules isolées ou de celles du matériau massif en raison des interactions dipolaires induisant un comportement collectif.<sup>124, 169-172</sup>

L'utilisation de réseaux de nanoparticules magnétiques dans les disques durs pourrait permettre d'accroître la capacité de stockage. Actuellement, l'information est stockée sur plusieurs grains, et la capacité de stockage augmenterait sensiblement en inscrivant un bit d'information sur un grain magnétique unique.<sup>163, 173-175</sup> La fabrication de réseau de nanoparticules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques monodomains bloquées à température ambiante conduirait à des densités de stockage de l'ordre de quelques Tbit/in<sup>2</sup>.<sup>43, 163, 176</sup> Il faut également que les nanoparticules n'interagissent pas de manière à pouvoir contrôler l'aimantation de chaque nanoparticule indépendamment.

De plus, des études récentes ont montré que des réseaux de nanoparticules magnétiques présentaient des propriétés de magnéto-transport très intéressantes.<sup>165, 177, 178</sup> Les valeurs de magnétorésistance obtenues avec des réseaux de nanoparticules de magnétite se sont avérées être supérieures à celles du même matériau déposé en couches minces.<sup>165, 177, 179</sup> Les propriétés de transport d'un réseau de nanoparticules seront abordées plus en détail dans le paragraphe suivant (voir §1.4, page 49).

Les nanoparticules peuvent être assemblées en utilisant différentes techniques.<sup>168, 180-195</sup> Elles sont souvent fonctionnalisées avec des molécules spécifiques qui interagissent entre elles ou avec le substrat de différentes manières (interactions électrostatiques, liaisons covalentes, de Van der Waals ou hydrogènes, etc...). Le choix de la molécule utilisée pour la fonctionnalisation, ainsi que celui de la technique d'assemblage, dictera la séparation entre les nanoparticules, leur arrangement spatial, leur organisation, le degré d'ordre et la dimensionnalité de l'assemblage (réseau à une, deux ou trois dimensions), ce qui modulera les propriétés physiques des nanoparticules.

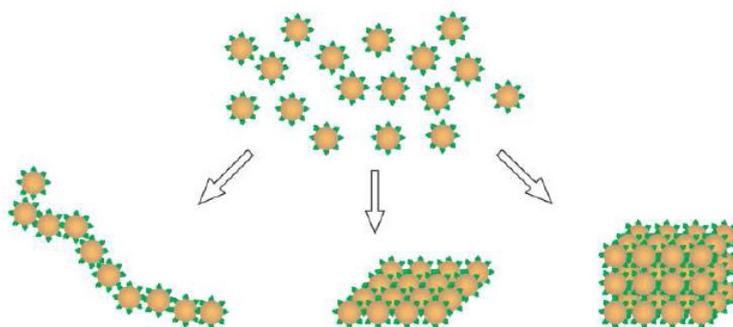


Figure 19 : illustration schématique d'un assemblage de nanoparticules à une, deux ou trois dimensions.

## 1.3.2. Différentes techniques d'assemblage de nanoparticules

### 1.3.2.1. Auto-assemblage par évaporation

La méthode la plus simple et la plus souvent utilisée est l'auto-organisation spontanée des nanoparticules lors de l'évaporation du solvant (*Evaporation Induced Self-Assembly, EISA*). Une certaine quantité de nanoparticules en suspension est déposée sur un substrat, et puis le solvant est évaporé lentement. Les forces d'attraction entre nanoparticules sont relativement faibles dans la suspension. Lorsque le solvant s'évapore, si la vitesse de diffusion des nanoparticules dans le solvant est inférieure à la vitesse d'évaporation du solvant, la concentration en nanoparticules augmente autour du front d'évaporation et les forces attractives entre nanoparticules deviennent importantes,<sup>196</sup> ce qui conduit à la formation d'un réseau de nanoparticules ordonnées sur le substrat (figure 20). Cette organisation est favorisée par les interactions de Van der Waals entre les molécules organiques en surface des nanoparticules.

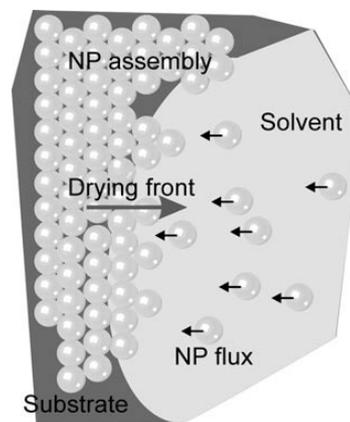


Figure 20 : représentation schématique du processus d'auto-organisation des nanoparticules sur un substrat autour du front d'évaporation du solvant. D'après Kinge *et al.*<sup>168</sup>

L'épaisseur, la géométrie et le degré d'ordre de l'assemblage sont gouvernés par le choix de la concentration en nanoparticules, du solvant, de la nature du substrat et de la nature des molécules recouvrant les nanoparticules. Il est possible en utilisant des nanoparticules de différentes tailles de former des réseaux binaires ou ternaires, dont la géométrie sera déterminée par le rapport de taille et la quantité respectives des différentes nanoparticules utilisées.<sup>171, 197-203</sup> Trois exemples de réseaux binaires de nanoparticules de tailles différentes sont donnés dans la figure 21.

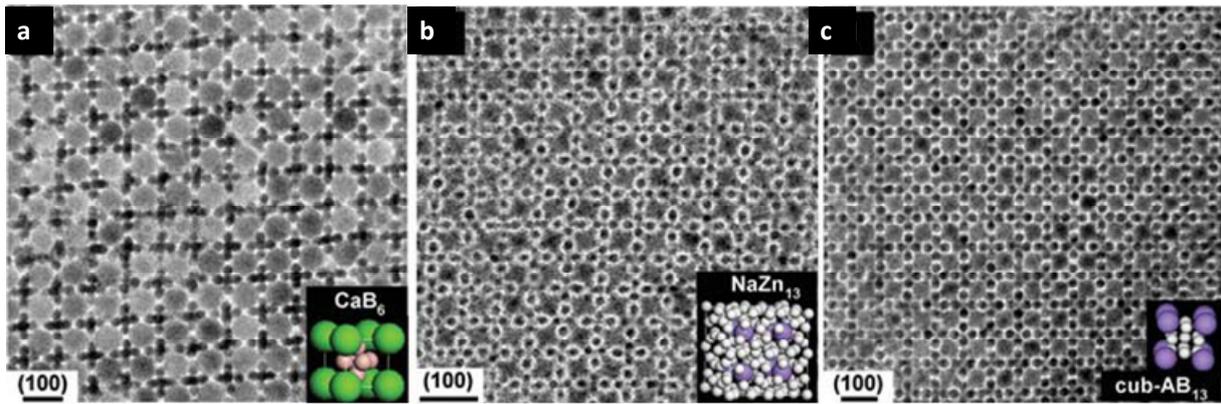


Figure 21 : images MET de réseaux binaires formés à partir de nanoparticules de a) PbSe de 5,8 nm et Pd de 3,0 nm ; b) PbSe de 7,2 nm et Ag de 4,2 nm et c) PbSe de 6,2 nm et Pd de 3,0 nm. D'après Shevchenko *et al.*<sup>199</sup>

De plus, la nature de la couche organique de molécules présente à la surface influence également la nature de l'assemblage formé.<sup>199</sup> La figure 22 présente deux assemblages différents formés avec les mêmes nanoparticules en même quantité, en présence d'acide oléique dans un cas et d'oxyde de tri-n-octylphosphine dans l'autre.

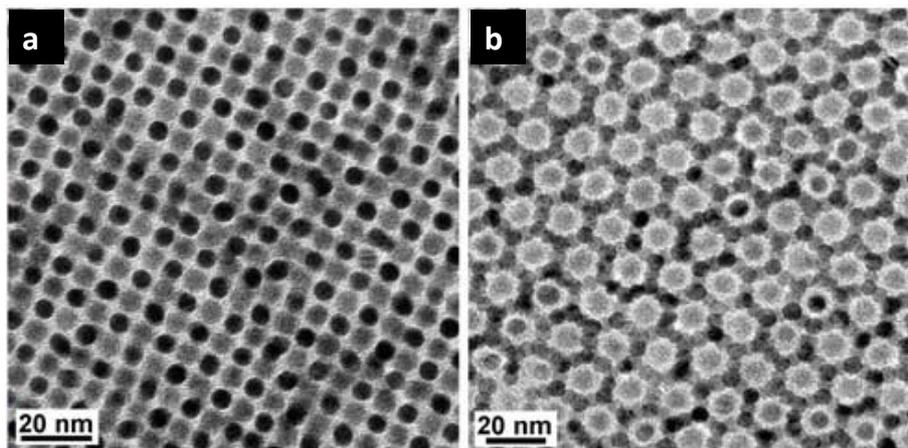
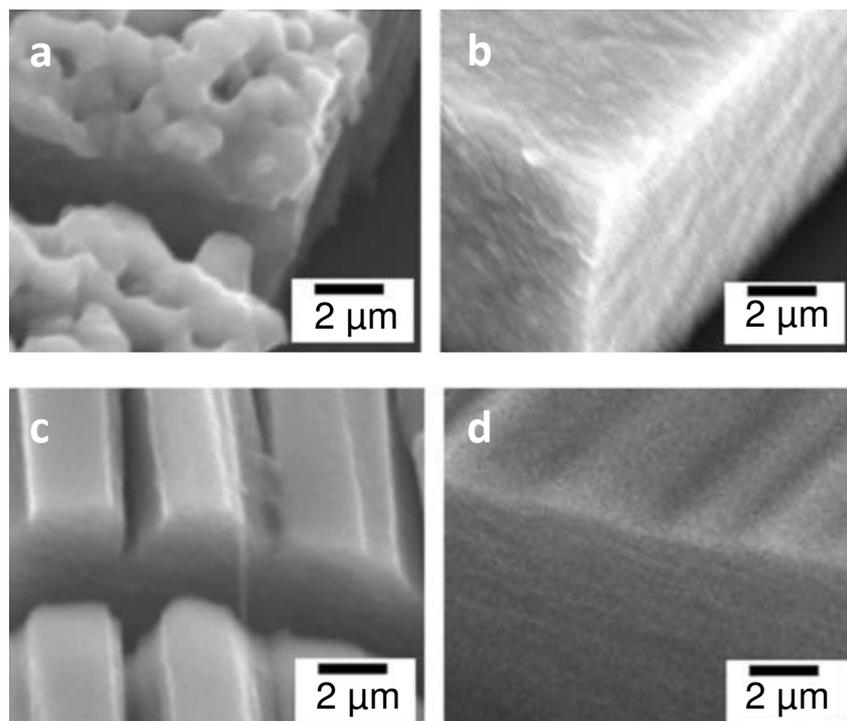


Figure 22 : images MET de réseaux binaires formés à partir de nanoparticules de PbSe de 6,2 nm et Au de 5,0 nm en présence a) d'acide oléique et b) d'oxyde de tri-n-octylphosphine. D'après Shevchenko *et al.*<sup>199</sup>

Afin de modifier l'assemblage des nanoparticules, il est possible d'utiliser d'autres forces que les interactions de Van der Waals entre les molécules recouvrant les nanoparticules. L'application d'un champ magnétique pendant l'évaporation de la suspension permet par exemple de modifier la structure d'un réseau de nanoparticules magnétiques. La figure 23 compare des supracristaux de nanoparticules de maghémite recouvertes d'acide octanoïque et d'acide dodécanoïque assemblées sous champ magnétique aux réseaux formés sans appliquer de champ magnétique.



**Figure 23** : images MEB de supracristaux de nanoparticules de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  recouvertes d'acide octanoïque (a et c) ou d'acide dodécanoïque (b et d) formés par évaporation des nanoparticules sur un substrat sans appliquer de champ magnétique (a et b) ou avec un champ magnétique appliqué dans le plan du substrat (c et d). D'après Lalatonne *et al.*<sup>204</sup>

Lorsque les nanoparticules recouvertes d'acide octanoïque sont assemblées sans champ magnétique, elles s'assemblent sous forme d'agrégats sphériques (figure 23a), alors que les particules recouvertes d'acide dodécanoïque forment un film dense car les interactions entre les molécules présentant une chaîne carbonée plus longue sont plus importantes (figure 23b). Lorsque les particules recouvertes d'acide octanoïque sont assemblées sous un champ magnétique appliqué dans le plan du substrat, les interactions dipolaires entre nanoparticules sont supérieures aux interactions de Van der Waals entre les molécules de surface. Les nanoparticules s'organisent en chaînes, qui elles-mêmes s'agrègent en formant une structure allongée avec des ondulations prononcées à la surface du supracristal (figure 23c). Lorsque la même expérience est réalisée avec les nanoparticules recouvertes d'acide dodécanoïque, les interactions de Van der Waals, plus importantes que dans le cas précédent, diminuent l'importance des ondulations de surface (figure 23d).

Il est également possible de former des assemblages de nanoparticules en suspension en jouant sur la sursaturation des nanoparticules dans la suspension. Elle peut être contrôlée en modifiant la concentration de nanoparticules dans la suspension<sup>41, 45, 205, 206</sup> ou en ajoutant un mauvais solvant dans la suspension.<sup>207, 208</sup>

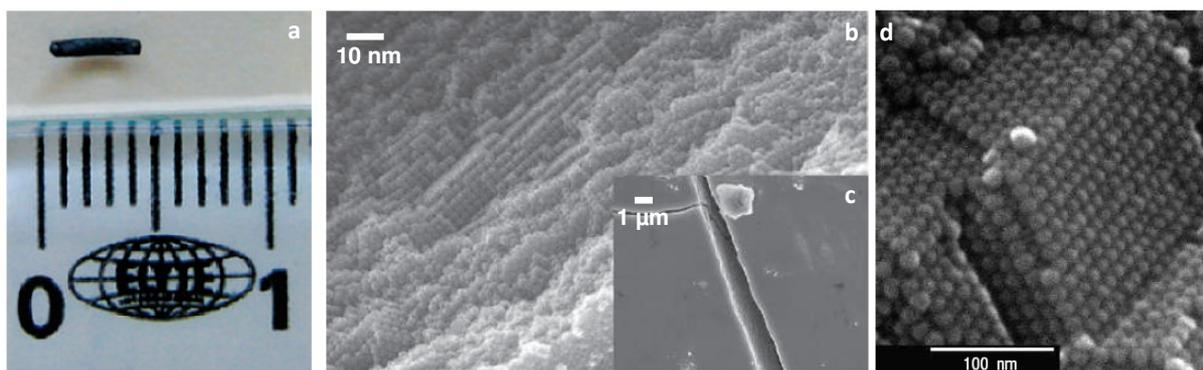


Figure 24 : a) photographie d'un supracristal de nanoparticules de FeCo de 15 nm de diamètre recouvertes d'acide oléique et d'oléylamine, b, c et d) images MEB du supracristal à différentes échelles. D'après Desvaux *et al.*<sup>45</sup>

### 1.3.2.2. Assemblage assisté par des molécules spécifiques

La géométrie (assemblage à une, deux ou trois dimensions) et les paramètres de l'organisation, comme la séparation entre nanoparticules, sont difficilement contrôlés lorsque les nanoparticules sont assemblées par l'évaporation de la suspension. Ainsi, des méthodes ont été utilisées visant à contrôler les interactions entre le substrat et les nanoparticules. Les nanoparticules et le substrat sont fonctionnalisés avec des molécules présentant des fonctionnalités spécifiques induisant des interactions de type Van der Waals, électrostatiques, hydrogènes ou covalentes permettant d'accéder à un type d'assemblage particulier ou de disposer les nanoparticules dans une géométrie particulière. Il est également possible en utilisant un substrat fonctionnalisé de diriger l'assemblage vers une zone précise du substrat.

Une première approche consiste à fonctionnaliser le substrat avec une molécule qui aura une affinité spécifique avec les nanoparticules (figure 25).

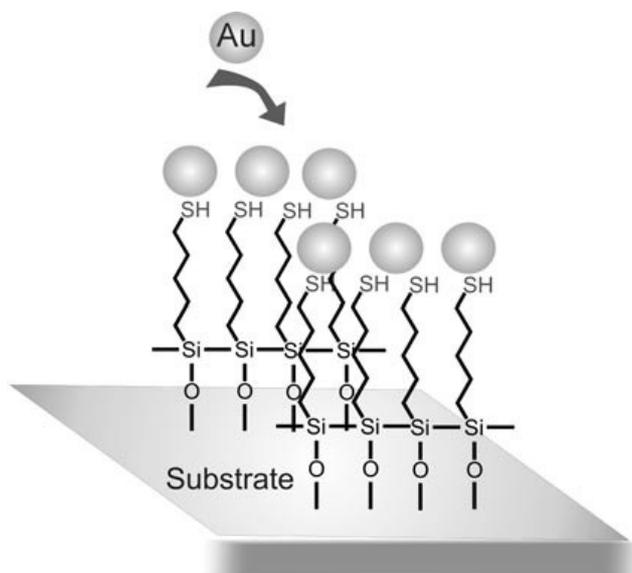


Figure 25 : assemblage spécifique de nanoparticules d'or sur un substrat fonctionnalisé par une monocouche autoassemblée de molécules présentant un groupement thiol. D'après Kinge *et al.*<sup>168</sup>

Cette technique a notamment été utilisée pour assembler des nanoparticules d'or,<sup>209-214</sup> de platine<sup>215</sup> ou de CdSe<sup>215-217</sup> qui interagissent avec les molécules *via* des groupements thiols ou amines, ou bien pour assembler des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>,<sup>218</sup> d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>219</sup> ou de Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> *via* des groupements carboxylates ou hydroxyles.<sup>220</sup>

Les nanoparticules de Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> ne sont pas greffées sur la surface lorsque la monocouche présente des groupements alkyles. Avec les groupements hydroxyles ou carboxylates, la densité de l'assemblage dépend de la durée d'immersion et de la concentration de la suspension de nanoparticules.<sup>220</sup> En utilisant une monocouche auto-assemblée constituée d'un mélange de molécules présentant des groupements carboxylates et des groupements alkyles, il est possible de moduler la quantité de nanoparticules greffées sur le substrat.<sup>221</sup> Les nanoparticules se déposent à la surface en formant des domaines dont la taille peut être contrôlée.

Il est aussi possible d'utiliser les interactions électrostatiques en alternant le dépôt de couches de polyélectrolytes chargés positivement et de nanoparticules chargées négativement (figure 26).<sup>222-225</sup> Cette technique permet un dépôt rapide d'un grand nombre de couches de nanoparticules, et de contrôler la distance séparant ces couches. Cependant, il est assez difficile de maîtriser l'arrangement des nanoparticules à l'intérieur de chaque couche.

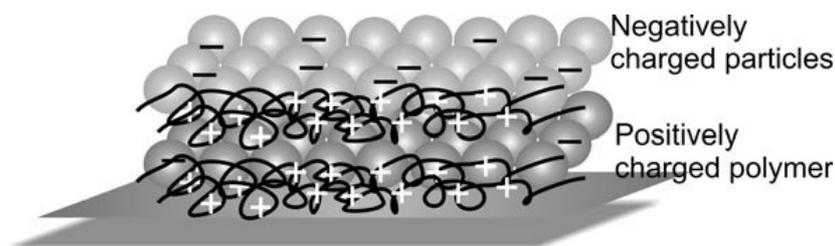


Figure 26 : représentation schématique d'un assemblage de nanoparticules en utilisant des polyélectrolytes. D'après Kinge *et al.*<sup>168</sup>

Des assemblages bidimensionnels de nanoparticules ont été obtenus en utilisant des substrats fonctionnalisés avec des copolymères à bloc,<sup>226</sup> ou en fonctionnalisant spécifiquement les deux pôles d'une nanoparticule sphérique avec des molécules servant de lien entre deux nanoparticules (figure 27).<sup>227, 228</sup>

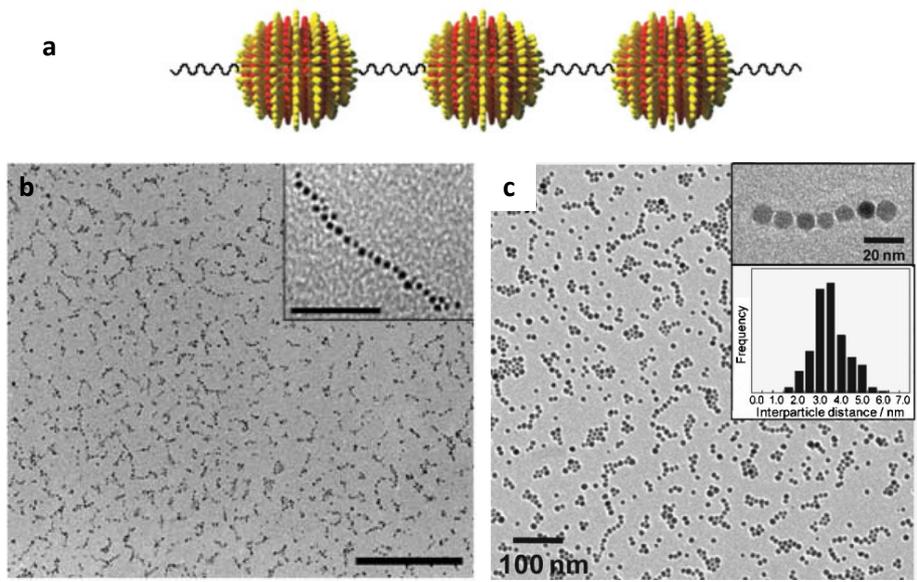


Figure 27 : a) deux molécules immiscibles forment des bandes à la surface de la nanoparticule, créant deux points de défauts aux deux pôles qui peuvent être fonctionnalisés spécifiquement avec une molécule servant de lien entre deux nanoparticules b) chaînes de nanoparticules d'or et de maghémite obtenues avec cette technique. D'après Nakata et al. (a, c)<sup>228</sup> et DeVries et al. (b).<sup>227</sup>

Enfin, les nanoparticules ont également été assemblées en utilisant des molécules biologiques, comme le couple biotine-streptavidine ou des brins complémentaires d'ADN.<sup>181, 229-231</sup>

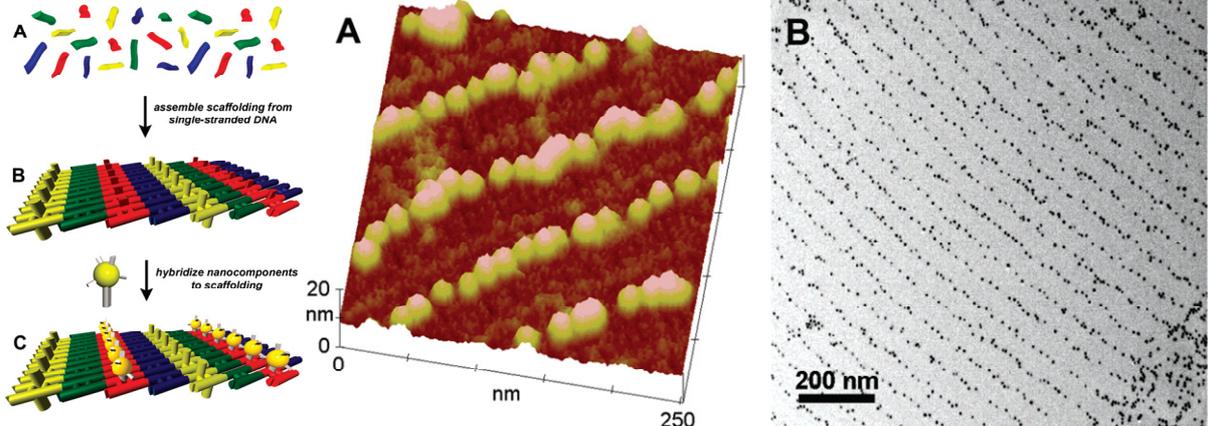


Figure 28 : exemple assemblage de nanoparticules assisté par l'auto-assemblage de brins d'ADN : 4 types de brins d'ADN différents s'assemblent en formant un motif spécifique, sur lesquels se greffent les nanoparticules. a) image AFM en topographie et b) image MET des nanoparticules greffées. D'après Le *et al.*<sup>231</sup>

Toutes ces méthodes reposent sur une affinité sélective entre les nanoparticules et les molécules choisies. Plusieurs techniques complémentaires utilisent cette sélectivité pour immobiliser les nanoparticules à des endroits choisis du substrat.<sup>232</sup> Il est par exemple possible de fonctionnaliser sélectivement certaines zones du substrat avec les molécules auto-assemblées en utilisant un tampon de PDMS (*micro-contact printing*,  $\mu CP$ ).<sup>233, 234</sup> Le tampon est trempé dans un bain de molécules, qui sont ensuite déposées sur le substrat.<sup>235-237</sup> La forme du tampon définit la forme de l'arrangement.

Une autre technique consiste à tremper une pointe AFM dans une solution de molécules, et à déposer ces molécules à certains endroits du substrat, à la manière d'un crayon effectuant un dessin sur du papier (*dip-pen lithography*).<sup>238-242</sup> On peut avec cette technique obtenir des motifs d'une grande précision, avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres (voir figure 29).

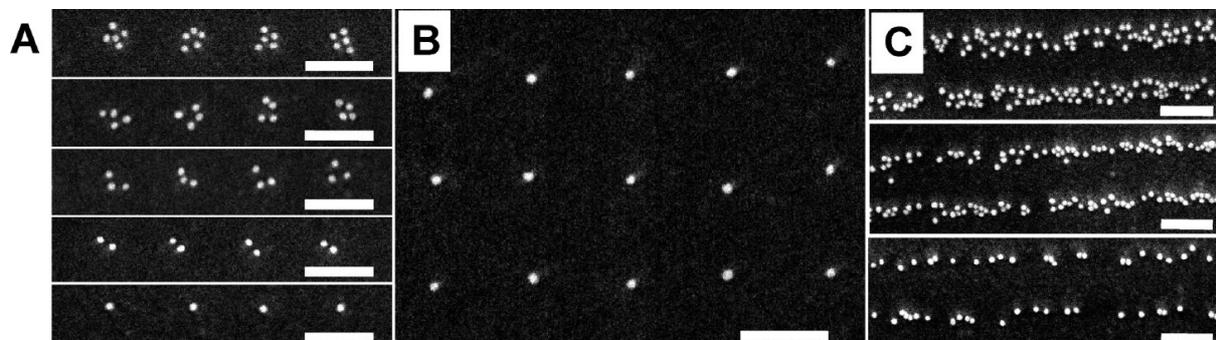


Figure 29 : nanoparticules d'or de 20 nm déposées sur un substrat fonctionnalisé à certains endroits avec une molécule spécifique par *dip-pen lithography*. D'après Li et al.<sup>241</sup>

Enfin, il est également possible de modifier une monocouche auto-assemblée après sa formation, par exemple par lithographie optique à travers un masque ou en modifiant les molécules en appliquant un champ électrique à l'aide d'une pointe AFM conductrice.<sup>243</sup>

En plus de ces méthodes qui permettent de former des réseaux de nanoparticules parfois complexes, et avec un certain contrôle de la position des nanoparticules, d'autres techniques se sont développées basées sur l'assemblage des nanoparticules à la surface d'un liquide, comme la technique Langmuir-Blodgett, qui sera utilisée dans ce travail. Cette dernière permet de former des réseaux de nanoparticules sur de grandes surfaces, et de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité de la couche formée.

### 1.3.3. Assemblage par la technique de Langmuir-Blodgett

La technique Langmuir-Blodgett (LB) a tout d'abord été très largement utilisée pour des molécules amphiphiles,<sup>244-247</sup> puis elle a été étendue aux nanoparticules.<sup>168, 248</sup> Des molécules diluées dans un solvant (ou dans notre cas des nanoparticules) sont déposées sur une surface d'eau. Elles forment un film à l'interface eau-air après évaporation du solvant, qui peut être compressé à l'aide de deux barrières mobiles afin de former une monocouche dense. Celle-ci est ensuite transférée sur un substrat en tirant ce dernier préalablement plongé dans la cuve d'eau à travers la monocouche formée tout en appliquant une pression. Le principe de cette technique sera tout d'abord exposé pour des films de molécules, puis pour des films réalisés avec des nanoparticules.

#### 1.3.3.1. Principe de la technique Langmuir-Blodgett (LB)

Cette technique peut être séparée en deux étapes indépendantes : la formation d'un film de Langmuir à l'interface entre un liquide et l'air, puis le transfert de ce film sur un substrat solide.

### 1.3.3.1.1. Formation d'un film de Langmuir

Les films de Langmuir sont des monocouches de molécules amphiphiles formées à une interface air-liquide, le liquide étant généralement de l'eau. Ces molécules sont constituées de deux parties d'affinités contraires pour l'eau. La première est une partie hydrophobe, généralement une chaîne aliphatique. La seconde est une tête hydrophile, comme des groupements amines, acides carboxyliques ou alcools. Lorsque ces molécules sont déposées à la surface de l'eau, elles se placent spontanément à l'interface, la tête polaire étant orientée vers la sous-phase aqueuse et la chaîne hydrophobe pointant vers l'air.

L'obtention d'un film de Langmuir nécessite deux étapes, l'épandage et la compression. Lors de l'épandage, une solution diluée de molécules amphiphiles dans un solvant approprié est déposée à l'interface air-eau. Après évaporation du solvant, les molécules forment un film peu dense. A l'aide de deux barrières mobiles, il est possible de les organiser en diminuant l'aire disponible pour chaque molécule, jusqu'à l'obtention d'une monocouche organisée. C'est l'étape de compression.

Au cours de cette étape, les caractéristiques du film moléculaire à la surface de l'eau sont obtenues en mesurant l'évolution de la tension superficielle au moyen d'un capteur de Wilhelmy.<sup>249</sup> En effet, la présence d'une monocouche de molécules tensioactives à la surface d'une solution aqueuse de tension superficielle  $\gamma_0$  abaisse celle-ci à une valeur  $\gamma$ . La pression de surface  $\pi$  de la monocouche est alors définie par :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Équation 18

Le tracé de l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire allouée à chaque molécule, à une température fixée, s'appelle une isotherme de compression. L'allure d'une isotherme dépend de la nature de la molécule, de la sous-phase, de la vitesse de compression et de la quantité de molécules déposées. Son étude permet de décrire l'état de la monocouche à une aire moléculaire donnée.

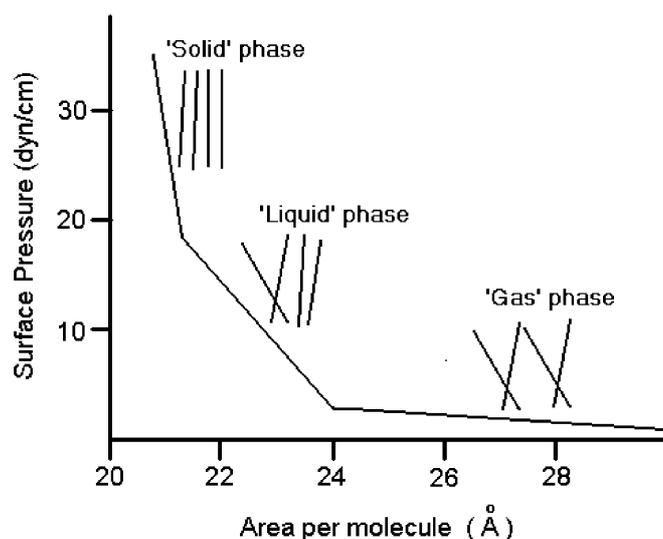


Figure 30 : représentation schématique d'une isotherme de compression d'une molécule amphiphile, avec les différentes phases. D'après Basu *et al.*<sup>250</sup>

La figure 30 montre une isotherme de compression classique d'un acide gras. Les états successifs des molécules à l'interface eau-air au cours de la compression peuvent être retranscrits suivant une analogie avec les états de la matière.

Aux grandes aires moléculaires (en début de compression) les molécules sont éloignées les unes des autres. Il y a peu d'interactions entre elles. Cette phase est appelée la « phase gaz ». La diminution de l'aire moléculaire s'accompagne d'une augmentation de la pression de surface. Les molécules commencent à s'orienter et des interactions intermoléculaires apparaissent. C'est la « phase liquide ». Si on continue à comprimer le film moléculaire, il apparaît une rupture de pente, qui marque un nouveau changement de phase. Les molécules sont agencées au sein d'un film bidimensionnel compact. Les interactions moléculaires sont très fortes, ce qui explique la variation rapide de la pression de surface. Cette phase est appelée « phase solide ». Au dessous d'une aire correspondant à l'aire d'une molécule, la compression engendre la rupture du film bidimensionnel. La pression de surface n'augmente plus. Ce phénomène est appelé *collapse*.

La pression de surface est donc le reflet d'une certaine organisation des molécules à la surface de l'eau. Il est possible de stabiliser la pression de surface à une certaine valeur et de transférer la monocouche formée à la surface d'un substrat solide.

#### 1.3.3.1.2. Transfert de la monocouche sur un substrat

Le transfert de ces films correspond à des cycles d'immersion du substrat dans la sous-phase et d'émersion hors de celle-ci. Le film de Langmuir a préalablement été comprimé jusqu'à une pression de surface dite de transfert, telle que l'on se trouve dans la phase solide, sans dépasser le point de collapse (voir figure 30). La pression de surface est maintenue constante durant toute la procédure de transfert. Selon les vitesses d'immersion et d'émersion et la nature du substrat, la monocouche est transférée lors de la descente ou de la remontée de celui-ci lors du premier cycle. D'autres monocouches sont ensuite déposées les unes sur les autres à chaque passage du substrat au travers de l'interface air-eau. On obtient de cette façon un matériau multicouche d'architecture contrôlée.

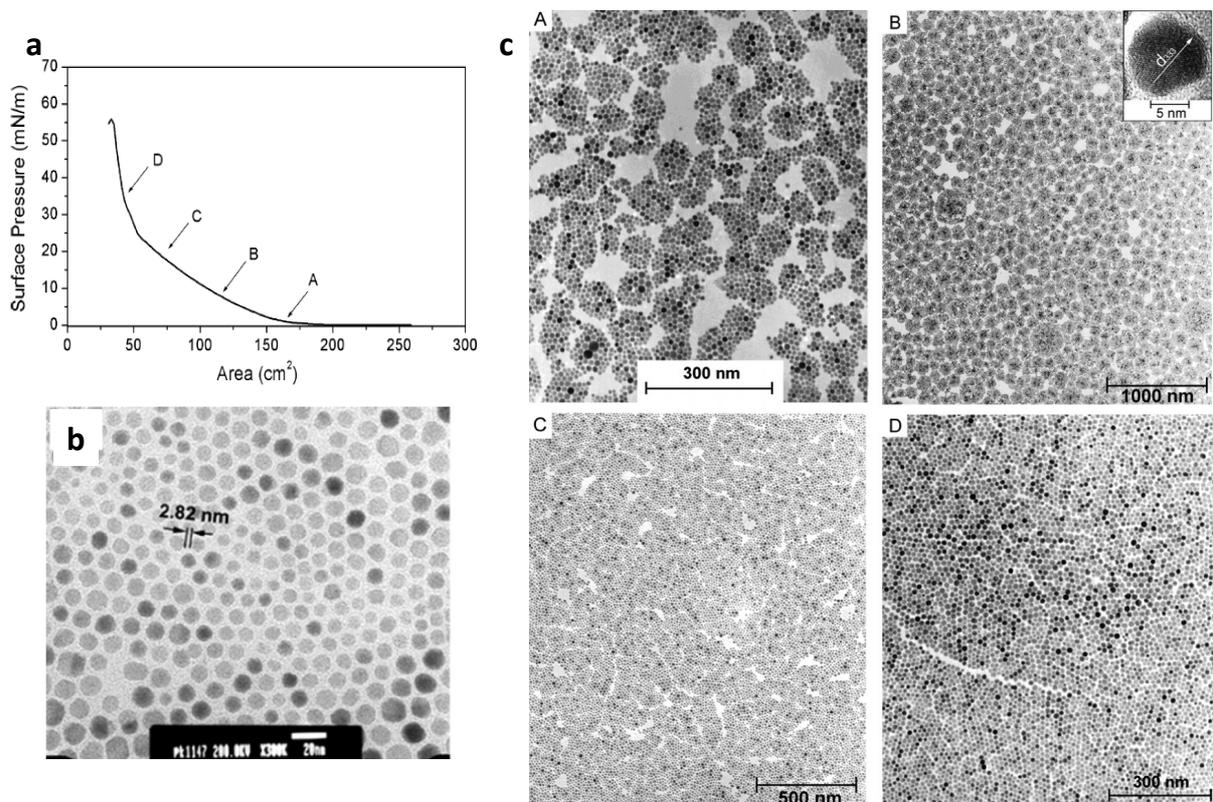
La technique de Langmuir-Blodgett a été très utilisée pour déposer différents types de molécules organiques sur des substrats solides.<sup>247, 250-254</sup> Elle a ensuite été étendue dans les années 1990 à l'organisation d'autres types de matériaux, par exemple à des nanoparticules sphériques de silice,<sup>255-263</sup> d'or,<sup>264, 265</sup> d'argent,<sup>265-268</sup> de CdSe,<sup>269</sup> de CdS,<sup>270</sup> de Pt,<sup>271-273</sup> et de CoPt<sup>274-276</sup> ou d'oxyde de fer.<sup>35, 159, 160, 277-286</sup> Des nanoparticules de forme non-sphériques ont également été assemblées, comme par exemple des fluorures de terre rare de différentes formes,<sup>287</sup> des nano-bâtonnets d'or, de BaCrO<sub>4</sub> et de BaWO<sub>4</sub>,<sup>288</sup> ou bien des nano-fils d'argent,<sup>289</sup> de Si,<sup>290</sup> de Mo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>,<sup>291</sup> de Ge,<sup>292</sup> ainsi que des nanotubes de carbone<sup>293</sup> et des feuillets de graphène<sup>294</sup> ou d'oxyde de graphite.<sup>295</sup>

La formation de films minces de nanoparticules, et en particulier de nanoparticules d'oxydes de fer, sera présentée dans le paragraphe suivant, en mentionnant les paramètres contrôlant la structure des films formés.

### 1.3.4. Films de nanoparticules obtenus par la technique Langmuir-Blodgett

Le processus de formation des films de nanoparticules est différent de celui des molécules amphiphiles. En effet, les molécules amphiphiles présentent une partie apolaire et une partie polaire, contrairement aux nanoparticules utilisées qui sont en général totalement hydrophobes à cause des molécules organiques de surface assurant leur stabilité en suspension.

Il en résulte que les nanoparticules s'organisent en ilots dès leur dépôt à la surface de l'eau, comme cela a été noté par plusieurs auteurs.<sup>35, 160, 269, 277, 278, 283, 284</sup> Par exemple, Lee *et al.* ont transféré un film de nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 10,6 nm de diamètre sur des grilles de MET à différentes pressions pendant la compression.<sup>284</sup>



Les nanoparticules s'arrangent sous la forme d'ilots circulaires dès le dépôt des nanoparticules. A un certain niveau de compression, les ilots commencent à se toucher, ce qui induit une augmentation de la pression (figure 31, image A). En poursuivant la compression, les ilots fusionnent les uns avec les autres jusqu'à former un film dense de nanoparticules (figure 31, image B).

Le *collapse* du film est ici observé à une pression de 55 mN/m. Des pressions de *collapse* très variables ont été rapportées, allant de 25-30 mN/m<sup>278, 283, 287</sup> à plus de 65 mN/m.<sup>160, 277</sup>

Les films sont en général déposés sur des grilles de microscopie électronique en transmission, sur des lames de verre ou sur des substrats de silicium. Daboussi *et al.* ont utilisé des lames de verre ainsi que des lames recouvertes d'une couche de polyélectrolyte pour déposer des nanoparticules de CdSe, et ils notent que le transfert est plus efficace sur le polyélectrolyte, certainement à cause d'interactions électrostatiques favorables avec les nanoparticules.<sup>269</sup> Cependant, aucune étude systématique de l'influence du substrat sur la densité et l'organisation du film de nanoparticules n'a été réalisée.

Dans toutes les études portant sur des films minces formés par la technique de Langmuir-Blodgett, la sous-phase sur laquelle les nanoparticules sont déposées est de l'eau. Aleksandrovic *et al.* sont les seuls à avoir utilisé une autre sous-phase.<sup>275</sup> Ces auteurs ont formé des films de nanoparticules de CoPt fonctionnalisés avec un acide carboxylique et de l'hexadécylamine. Cette dernière molécule se désorbe de la surface des nanoparticules lors du dépôt sur une surface d'eau et induit l'agrégation des nanoparticules. Afin de remédier à cet inconvénient, une sous-phase d'éthylène glycol ou de diéthylène glycol évite la désorption de l'hexadécylamine et améliore la stabilité du film de nanoparticules à la surface de la cuve.

Le dépôt des nanoparticules peut se faire en tirant le substrat préalablement plongé à l'intérieur de la cuve à travers la couche de nanoparticules (technique Langmuir-Blodgett) ou en approchant le substrat de la couche de Langmuir parallèlement à la surface d'eau (technique de Langmuir-Schaeffer). Aleksandrovic *et al.* sont également les seuls à avoir étudié l'influence de l'angle du substrat par rapport à la direction de tirage sur la qualité des films formés.<sup>275</sup> La structure du film est améliorée en utilisant un angle de 105° par rapport à l'angle de 180° classiquement utilisé (figure 32).

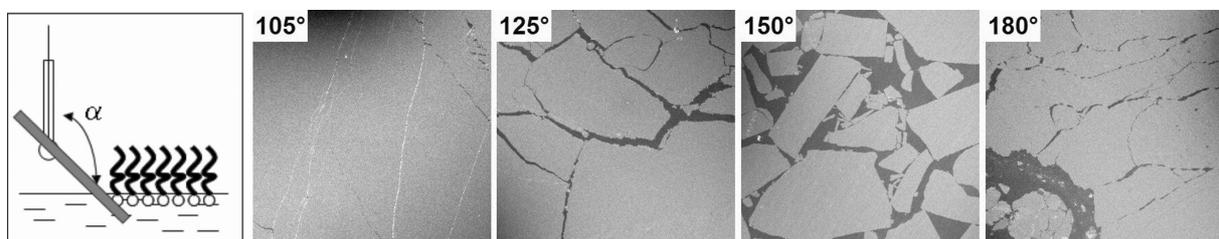
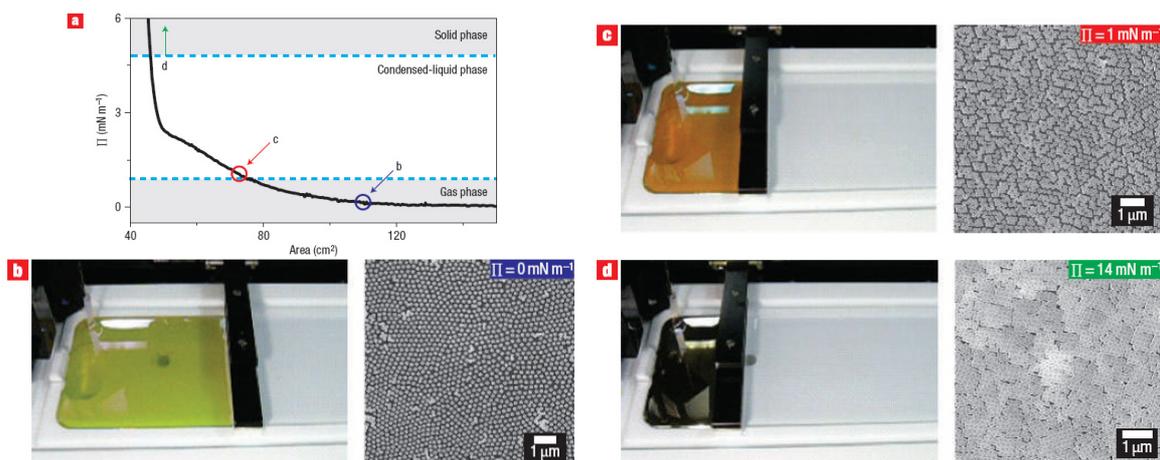


Figure 32 : images MEB à faible grandissement d'un film de nanoparticules de CoPt de 8 nm de diamètre déposé sur un substrat incliné d'un angle  $\alpha$ . D'après Aleksandrovic *et al.*<sup>275</sup>

La pression de transfert devrait en théorie avoir une influence sur la distance interparticule.<sup>168, 248</sup> Cependant, il n'existe aucune étude montrant directement cette dépendance. On peut en particulier supposer que dans la mesure où les nanoparticules s'assemblent dès le dépôt de la suspension à la surface de l'eau sous forme d'ilots, la distance interparticule est fixée dès cet instant. La compression n'aura alors qu'un effet mineur sur cette distance, et elle permettra essentiellement d'obtenir un film dense de nanoparticules sur une grande surface. Tao *et al.* ont cependant montré une influence importante de la pression de surface sur les propriétés optiques de nanocristaux d'argent, mais la taille importante des nanoparticules utilisées (120 nm) implique certainement un processus d'assemblage différent qui permet le contrôle des distances interparticules par le contrôle de la pression de surface.<sup>248, 296</sup>



**Figure 33 :** a) isotherme de compression, avec la pression de transfert des trois films présentés b-d) images MEB d'un film de nanoparticules d'argent cubiques de 120 nm de côté transféré sur un substrat à une pression de 0, 1 et 14 mN/m, avec l'apparence du film de nanoparticules à la surface de l'eau sous lumière blanche. D'après Tao et al.<sup>296</sup>

Enfin, un certain nombre de groupes rapportent la formation de films multicouche de nanoparticules, sans que la caractérisation structurale soit clairement montrée.<sup>107, 264, 266, 270</sup> Il apparaît que la formation de ces films s'avère difficile, car les différentes couches déposées successivement adhèrent difficilement les unes aux autres.

Concernant les nanoparticules d'oxyde de fer, les premières études ont été réalisées dans les années 1990 par Meldrum *et al.*<sup>277</sup> et Lefebure *et al.*<sup>278</sup> avec des nanoparticules issues de la coprécipitation. Les films obtenus sont relativement denses, mais présentent un faible degré d'organisation car les nanoparticules produites par coprécipitation sont assez polydisperses. De plus, les nanoparticules issues de la coprécipitation sont hydrophiles et doivent être fonctionnalisées afin de les rendre hydrophobes. Afin de remédier à ces inconvénients, les nanoparticules produites par décomposition thermique d'un précurseur organométallique ont ensuite été préférées à celles synthétisées par coprécipitation,<sup>160, 283</sup> car cette dernière méthode permet d'obtenir des nanoparticules plus monodisperses, et fonctionnalisées *in situ* pendant la synthèse. Ces dernières années, la technique Langmuir-Blodgett a été largement utilisée pour former des films de nanoparticules d'oxyde de fer afin de mesurer leurs propriétés physiques, mais ces études ne détaillent pas la structure des films formés.<sup>107, 297, 298</sup>

### 1.3.5. Conclusion

De nombreuses techniques permettent d'organiser les nanoparticules en réseau, dont les caractéristiques vont être dictées par les interactions mises en jeu (Van der Waals, liaisons hydrogènes, électrostatiques, covalentes, etc...). Ces interactions entre les nanoparticules, ainsi qu'avec le substrat, vont être dictées par les molécules greffées à la surface des nanoparticules et sur le substrat. Ces méthodes peuvent cependant s'avérer complexes à mettre en œuvre et ne permettent pas de former des assemblages contrôlés de très grande échelle.

La technique Langmuir-Blodgett apparait comme une technique simple et efficace pour former des films minces de nanoparticules. Contrairement aux autres techniques d'assemblage présentées ici, elle permet la formation de couches de nanoparticules avec un certain degré d'organisation sur de grandes surfaces.

Nous allons utiliser cette technique afin de fabriquer des films minces monocouche et multicouche de nanoparticules, qui seront caractérisés du point de vue structural par microscopie électronique et diffusion des rayons X aux petits angles. Nous présenterons en particulier l'influence de la qualité de la suspension ainsi que du caractère hydrophile/hydrophobe du substrat sur la morphologie des films (chapitre 3, page 115). Enfin, nous verrons l'influence de la taille des nanoparticules sur la structure du film.

## 1.4. Propriétés de transport d'un réseau de nanoparticules

Il a été prédit que la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  était un matériau conducteur avec une forte polarisation de spin des électrons au niveau de Fermi,<sup>299</sup> ce qui en fait un matériau de choix pour les applications de magnétorésistance. Cependant, les travaux réalisés sur des couches minces de magnétite élaborées par voie physique n'ont pas montré des valeurs de magnétorésistance très élevées,<sup>179</sup> alors que des valeurs beaucoup plus importantes ont été obtenues avec des réseaux de nanoparticules.<sup>165, 177</sup>

Dans ce paragraphe, nous allons dans un premier temps présenter les deux types de magnétorésistance les plus courantes, la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. Nous aborderons ensuite quelques notions concernant le transport électronique dans un réseau de nanoparticules, et enfin nous terminerons en présentant les principaux résultats concernant la magnétorésistance mesurée dans des réseaux de nanoparticules, en particulier pour les nanoparticules d'oxyde de fer.

### 1.4.1. La magnétorésistance

La microélectronique classique est basée sur le contrôle du courant dans des semi-conducteurs en jouant sur la tension appliquée. L'électronique de spin introduit un degré de liberté supplémentaire grâce au spin de l'électron. En effet, un électron diffusant dans un matériau magnétique verra une résistance plus ou moins élevée en fonction de l'orientation relative de son spin et de l'aimantation du matériau : c'est le principe de la magnétorésistance (MR), qui est déjà appliqué dans les têtes de lectures de disque dur ou les capteurs magnétorésistifs. La magnétorésistance nécessite l'utilisation de matériaux présentant une polarisation de spin non nulle des électrons participant au transport électronique, ce qui implique pour ces matériaux que la densité d'états électroniques au niveau de Fermi ne soit pas symétrique pour les spins up et down. On définit la polarisation de spin  $P$  comme la différence du nombre d'électrons de spin up  $N_{EF}^{\uparrow}$  et d'électrons de spin down  $N_{EF}^{\downarrow}$  au niveau de Fermi normalisée par leur somme :

$$P = \frac{N_{EF}^{\uparrow} - N_{EF}^{\downarrow}}{N_{EF}^{\uparrow} + N_{EF}^{\downarrow}}$$

Équation 19

Il existe un certain nombre de magnétorésistances différentes,<sup>300, 301</sup> nous allons ici uniquement détailler la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR).

### 1.4.1.1. La magnétorésistance géante (GMR)

Elle a été découverte séparément en 1988 par Albert Fert<sup>302</sup> sur des multicouches alternées (Fe/Cr)<sub>n</sub> et par Peter Grünberg<sup>303</sup> sur des tricouches Fe/Cr/Fe, en se basant sur les travaux de théorique de Mott qui prédisaient l'influence du spin sur le transport électronique dans un métal magnétique dès 1936,<sup>304</sup> et la démonstration expérimentale d'un transport dépendant du spin par Fert en 1968.<sup>305</sup>

Le phénomène de GMR est observé lorsqu'on injecte un courant à travers deux couches ferromagnétique séparées par un métal non magnétique. En fonction de la distance séparant les deux couches magnétiques, leur aimantation aura soit une configuration parallèle, soit une configuration antiparallèle. Lorsque les aimantations des deux couches sont antiparallèles on peut jouer sur leur orientation relative en appliquant un champ magnétique externe, par exemple. C'est la variation de l'orientation relative des aimantations qui est responsable de la GMR.

Le modèle à deux courants permet d'expliquer qualitativement les variations de résistance observées (figure 34) : on suppose que la conduction se fait à travers deux canaux indépendants, un pour les spins up et l'autre pour les spins down. Un électron sera moins diffusé par une couche dont l'aimantation est orientée dans le même sens que son spin, ce qui permet de définir deux états de conduction différents pour les configurations parallèle et antiparallèle : dans le cas de deux couches orientées de manière antiparallèle, les deux types d'électrons sont fortement diffusés, et on observe une résistance élevée. Au contraire, pour deux couches orientées parallèlement, les électrons d'un des deux canaux sont faiblement diffusés, et la résistance totale sera plus faible.

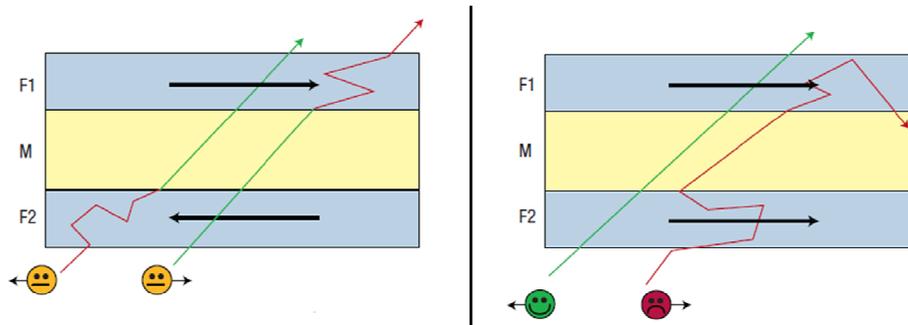


Figure 34 : illustration de la résistance opposée aux deux populations d'électrons (spin up et down) en fonction de l'aimantation relative des deux couches ferromagnétiques (F1 et F2) séparées par un métal non magnétique (M). D'après Chappert *et al.*<sup>175</sup>

La magnétorésistance géante est définie comme la différence de résistance entre l'état parallèle ( $R_P$ ) et l'état antiparallèle ( $R_{AP}$ ) :

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad \text{Équation 20}$$

Si les deux couches sont composées de matériaux ayant des champs coercitifs différents, on peut contrôler avec un champ magnétique externe l'aimantation de chaque couche indépendamment, et ainsi faire varier la résistance totale en fonction du champ externe appliqué.

### 1.4.1.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

A l'inverse de la GMR, les deux couches magnétiques d'un dispositif TMR sont séparées par un matériau isolant, et les électrons passent d'une couche à l'autre par effet tunnel à travers la couche isolante. Démonstré par Jullière en 1975,<sup>306</sup> cet effet est basé sur le fait que la probabilité de l'effet tunnel dépend de la densité électronique de chaque population (spin up et down) aux niveaux de Fermi des couches magnétiques, et est donc liée aux polarisations de spin des couches  $P_1$  et  $P_2$  par :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

Équation 21

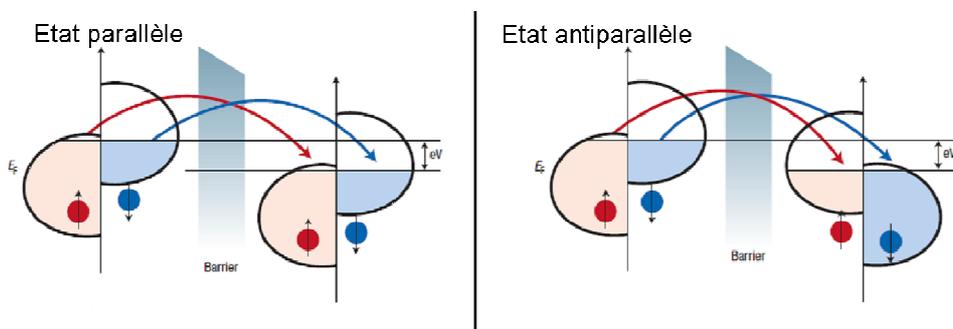


Figure 35 : représentation schématique de la TMR dans le cas de deux couches métalliques ferromagnétiques identiques séparées par une couche isolante. D'après Chappert *et al.*<sup>175</sup>

Lorsque les électrons de chaque côté de la barrière sont polarisés en spin, les électrons traverseront plus facilement la barrière par effet tunnel vers des états libres quand les aimantations sont parallèles que quand elles sont antiparallèles (figure 35). La TMR sera maximale pour des polarisations de spins maximales, en particulier pour les demi-métaux qui présentent une polarisation de spin de 100%, ce qui est en théorie le cas de la magnétite.<sup>8,173</sup> Des TMR très importantes ont été obtenues (TMR > 500 %), par exemple avec des couches de FeCoB séparées par une barrière isolante de MgO.<sup>307</sup>

### 1.4.2. Transport dans un réseau de nanoparticules

Bien que la magnétite ait en théorie une polarisation de spin de 100%, les valeurs de magnétorésistance obtenues en couche mince sont loin des valeurs maximales que l'on peut espérer.<sup>179, 308, 309</sup> Par contre, les premiers résultats obtenus sur des réseaux de nanoparticules ont montré des résultats prometteurs,<sup>165, 177, 297, 310, 311</sup> avec des valeurs supérieures à ce qui est obtenu avec des couches minces. En effet, un réseau de nanoparticules magnétiques peut être vu comme un ensemble de grains magnétiques conducteurs, séparés par des interfaces isolantes, et tous les effets dépendants des surfaces et interfaces seront grandement amplifiés, comme par exemple la magnétorésistance tunnel. Avant d'aborder la magnétorésistance de réseaux de nanoparticules, nous allons aborder dans ce paragraphe le transport électronique (indépendamment des effets liés au spin des électrons) dans un réseau de nanoparticules.

Les assemblages de nanoparticules constituent une plateforme idéale pour explorer le transport de charge dans des matériaux granulaires car ils permettent d'étudier de manière contrôlée la relation entre la structure et les propriétés de l'assemblage. Le fait que la synthèse des particules (contrôle de la composition, de la forme, de l'état de surface) et l'étape d'assemblage (contrôle de l'arrangement, de la distance interparticule) soient séparées permet d'accéder à un grand type de structures différentes (1D, 2D et 3D, structure amorphe/organisée, nanoparticules métalliques ou semi-conductrices, etc...). Ces systèmes permettent d'examiner de manière systématique les mécanismes de transport de charge dans des réseaux de nanoparticules : effet tunnel, effet de charge, hopping, diffusion, etc... La plupart des études a été réalisée sur des réseaux de nanoparticules métalliques (essentiellement Au et Ag)<sup>312</sup> ou semi-conductrices.<sup>313</sup>

Le plus souvent, les électrons passent d'une particule à l'autre par effet tunnel. Il existe également d'autres mécanismes de transport (co-tunneling, hopping, etc...) qui ne seront pas détaillés ici. On observe également souvent dans les réseaux de nanoparticules le phénomène de blocage de Coulomb, qui peut être décrit dans le cas le plus simple en considérant une particule métallique placée entre deux électrodes séparées par une couche isolante (par exemple une couche de ligand organique à la surface de la particule). Afin de faire circuler un courant entre les deux électrodes, il est nécessaire de fournir une énergie suffisante (appelée énergie de charge,  $E_c$ ) aux électrons pour passer la barrière isolante, avec :

$$E_c = \frac{e^2}{2C}$$

Équation 22

où  $e$  est la charge de l'électron et  $C$  la capacité du conducteur, qui est en première approximation proportionnelle à la taille de la nanoparticule. Le courant ne pourra donc s'établir que si il existe une énergie supérieure à l'énergie de charge, qu'elle soit d'origine thermique ( $k_B T \gg E_c$ ) ou en appliquant une tension seuil  $V_{th}$  entre les électrodes (figure 36).

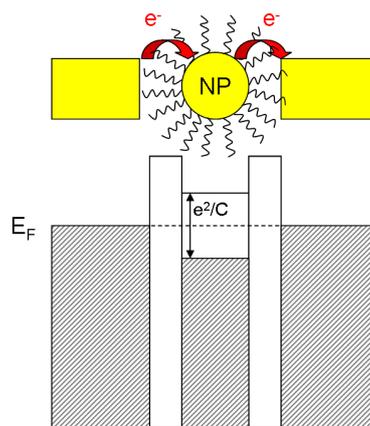


Figure 36 : représentation schématique d'une nanoparticule unique entre deux électrodes séparée par une couche isolante.

La caractéristique de courant  $I(V)$  suit une loi d'échelle de type :

$$I \propto \left( \frac{V}{V_{th}} - 1 \right)^\zeta$$

Équation 23

avec  $I$  le courant mesuré,  $V$  la tension appliquée,  $V_{th}$  la tension seuil pour qu'un courant puisse s'établir et  $\zeta$  un paramètre dépendant de la dimensionnalité du phénomène de transport. Le paramètre  $\zeta$  est égal à 1 pour des réseaux 1D et à 5/3 pour des réseaux 2D.<sup>314</sup>

La variation de résistance en fonction de la température s'écrit :

$$R = R_0 \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right]$$

Équation 24

avec  $R_0$  la résistance à haute température,  $T_0$  la température d'activation et  $\alpha$  un coefficient lié à l'ordre ( $\alpha=1$  pour un réseau ordonné et  $\alpha=1/2$  pour un réseau présentant du désordre).<sup>315, 316</sup>

### 1.4.3. Magnétorésistance dans un réseau de nanoparticules

Nous avons vu dans le paragraphe précédent quelques éléments sur le transport électronique dans un réseau de nanoparticules. Les électrons passent d'une nanoparticule à l'autre par différents mécanismes (effet tunnel, hopping, ...) qui peuvent être dépendants du spin de l'électron. Pour les réseaux de nanoparticules magnétiques, le transport électronique peut dépendre du champ magnétique appliqué, c'est-à-dire que de la magnétorésistance peut être observée.

De nombreuses études de transport électronique dépendant du champ magnétique ont été réalisées sur des réseaux de nanoparticules métalliques<sup>317</sup> (Fe,<sup>318, 319</sup> Co,<sup>320-325</sup> FeCo<sup>178, 326-328</sup>) et d'oxyde de fer.<sup>165, 297, 310, 311, 329-340</sup> Les particules sont souvent préparées sous forme de pastille<sup>318, 319, 329-336, 338-340</sup> ou de supracristaux.<sup>178, 326, 327</sup> Des mesures ont également été effectuées sur des réseaux de nanoparticules déposées entre deux électrodes métalliques lithographiées, soit avec le courant injecté dans le plan de l'échantillon, avec des particules déposées après lithographie dans l'espace situé entre les électrodes,<sup>297, 310, 320, 325, 328, 337</sup> soit avec le courant injecté dans la direction perpendiculaire au plan, en déposant les particules sur l'électrode inférieure et en évaporant dans un deuxième temps l'électrode supérieure sur le réseau.<sup>165, 311, 322, 324</sup> L'espacement entre les deux électrodes, c'est-à-dire la distance qu'auront à parcourir les électrons à travers le réseau de nanoparticules varie de plusieurs dizaines de micromètres<sup>310, 323</sup> à quelques dizaines de nanomètres.<sup>165, 297, 320, 322</sup>

Afin de mettre en contact le réseau de nanoparticules avec les électrodes, plusieurs approches sont donc possibles. Nous allons ici détailler trois géométries différentes utilisées pour mesurer les propriétés de transport d'un réseau de nanoparticules d'oxyde de fer.

### 1.4.3.1. Quelques exemples de géométries

Rybchenko *et al.*<sup>311</sup> ont formé des supracristaux de nanoparticules d'oxyde de fer de 9 nm de forme colonnaire orientés perpendiculairement entre deux électrodes conductrices transparentes en appliquant un champ magnétique. En utilisant un polymère photopolymérisable qui se rétracte lors de la polymérisation, la distance interparticule est réduite et le contact avec les électrodes assuré (figure 37).

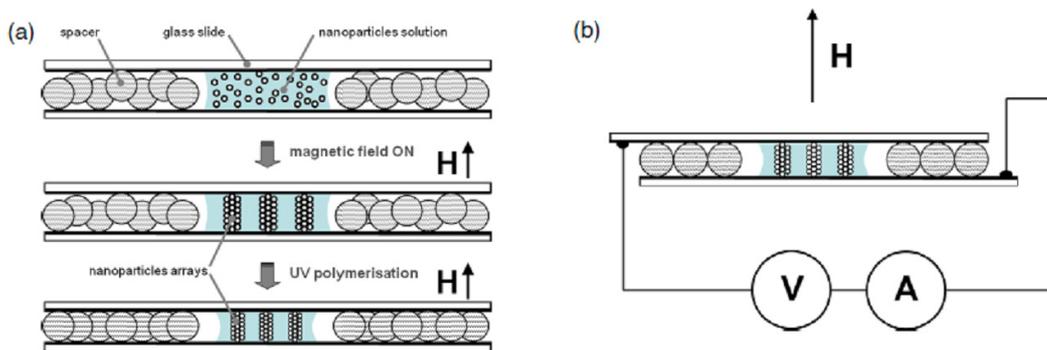


Figure 37 : a) principe de fabrication de l'échantillon b) connexion électriques de l'échantillon, et direction du champ appliqué. D'après Rybchenko *et al.*<sup>311</sup>

Ces auteurs ont mesuré dans cette géométrie une magnétorésistance maximale de 30% à 75 K sous un champ magnétique de 1 T. La distance entre les électrodes est de 2  $\mu\text{m}$ , ce qui implique que les électrons ont à traverser un grand nombre de barrières interparticules pour franchir le supracristal. Cependant, un grand nombre de supracristaux en parallèle participent au transport, ce qui permet d'obtenir une résistance relativement faible (5-10 M $\Omega$  à température ambiante).

Zeng *et al.*<sup>165</sup> ont déposé environ 20 couches de particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (diamètre 6 nm) sur une électrode de platine. Après recuit afin d'éliminer la couche organique en surface des nanoparticules et afin de rapprocher les nanoparticules, une contre-électrode d'aluminium est évaporée.

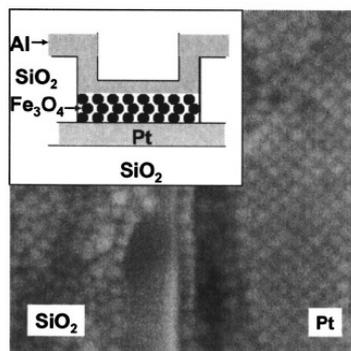
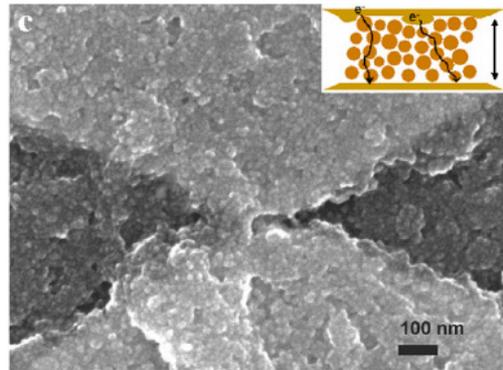


Figure 38 : image MEB de la section de l'échantillon, après dépôt de particules et recuit. Insert : représentation schématique de la structure d'un échantillon. D'après Zeng *et al.*<sup>165</sup>

Cette géométrie (figure 38) permet de mesurer le transport sur une surface importante (25  $\mu\text{m}^2$ ), et ainsi de conserver une résistance assez faible jusqu'aux basses températures : la résistance est de l'ordre du kiloOhm à température ambiante et de quelques dizaines de gigaOhm à

60 K. Cependant, il faut que la couche de nanoparticule soit très dense et comporte peu de défauts afin d'éviter les court-circuits entre l'électrode supérieure et inférieure. Une magnétorésistance maximale de 35% à 60 K est observée sous un champ de 3,5 T.

Taub *et al.*<sup>297</sup> ont déposé plusieurs couches de nanoparticules de magnétite de 10 nm par Langmuir-Schaeffer sur des électrodes d'or séparées d'une distance de 30 nm (figure 39). L'échantillon est recuit sous vide à 200°C afin d'éliminer l'excès d'organique présent à la surface des particules et de réduire la distance interparticule.



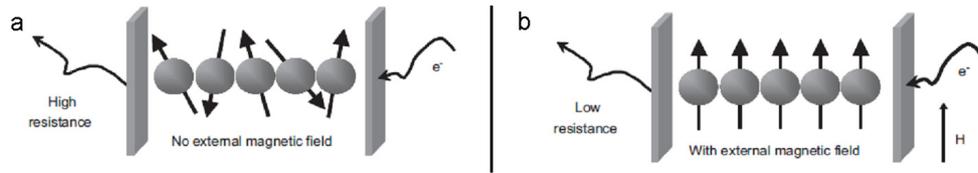
**Figure 39 :** image MEB du réseau de nanoparticules déposé sur les électrodes d'or. Insert : représentation schématique de l'espace entre les électrodes, avec deux trajectoires tunnel possibles pour les électrons. D'après Taub *et al.*<sup>297</sup>

On enregistre dans cette géométrie une résistance d'environ 10 MΩ à température ambiante, et une magnétorésistance maximale de 25% à 220 K sous un champ de 0,8 T.

Ces trois géométries permettent de mesurer le transport électronique à travers un ensemble de nanoparticules. La principale difficulté des mesures de transport provient du fait que la résistance augmente fortement lorsque la température diminue. Il est donc nécessaire, afin de minimiser la résistance, d'utiliser une surface d'électrode la plus large possible ou des électrodes les plus longues possibles. Cela permet de sommer le courant sur plusieurs chemins en parallèle, tout en conservant une distance réduite entre les électrodes, c'est-à-dire un nombre de nanoparticules en série le plus faible possible dans chaque chemin. Le contrôle de la distance entre les nanoparticules est aussi un paramètre important, et la plupart des travaux dans la littérature font état d'une étape de recuit du réseau de nanoparticules qui permet de réduire la distance interparticule en éliminant les molécules organiques de la surface des nanoparticules. De plus, les mesures de transport sont très sensibles à la qualité des contacts entre les électrodes et les particules, qui peuvent engendrer des artefacts, et le fait d'utiliser un grand nombre de chemins de conduction en parallèle permet de masquer ces effets.<sup>341, 342</sup>

### **1.4.3.2. Principe de la MR dans un réseau de particules**

La MR observée dans des réseaux de nanoparticules provient du fait que l'effet tunnel entre deux particules adjacentes à travers une barrière isolante est dépendant de l'orientation relative des aimantations de ces deux particules (figure 40).



**Figure 40** : représentation schématique de l'origine de la MR dans un réseau de nanoparticules magnétiques : a) sans champ magnétique externe, la direction de l'aimantation de chaque particule est aléatoire, ce qui conduit à une résistance élevée, b) le champ magnétique aligne les aimantations des particules, ce qui augmente la probabilité de l'effet tunnel entre les particules et abaisse la résistance. D'après Taub *et al.*<sup>297</sup>

En effet, le coefficient de transmission tunnel  $|T|^2$  dépend de l'angle  $\theta$  entre les aimantations de deux nanoparticules<sup>343</sup> :

$$|T|^2 \propto 1 + P^2 \cos \theta \quad \text{Équation 25}$$

avec  $P$  la polarisation de spin du matériau. En utilisant cette expression, Inoue et Maekawa ont montré que la magnétorésistance tunnel entre des nanoparticules s'écrit comme<sup>344</sup> :

$$MR \propto \frac{P^2 m^2}{1 + P^2 m^2} \quad \text{Équation 26}$$

où  $P$  est la polarisation de spin et  $m$  l'aimantation relative des nanoparticules, avec  $m = M/M_s$  ( $M$  est l'aimantation,  $M_s$  l'aimantation à saturation).

La dépendance en  $m^2$  induit que la MR doit présenter un comportement hystérétique en dessous de la température de blocage, et qu'elle doit saturer lorsque l'aimantation à saturation est atteinte.

De plus, en supposant que lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique appliqué, les aimantations des nanoparticules sont orientées de manière aléatoire (ce qui est le cas en l'absence d'interactions entre nanoparticules), on devrait aboutir à une MR de maximale de 50% pour une polarisation de spin de 100%. Si les nanoparticules subissent des interactions qui tendent à aligner les aimantations de manière antiparallèle, la magnétorésistance peut être supérieure à 50% pour une polarisation de spin de 100%. A l'inverse, si les interactions tendent à aligner les aimantations de manière parallèle entre elles, la magnétorésistance sera inférieure à 50%, même pour une polarisation de spin de 100%.

Ce modèle est le plus souvent utilisé pour expliquer les courbes de MR,<sup>165, 297, 311, 332, 336, 345</sup> avec en général une bonne adéquation avec les mesures pour la magnétorésistance à bas champ. Cependant, des déviations importantes sont parfois observées, qui sont attribuées à des phénomènes de MR dominés par la présence d'états localisés dans la barrière isolante,<sup>331, 335</sup> qui peuvent par exemple être dus à des impuretés dans la couche de molécules organiques en surface des nanoparticules. Liu *et al.* ont introduit des termes d'ordre supérieur (en  $m^4$  et  $m^6$ ) pour tenir compte des interactions dipolaires entre les particules.<sup>330</sup> Enfin, Jang *et al.* considèrent que la couche

superficielle des particules, qui présente un certain désordre de spin, constitue une barrière supplémentaire entre le cœur ordonné et la barrière isolante.<sup>310</sup> Il est également parfois nécessaire de prendre en compte les effets de co-tunneling.<sup>346</sup>

Si la MR à bas champ est relativement bien décrite par le modèle Inoue-Maekawa, la saturation de la MR à fort champ n'est presque jamais observée dans la littérature (voir figure 41). Ceci s'explique par le fait que les particules présentent à leur surface un désordre de spins qui nécessitent des champs beaucoup plus forts pour être alignés.<sup>311, 327, 347</sup>

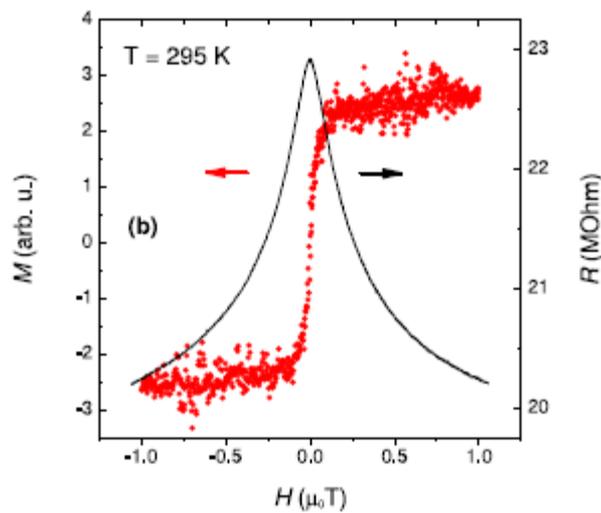


Figure 41 :  $R=f(H)$  (courbe noire) et  $M=f(H)$  (courbe rouge) à 295K. Bien que l'aimantation sature pour des champs faibles,  $R$  continue à diminuer en augmentant le champ. D'après Rybchenko *et al.*<sup>311</sup>

### 1.4.3.3. Principaux résultats

Le tableau 3 résume les principaux résultats de la littérature obtenus avec des nanoparticules d'oxyde de fer.

**Tableau 3 : résumé des principaux résultats de MR obtenus avec des nanoparticules d'oxyde de fer assemblées en réseau entre des électrodes ou sous forme de pastille.**

Diamètre (nm)	Géométrie	Température min (K)	Champ max (T)	MR max	Réf.
6	CPP : NPs auto-assemblées sur l'électrode inférieure, puis dépôt de l'électrode sup. (gap 100 nm)	60	3,5	35% (60 K)	165
9	CIP : NPs assemblées en colonnes entre deux électrodes planes (gap 2 $\mu\text{m}$ )	75	1	30% (75 K)	311
10	CIP : dépôt par Langmuir-Schaeffer entre 2 électrodes (gap = 30 nm)	150	0,8	25% (220 K)	297
6	CIP : NPs auto-assemblées entre 2 électrodes (gap 2-15 $\mu\text{m}$ )	50	5	18% (50 K)	310
10-30	pastille	80	15	40% (110 K)	332
240	pastille	4	2	32% (130 K)	335
10-30	pastille	85	5	21,5% (130 K)	340
10	pastille	40	6	17,5% (115 K)	339
8	pastille	100	5	17,3% (100 K)	336
20-35	pastille	40	12 42 (pulsé)	20% (200 K, 42 T) 12% (100 K, 12 T)	331
200	pastille	100	4,5	12% (300 K)	333
8-9	pastille	110	7	9% (200 K)	330
30	pastille	4	0,7	6% (100 K)	338
8	Pastille d'un mélange de 80% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ et 20% d'Ag	200	9	2% (220 K)	329

La magnétite présente en théorie une polarisation de spin de 100%.<sup>9, 348</sup> Les valeurs de MR observées sont en pratique inférieures à 50%, les meilleurs résultats obtenus à ce jour étant de 23% à 300K et 40% à 110K pour la magnétorésistance sous champ intense (15T)<sup>332</sup> et 25% à 220K pour des champs modérés (0,8T).<sup>297</sup> En appliquant l'équation 26, et en supposant que malgré les interactions dipolaires les aimantations des nanoparticules sans champ magnétique appliqué sont orientées de manière aléatoire, on peut en déduire les valeurs de polarisation de spin correspondantes ( $P=54\%$ ,  $83\%$  et  $58\%$  respectivement), qui restent relativement éloignées de la polarisation de 100% prédite. Notons enfin que d'après le modèle présenté au §1.4.3.2, on devrait observer un comportement hystérétique de la MR en fonction du champ magnétique appliqué en dessous de la température de blocage des nanoparticules, ce qui n'est pas le cas pour les études présentées avec des nanoparticules de magnétite, alors que des hystérèses ont été observées sur des particules de cobalt par exemple.<sup>320</sup>

Les mesures présentées dans la littérature sont effectuées sur des nanoparticules synthétisées par des techniques différentes, possédant des tailles variables et mesurées dans des géométries parfois éloignées, et la comparaison entre les valeurs obtenues est par conséquent difficile. De plus, les valeurs de MR mesurées avec les mêmes particules sur des électrodes fabriquées de la même manière peuvent parfois être très différentes, ce qui rend toute comparaison difficile.<sup>297</sup>

En fonction de l'espacement entre les électrodes et le diamètre des particules, le nombre de barrières tunnel à franchir pour les électrons est très variable, et la résistance totale du circuit peut

être très élevée dans les cas de petites particules mesurées avec des électrodes relativement éloignées. Afin de réduire cette résistance, il est nécessaire d'effectuer un recuit qui a pour effet d'évaporer l'organique de la surface des nanoparticules, de rapprocher les particules les unes des autres et ainsi de réduire la barrière tunnel entre les particules. Cependant, cette étape de recuit peut modifier la composition des nanoparticules, ce qui aura aussi une influence sur le transport électronique.

D'une manière générale, la composition des nanoparticules étudiées n'est pas clairement définie. Les nanoparticules sont décrites comme étant de l'oxyde de fer, ou de la magnétite, sans que la composition exacte soit mentionnée, et on ne sait donc pas exactement quelle est la proportion de magnétite et de maghémite. On sait qu'il est quasiment impossible d'obtenir des nanoparticules de taille réduite composées uniquement de magnétite stœchiométrique, et qu'on observe souvent une oxydation partielle en maghémite. Or, la maghémite est isolante et la magnétite est conductrice, et la formation d'une couche d'oxyde à la surface des nanoparticules peut donc avoir une grande importance pour les propriétés de transport dans la mesure où cette couche oxydée va introduire une barrière isolante supplémentaire. Les traitements thermiques appliqués aux nanoparticules afin d'éliminer la couche de molécules organiques à la surface modifie également certainement la stœchiométrie des nanoparticules, au moins en surface, en induisant une oxydation ou une réduction de l'oxyde de fer selon l'atmosphère du recuit. Ces aspects de composition des nanoparticules qui ont pourtant certainement une grande influence sur les propriétés de transport ne sont quasiment jamais abordés dans la littérature.

L'interprétation de la variation de la MR en fonction de la température n'est pas triviale : dans certains cas, la MR augmente continuellement quand la température diminue, car le transport est dominé par l'effet tunnel polarisé en spin activé thermiquement.<sup>165, 311, 336, 339</sup> Dans d'autres cas, lorsque la structure cristalline est suffisamment proche de la magnétite, que les particules sont suffisamment grosses, on observe la transition de Verwey et on a alors en général un pic de MR à la température de Verwey, à condition que la barrière tunnel soit suffisamment faible pour que le transport puisse être dominé par la conduction intraparticule. Jang *et al.*<sup>310</sup> ont étudié par exemple l'influence de la température de recuit sous azote de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (diamètre 6 nm) déposées sur des électrodes d'or. Pour des recuits inférieurs à 500°C, le transport électronique est dominé par du tunnel activé thermiquement car la distance interparticule est de 2-4 nm. Pour des recuits à des températures supérieures, la distance interparticule est réduite et le transport est dominé par du hopping entre sites  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à l'intérieur de la particule, ce qui permet d'observer une variation brusque de la résistance à 120 K attribuée à la transition de Verwey (figure 42).

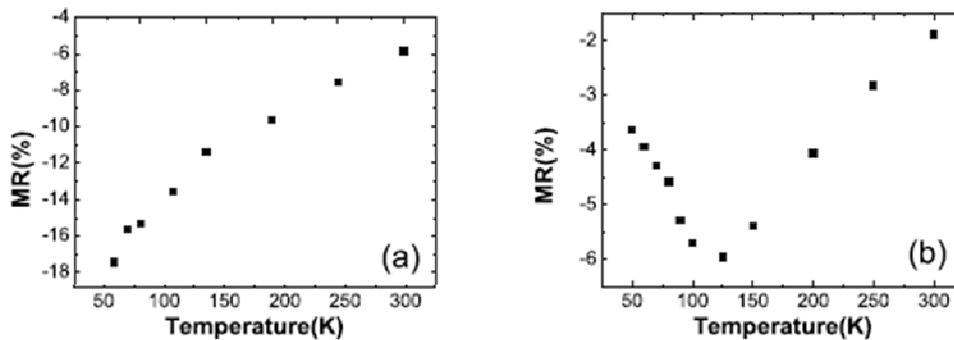


Figure 42 : Courbes MR(T) pour un échantillon recuit à : a) 400°C et b) 650°C. Le pic de MR à 120K dans l'échantillon recuit à haute température est dû à la transition de Verwey. D'après Jang *et al.*<sup>310</sup>

Wang *et al.* observent plutôt un plateau dans la courbe MR(T) à la température de Verwey,<sup>332</sup> ce qui est expliqué par une conduction à travers deux canaux indépendants : le premier est un canal de courant tunnel interparticule dépendant du spin et le deuxième est un canal indépendant du spin dû aux excitations thermiques ou à du hopping assisté par des imperfections dans la barrière. Au dessus de la température de Verwey, le courant indépendant du spin décroît rapidement lorsque la température décroît, alors que le courant dépendant du spin décroît plus lentement, ce qui explique l'augmentation de la MR. En dessous de la transition de Verwey, la résistance de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> augmente rapidement en diminuant la température, et le nombre d'électrons disponibles pour l'effet tunnel dépendant du spin diminue fortement. La combinaison de ces deux effets entraîne le plateau observé en dessous de T<sub>v</sub>.

Enfin, Taub *et al.* observent un maximum de MR près de la température de blocage des particules.<sup>297</sup> Song *et al.* notent quant à eux une diminution de la MR en diminuant la température,<sup>333</sup> ce qui est à l'inverse du comportement habituellement observé.

En conclusion, les réseaux de nanoparticules constituent des systèmes intéressants pour la compréhension des phénomènes de transport dans les matériaux granulaires. Le contrôle de la taille des particules, de leur composition et de leur assemblage a une grande influence sur les propriétés de transport. La présence d'un grand nombre d'interfaces permet d'amplifier tous les phénomènes liés à celles-ci. On obtient par exemple des valeurs de magnéto-résistance plus importantes dans des réseaux de nanoparticules de magnétite que dans des couches minces du même matériau. En contrepartie de ce grand nombre d'interfaces, les systèmes sont très résistifs, obligeant à utiliser des géométries d'électrodes bien particulières. La sensibilité des phénomènes de transport électronique à ces phénomènes d'interfaces rend les mesures difficilement reproductibles, car le contrôle précis de la composition des particules et de leur assemblage n'est pas aisé.





**Chapitre 2:**  
**synthèse et caractérisations**  
**microstructurale et magnétique**  
**des nanoparticules**



## 2.1. Synthèse des nanoparticules

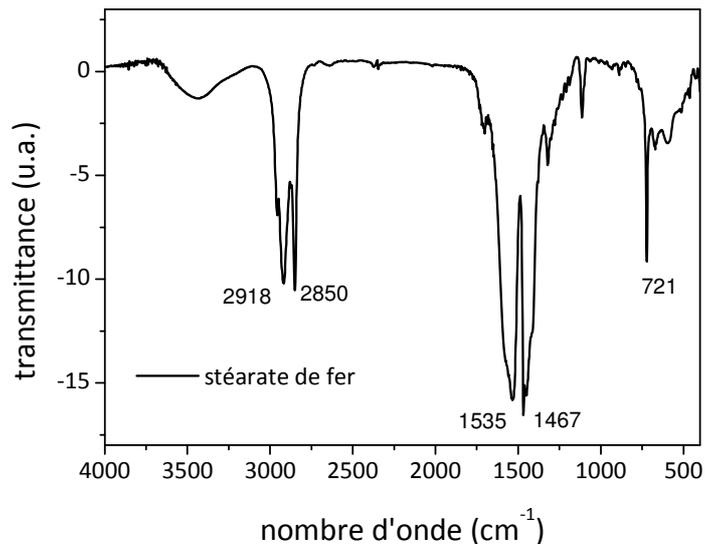
La synthèse des nanoparticules a été réalisée par décomposition d'un précurseur métallique dans un solvant à haute température d'ébullition en présence d'acide oléique comme agent stabilisant, d'après la méthode de Hyeon *et al.*<sup>82</sup> Le milieu réactionnel est chauffé jusqu'à une température supérieure à la température de décomposition du précurseur, ce qui induit la germination, puis la croissance des cristaux d'oxyde de fer. Les nanoparticules ainsi synthétisées sont recouvertes d'acide oléique en surface. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir des nanoparticules de taille donnée avec une distribution de taille étroite ainsi que des suspensions stables dans des solvants organiques.

Nous allons détailler le protocole de synthèse permettant d'élaborer des nanoparticules de tailles différentes, ainsi que leur caractérisation par différentes techniques afin de déterminer leur taille, leur structure et leur composition.

### 2.1.1. Choix du précurseur : stéarate de fer

Nous avons dans un premier temps réalisé les synthèses en partant d'un précurseur d'oléate de fer, conformément à ce qui est généralement effectué dans la littérature.<sup>39, 40, 57-59, 82</sup> Dans ce protocole, le précurseur d'oléate de fer est synthétisé dans une première étape puis est soumis à un cycle de décomposition thermique pour former les nanoparticules.<sup>35, 82</sup> Cependant, les synthèses se sont avérées difficilement reproductibles en terme de taille du fait de la difficulté de contrôler la structure et la pureté du précurseur. Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont montré que la plage de température de décomposition du précurseur variait d'une synthèse de précurseur à l'autre et aussi qu'elle évoluait dans le temps pour une même synthèse. En effet, le nombre de molécules d'oléate coordonnées aux atomes de fer peut varier suivant les conditions de lavage du précurseur, les conditions de stockage et l'effet du vieillissement. Le mécanisme de la décomposition étant très sensible à la quantité de molécules coordonnées aux atomes de fer, les conditions de germination et croissance sont ainsi modifiées et conduisent à des nanoparticules de différentes tailles.<sup>58, 349</sup> La présence de grandes quantités d'acide oléique conduit à des complexes d'oléate de fer plus stables qui se décomposent à plus haute température, permettant d'obtenir des tailles plus grosses en raison d'une vitesse de germination plus faible. Cette faible vitesse de germination induit la formation de moins de germes et donc favorise la croissance. Si la quantité d'acide oléique est faible, l'inverse a lieu.

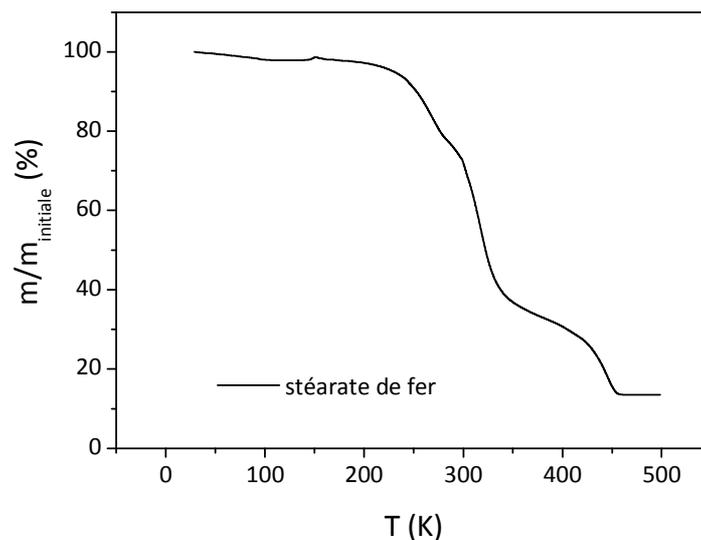
Nous avons donc choisi à la suite de plusieurs synthèses non reproductibles d'utiliser un précurseur commercial d'une structure très similaire, le stéarate de fer, composé d'un ion  $\text{Fe}^{2+}$  et de deux chaînes de stéarate  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO}^-$ . Ce précurseur a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, figure 43) et par analyse thermogravimétrique (ATG, figure 44).



**Figure 43 : spectre infrarouge du stéarate de fer.**

La figure 43 représente le spectre infrarouge du stéarate de fer. Les deux bandes à 2918 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des élongations des liaisons  $\nu(\text{C-H})$  des chaînes alkyles. Les deux bandes à 1535 et 1467  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux élongations symétriques et antisymétriques des groupements carboxylates  $\nu(\text{COO}^-)$ . La séparation entre ces bandes est indicative du mode de coordination du carboxylate à la surface de l'oxyde de fer.<sup>350</sup> Une grande différence (200-300  $\text{cm}^{-1}$ ) correspond à une interaction de type monodentate, une différence dans la gamme 140-190  $\text{cm}^{-1}$  à une interaction de type bidentate pontant et une plus petite différence (< 110  $\text{cm}^{-1}$ ) au bidentate chélate. Dans notre cas, la différence entre les bandes est de 68  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui suggère une interaction de type bidentate chélate entre les carboxylates et l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , en accord avec les résultats de Bronstein *et al.* sur des oléates de fer synthétisés suivant trois méthodes différentes.<sup>58</sup> Enfin le spectre infrarouge du stéarate de fer présente un bande très fine et intense à 721  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à l'élongation des liaisons  $\nu(\text{Fe-O})$ .<sup>351, 352</sup>

La figure 44 représente la courbe d'ATG du stéarate de fer recuit sous air avec une rampe de température de 5°C/min. Une perte de masse en trois étapes est observée entre 200°C et 450°C. En effectuant un parallèle avec la décomposition de l'oléate de fer rapportée dans la littérature,<sup>58, 82</sup> les pertes de masse observées entre 200°C et 400°C sont attribuées à la dissociation de ligands du complexe de fer puis la dernière perte à la décomposition du reste des réactifs. La nucléation aurait lieu tout au début de la dissociation des ligands entre 250 et 300°C et l'étape de croissance serait favorisée au-delà de 300°C.<sup>82</sup>



**Figure 44 : ATG du stéarate de fer sous air, sous une rampe de température de 5°C/min.**

Après décomposition, des nanoparticules d'oxyde de fer de type  $Fe_{3-x}O_4$  sont obtenues. En considérant la formation de  $Fe_2O_3$  sous air à haute température, et qu'il faut deux moles de stéarate de fer pour former une mole de  $Fe_2O_3$ , on a en théorie une masse finale par rapport à la masse initiale de  $M(Fe_2O_3)/2M(\text{stéarate de fer}) = 160/(2 \cdot 623) = 12,8\%$ , en bon accord avec la masse finale de 13,5% mesurée. Cette bonne adéquation entre la masse finale obtenue par ATG et la masse calculée montre que la décomposition des chaînes organiques est totale à 450°C.

## 2.1.2. Protocole de synthèse

Dans une première synthèse standard, 1,382 g de stéarate de fer ( $n(\text{précurseur}) = 2,2 \text{ mmol}$ ) et 1,4 ml d'acide oléique ( $n(\text{acide oléique}) = 1,1 \text{ mmol}$ ) sont dissous dans 20 ml d'éther d'octyle utilisé comme solvant ( $R = n(\text{précurseur})/n(\text{acide oléique}) = 2$ ). Après agitation à 100°C pour s'assurer de la dissolution complète des réactifs, la solution est chauffée jusqu'à la température d'ébullition de l'éther d'octyle ( $T_{\text{éb}} = 288^\circ\text{C}$ ) à une vitesse de 5°C/min, et maintenue à reflux pendant 2 h. Des nanoparticules d'environ 12 nm sont ainsi synthétisées avec ce protocole.

Afin d'obtenir des nanoparticules de taille plus faible, il faut favoriser la phase de germination au détriment de la phase de croissance, ce qui est réalisé en réduisant la température de reflux. Nous avons utilisé le même solvant que pour les nanoparticules de 12 nm, mais en chauffant à une température inférieure à la température de reflux (282°C), ce qui a permis d'obtenir des nanoparticules de 9 nm.

Nous avons également joué, comme rapporté dans la littérature, sur la nature du solvant pour varier la taille des nanoparticules et notamment utilisé des solvants avec des températures d'ébullition dans la zone de germination. En remplaçant l'éther d'octyle par l'hexadécène à reflux ( $T_{\text{éb}} = 274^\circ\text{C}$ ), des nanoparticules d'environ 5 nm ont été obtenues. Afin d'augmenter la taille des nanoparticules, la température de reflux a été augmentée en se plaçant dans de l'eicosène

( $T_{\text{éb}} = 330^{\circ}\text{C}$ ) et en introduisant un palier isotherme dans la zone de germination déterminée par ATG. Ce palier à  $250^{\circ}\text{C}$  améliore l'homogénéité en taille des nanoparticules. La solution est chauffée jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$  à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  puis est maintenue à cette température pendant 1h, enfin elle est chauffée rapidement jusqu'au reflux à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ce protocole conduit à des tailles d'environ 16 nm. La reproductibilité de ces synthèses nécessite un contrôle précis de la rampe de chauffage et de la température de la réaction.

Une étape importante et difficile est l'étape de lavage, qui a pour but d'éliminer le précurseur non décomposé, les sous-produits de la synthèse et le solvant. Certains solvants, comme les solvants à base d'alcènes, sont plus difficiles à éliminer. D'une manière générale, les nanoparticules sont séparées des sous-produits en les précipitant avec un « mauvais » solvant pour les nanoparticules (c'est-à-dire un solvant plus polaire), qui solubilise cependant le précurseur non décomposé, les sous-produits de la décomposition et le solvant. Pour les particules synthétisées dans l'éther d'octyle, un large excès d'éthanol est ajouté et les particules sont séparées par centrifugation (8000 t/min, 10 min). Elles sont ensuite redispersées dans une faible quantité de chloroforme et précipitées avec un large excès d'éthanol. Cette étape de lavage est répétée trois fois. Les nanoparticules recouvertes d'acide oléique sont finalement dispersées dans du chloroforme à la concentration de 5 mg/ml. Pour les nanoparticules synthétisées dans l'hexadécène ou l'eicosène, le solvant est plus difficile à éliminer, en particulier l'eicosène qui est solide à température ambiante. Un mélange optimal de 20% d'hexane et 80% d'acétone pour les lavages a été déterminé et est utilisé en procédant comme décrit précédemment.

La monodispersité des nanoparticules étant primordiale pour les étapes ultérieures d'organisation en films, la distribution de taille peut être optimisée en appliquant une sélection de taille par précipitation (*Size Selective Precipitation, SSP*).<sup>353</sup> Elle consiste à disperser les nanoparticules dans un solvant apolaire (hexane) et d'ajouter une certaine quantité de solvant polaire (acétone) dans lequel les nanoparticules ne sont pas stables en suspension qui va faire précipiter les plus grosses particules. Le précipité, contenant les nanoparticules de plus grand diamètre, est conservé et le surnageant est éliminé.

Le rapport optimal de volumes des deux solvants permettant une bonne séparation de taille est très sensible à la taille des nanoparticules et vraisemblablement à la quantité d'oléate greffé à leur surface. Il faut donc déterminer le rapport de volumes des solvants pour chaque synthèse. Dans un premier temps de l'acétone est ajouté goutte à goutte dans la suspension de nanoparticules dans l'hexane dans un pilulier. Au moment où les particules commencent à précipiter, un léger trouble apparaît, ce qui permet de déterminer grossièrement le rapport de volumes. La suspension est centrifugée à 8000 t/min pendant 10 minutes, et l'un ou l'autre des solvants est ajouté éventuellement afin de précipiter approximativement la moitié des nanoparticules. A titre d'exemple, il faut environ un rapport de solvant hexane:acétone 20:80 pour les particules de 5 nm, 50:50 pour des particules de 10 nm et 65:35 pour des particules de 16 nm.

Afin d'illustrer l'effet de la SSP, la figure 45 montre des nanoparticules assez polydisperses avant SSP ( $12,4 \pm 4,6$  nm), dont la dispersion de taille est significativement réduite après SSP ( $13,3 \pm 1,5$  nm). Comme les plus grandes nanoparticules sont conservées au cours de la SSP, la taille moyenne des nanoparticules après SSP est donc légèrement supérieure à celle avant SSP.

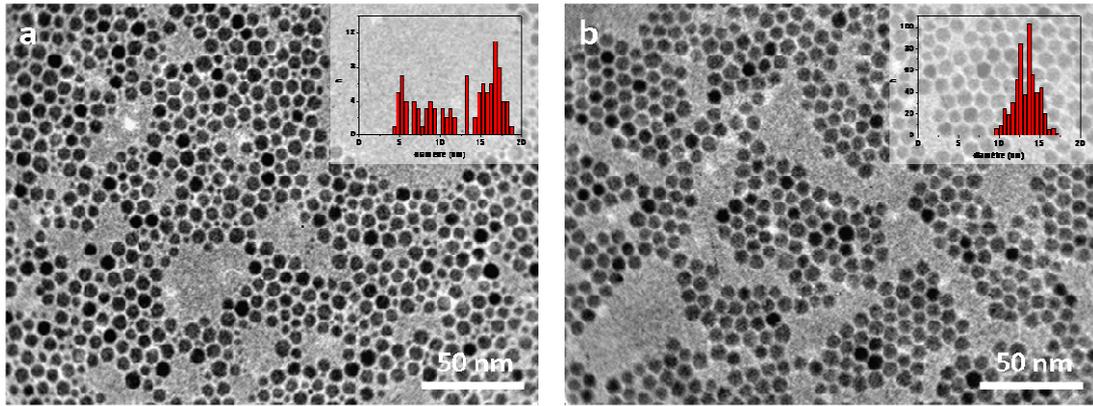


Figure 45 : images MET des nanoparticules de 12 nm (a) avant SSP et (b) après SSP.

Ainsi, nous avons vu que nous pouvons faire varier la taille des nanoparticules simplement en jouant sur la température d'ébullition du solvant et sur l'application d'un palier de température dans la rampe de chauffage à la température de germination. Nous allons maintenant caractériser les quatre lots de nanoparticules de taille comprise entre 5 et 16 nm par différentes techniques afin d'en déterminer précisément la taille, la stabilité en suspension et la composition chimique.

## 2.2. Caractérisation structurale

### 2.2.1. Taille des nanoparticules et stabilité en suspension

Les micrographies par microscopie électronique à transmission (MET) des nanoparticules sont présentées dans la figure 46. Les nanoparticules sont imagées à différents grossissements, et le diamètre des nanoparticules est mesuré en utilisant un logiciel de traitement d'images (ImageJ). La distribution de taille est calculée sur un grand nombre de nanoparticules ( $> 100$ ) en considérant l'ensemble des particules sans distinctions. En particulier, lors de la préparation d'une grille de TEM, les nanoparticules ont tendance à s'auto-assembler spontanément et un phénomène de ségrégation de taille peut être observé, avec les plus petites particules qui sont rejetées en bordure de l'assemblage. L'ensemble des nanoparticules est considéré pour la distribution de taille, et pas seulement le centre de l'assemblage, ce qui aurait pour effet de réduire artificiellement la distribution de taille. La figure 46 représente les images MET et les distributions de taille des nanoparticules après l'étape de sélection de taille.

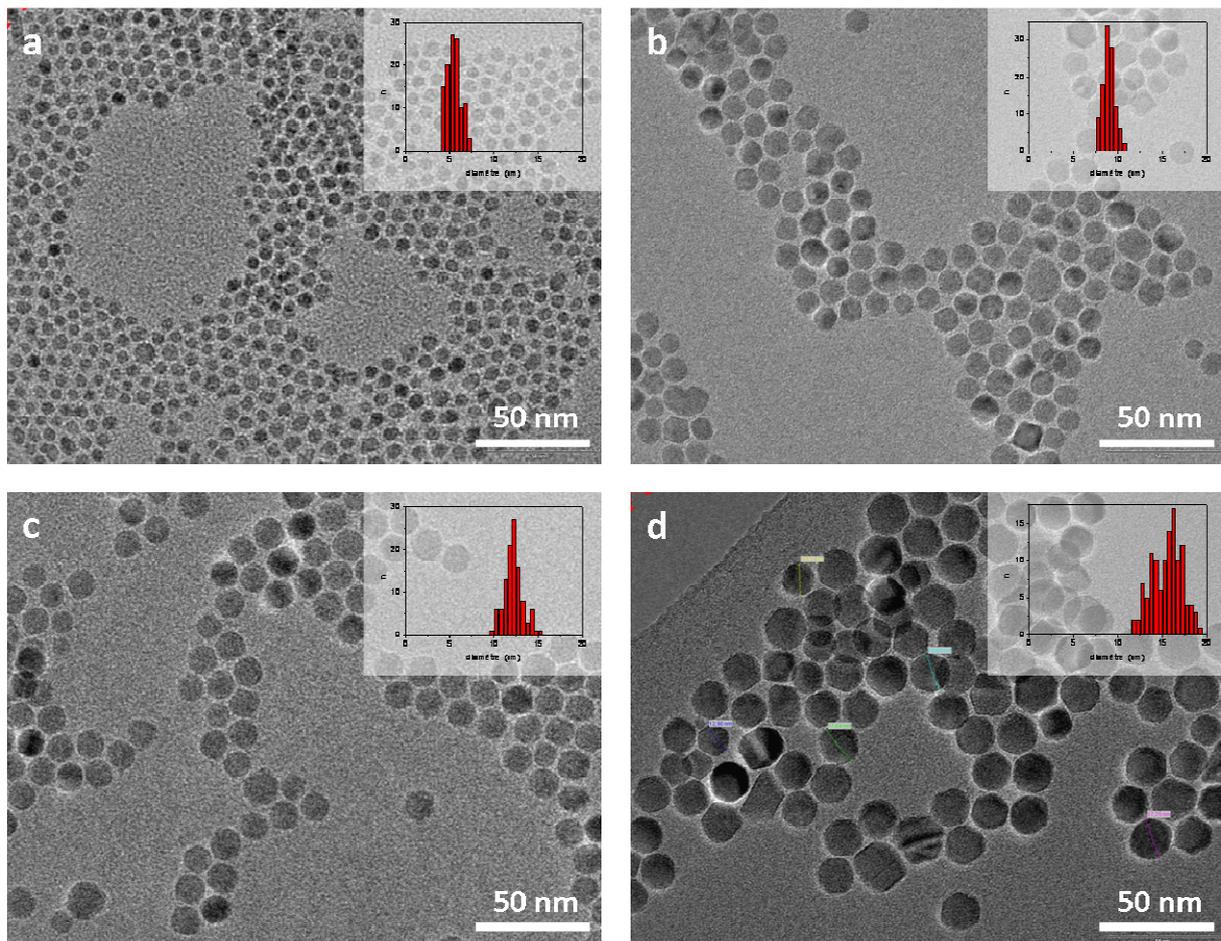


Figure 46 : images MET des nanoparticules de diamètre a)  $d = 5,4 \pm 0,8$  nm, b)  $d = 8,9 \pm 0,7$  nm, c)  $d = 12,2 \pm 1,0$  nm, et d)  $d = 15,5 \pm 1,8$  nm, avec en insert la distribution de taille mesurée.

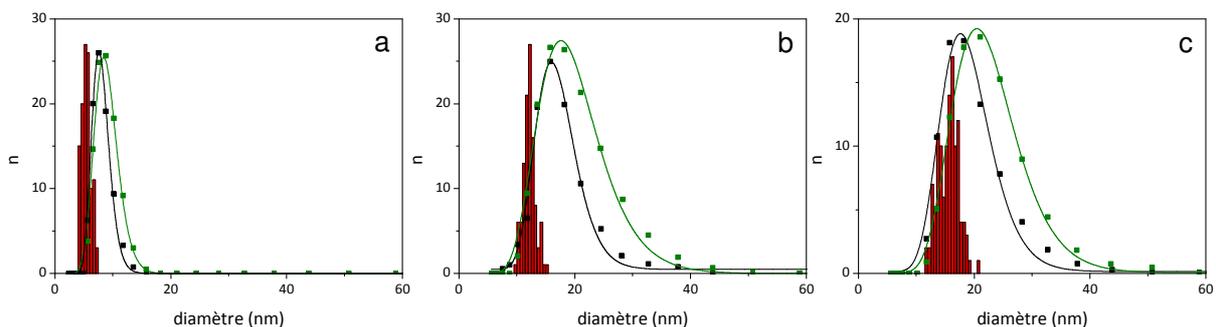
Les nanoparticules de 5, 9 et 12 nm sont sphériques, tandis que les particules de 15,5 nm sont légèrement facettées. L'écart-type à la taille moyenne est compris entre 8 et 15 %.

Dans la suite de ce mémoire, nous allons nommer ces quatre lots de nanoparticules respectivement NP5, NP9, NP12 et NP16. Cette dénomination fera référence aux nanoparticules présentées figure 46, et dont les diamètres sont résumés dans le tableau 4. Il est possible que d'une synthèse à l'autre, la taille moyenne et la distribution de taille varient un peu. Dans le cas où d'autres lots de nanoparticules que ceux présentés figure 46 ont été utilisés, la taille moyenne et la distribution seront explicitement données.

**Tableau 4 : diamètre d mesuré par MET, avec l'écart type à la taille moyenne  $\sigma$ .**

Dénomination	d MET (nm)	$\sigma$
NP5	5,4 $\pm$ 0,8	15%
NP9	8,9 $\pm$ 0,7	8%
NP12	12,2 $\pm$ 1,0	8%
NP16	15,5 $\pm$ 1,8	12%

Pour élaborer des films par la technique de Langmuir-Blodgett, il est important de disposer de suspensions des nanoparticules dans le chloroforme avec une distribution en taille monomodale et étroite. La diffusion dynamique de la lumière (*Dynamic Light Scattering, DLS*) permet de mesurer le diamètre hydrodynamique des particules en suspension. La distribution de taille mesurée par MET est une distribution en nombre car on compte le nombre de nanoparticules ayant une taille donnée. Afin de pouvoir comparer ces deux distributions, nous avons représenté la distribution en nombre mesurée par DLS. De plus, nous avons également donné la distribution en volume car c'est celle qui est le plus souvent utilisée dans la littérature et qui est la plus représentative de l'échantillon. Les distributions de taille par DLS dans le chloroforme et par MET sont représentées sur la figure 47.



**Figure 47 : distribution de taille en nombre par microscopie électronique en transmission (histogramme en rouge) et distribution de taille en nombre (en noir) et en volume (en vert) en diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour les particules NP5 (a), NP12 (b) et NP16 (c). La courbe en noir est un ajustement de la distribution de taille par DLS en nombre avec une fonction log-normale et la courbe en vert est un ajustement de la distribution de taille par DLS en volume avec une fonction log-normale.**

Le diamètre moyen mesuré par DLS d'après les distributions en nombre est supérieur de 2 à 4 nanomètres à celui mesuré en MET, car il s'agit du diamètre hydrodynamique des particules en suspension, et il inclut donc les chaînes oléates de surface de longueur 1,5-2 nm<sup>354-356</sup> ainsi que la couche de solvatation. La distribution de taille mesurée par DLS est bien ajustée par une fonction log-normale (tableau 5).

**Tableau 5 : diamètre d mesuré par MET et par DLS, avec la largeur relative à mi-hauteur de l'ajustement de la distribution de diamètre par DLS pour les particules NP5, NP12 et NP16.**

d MET (nm)	d DLS en nombre (nm)	d DLS en volume (nm)	Largeur à mi-hauteur
5,4 ± 0,8	7,9	8,7	50%
12,2 ± 1,0	16,5	19,2	45%
15,5 ± 1,8	18,6	22	55%

La largeur de la distribution (c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur de l'ajustement log-normal divisé par le diamètre du maximum de la fonction log-normal) est constante pour les trois échantillons présentés, avec une largeur moyenne de 50% autour du pic.

La présence d'agrégats est plutôt détectée lors de la représentation des distributions de taille par DLS en volume. Comme on peut le voir sur la figure 47, les distributions de taille en volume sont légèrement décalées par rapport à la distribution en nombre ce qui suggère la présence d'un peu d'agrégats en suspension, mais elles restent monomodales et relativement étroites. Aucune contribution n'a été mesurée à des diamètres supérieurs à ceux présentés dans la figure 47. La qualité de ces suspensions est, comme nous le verrons par la suite, très bonne pour élaborer des films par la technique de Langmuir-Blodgett.

Ainsi la décomposition thermique du stéarate de fer en présence d'acide oléique a permis d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer de taille variable et contrôlée entre 5 et 16 nm. Les particules sont de morphologie sphérique, avec des distributions de taille étroites. Elles se dispersent bien dans le chloroforme. Le paragraphe suivant sera consacré à la caractérisation de la structure chimique des nanoparticules et de la couche d'organique à la surface des particules.

### **2.2.2. Structure cristalline des nanoparticules**

L'oxyde de fer peut cristalliser dans plusieurs phases différentes (magnétite, maghémite, hématite, goethite, wüstite, etc...). Afin de déterminer quelle phase nous avons formé, plusieurs techniques seront combinées : la diffraction électronique, la microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la spectroscopie Mössbauer.

### 2.2.2.1. Diffraction électronique et MET-HR

La figure 48 présente la diffraction électronique par MET des nanoparticules NP16 déposées sur une grille carbonée. Ce cliché est représentatif de celui obtenu pour tous les lots de nanoparticules.

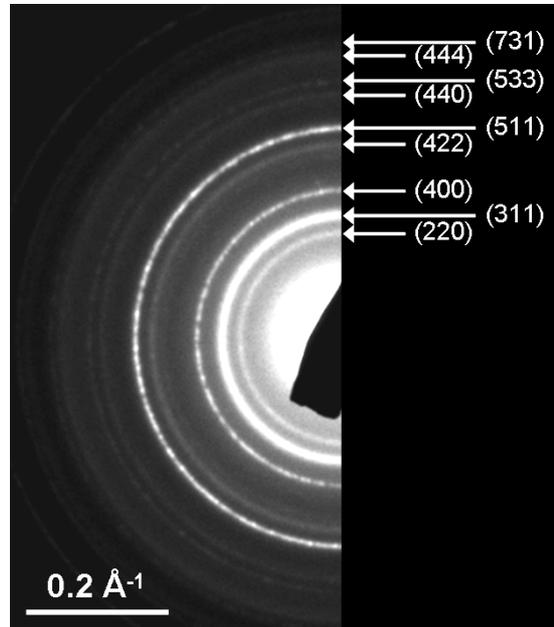


Figure 48 : Diffraction électronique des nanoparticules NP16, avec l'indexation des anneaux de diffraction correspondant aux plans d'une structure spinelle.

Le cliché de diffraction présente des cercles concentriques, car les électrons diffractent sur un ensemble de nanoparticules qui n'ont pas d'orientation cristallographique privilégiée. Le rayon de ces cercles est lié à la distance interréticulaire entre les plans du réseau cristallin. Chaque cercle peut être associé à un plan cristallin de la structure de la magnétite ou de la maghémite. Ces deux oxydes présentent des structures cristallines proches, et leurs clichés de diffraction électronique sont donc similaires. La résolution de la diffraction électronique ne permet pas de déterminer si nous avons obtenu de la magnétite, de la maghémite ou un mélange des deux structures. Le tableau 6 présente les valeurs des distances interréticulaires mesurées, les plans (hkl) auxquels ces distances peuvent être indexées, ainsi que les distances interréticulaires de ces plans pour la magnétite (fiche JCPDS 00-019-0629), qui sont très proches des distances interréticulaires pour la maghémite (fiche JCPDS 00-013-0458).

Tableau 6 : inverse de la distance interréticulaire  $1/d_{(hkl)}$  mesurée sur le cliché de diffraction électronique, distance interréticulaire  $d_{(hkl)}$  déduite, plan (hkl) correspondant et  $d_{(hkl)}$  théorique de la magnétite (fiche JCPDS 00-019-0629) pour le cliché présenté en figure 48.

$1/d_{(hkl)}$ mesuré ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$d_{(hkl)}$ mesuré ( $\text{\AA}$ )	(hkl)	$d_{(hkl)}$ théorique ( $\text{\AA}$ )
0,322	3,11	(220)	2,965
0,376	2,66	(311)	2,529
0,450	2,22	(400)	2,097
0,585	1,71	(422)	1,924
0,633	1,58	(511)	1,614
0,734	1,36	(440)	1,483
0,774	1,29	(533)	1,279
0,856	1,17	(444)	1,211
0,889	1,12	(731)	1,092

Les distances interréticulaires sont proches de celles de la magnétite ou de la maghémite, dans la limite des incertitudes de mesure. La valeur du paramètre de maille calculée à partir des distances mesurées est de  $8,3 \pm 1,2 \text{\AA}$ , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que ce qui est attendu pour la magnétite ( $8,387 \text{\AA}$ ) ou la maghémite ( $8,338 \text{\AA}$ ).

La figure 49 présente la microscopie électronique à haute résolution des nanoparticules NP16.

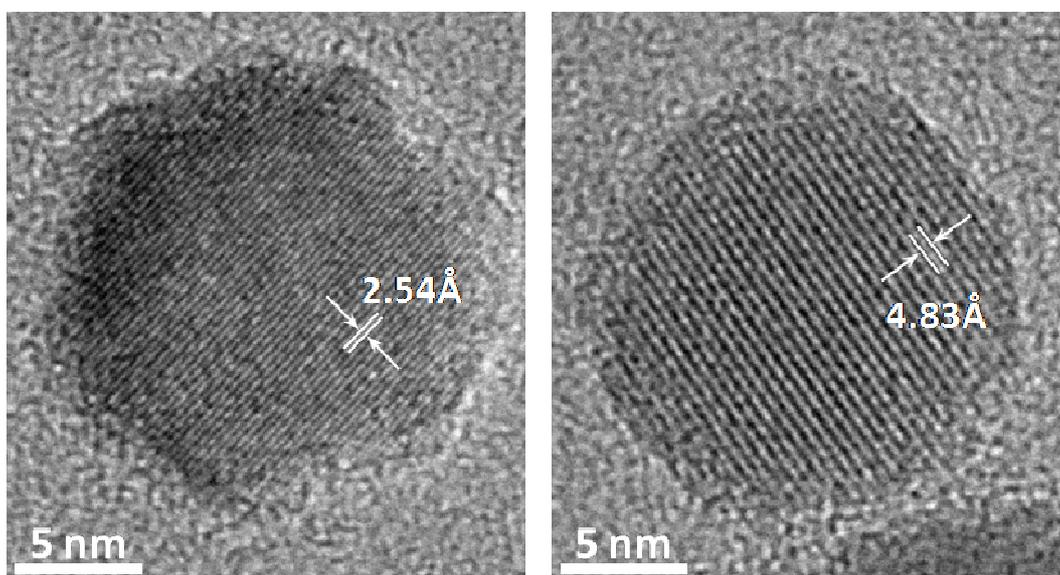


Figure 49 : MET à haute résolution des nanoparticules NP16 dans deux orientations différentes.

En fonction de l'orientation de la particule par rapport à la direction du faisceau d'électrons, différents plans peuvent être observés, qui montrent que les particules sont bien cristallisées sur la totalité de leur volume. Deux types de plans cristallins différents sont distingués avec des distances

interréticulaires de 4,83 Å correspondant aux plans (111) de la structure spinelle et de 2,54 Å correspondant aux plans (311).

La caractérisation par MET montrent la formation d'une structure cristalline de type spinelle.

### 2.2.2.2. Diffraction des rayons X

Les nanoparticules de différentes tailles ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer plus précisément de quelle phase cristalline les nanoparticules sont constituées. La DRX permet également de déterminer le paramètre de maille de l'oxyde de fer formé, ainsi que la taille moyenne des domaines diffractant. Le paramètre de maille de la maghémite stœchiométrique est de 8,338 Å (fiche JPCDS 00-013-0458), alors que celui de la magnétite stœchiométrique est de 8,396 Å (fiche JCPDS 00-019-0629). Yang *et al.* ont montré que le paramètre de maille varie linéairement en fonction de la déviation de stœchiométrie  $\delta$  de la magnétite  $\text{Fe}_{3-6}\text{O}_4$ .<sup>357</sup> Le paramètre de maille pourra donc être qualitativement utilisé pour savoir si les nanoparticules sont plutôt constituées de magnétite ou de maghémite.

L'objectif ici est de vérifier que plus la taille des nanoparticules augmente, plus la composition de la phase spinelle est proche de celle de la magnétite comme l'expérience du laboratoire dans ce domaine le suggère,<sup>54,73</sup> ainsi que la littérature.<sup>82</sup> Afin d'élargir cette étude, deux nouveaux échantillons ont été synthétisés. L'échantillon NP10 présentant une taille moyenne de  $10,1 \pm 0,8$  nm a été obtenu dans des conditions similaires à celles utilisées pour NP9. L'échantillon NP20 de taille moyenne de  $20,7 \pm 1,4$  nm a été obtenu dans les mêmes conditions de synthèse que NP9 en remplaçant l'éther d'octyle par du docosène ( $T_{\text{éb}} = 360^\circ\text{C}$ ). La figure 50 présente les diffractogrammes RX des nanoparticules NP5, NP10, NP16 et NP20.

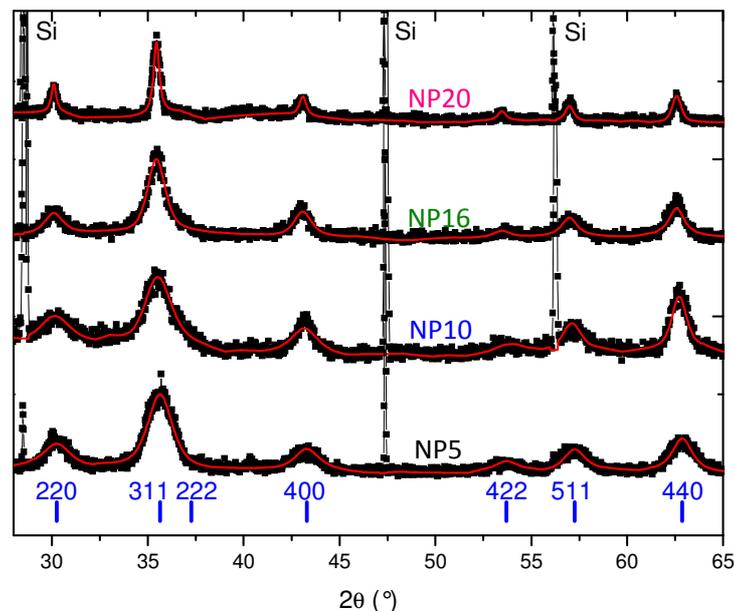


Figure 50 : diffractogrammes RX des échantillons NP5, NP10, NP16 et NP20. Les points noirs correspondent aux données expérimentales, les lignes rouges à l'affinement obtenu avec le logiciel Fullprof et les traits bleus représentent les positions des plans de Bragg de la magnétite.

Les nanoparticules ont été mélangées à de la poudre de silicium pour effectuer la DRX. Les pics de diffraction du silicium servent d'étalon interne afin de déterminer le décalage du zéro du diffractogramme (*zero shift*). Les données ont été affinées avec le logiciel Fullprof,<sup>358</sup> qui utilise la méthode de Le Bail.<sup>359</sup>

Tous les pics de diffraction observés dans le diffractogramme peuvent être attribués à la structure spinelle. Les paramètres de maille et les tailles de cristallites obtenues par les affinements réalisés avec le logiciel Fullprof sont donnés dans le tableau 7. La taille des domaines diffractant a également été mesurée en utilisant la formule de Debye-Scherrer sur le pic (311) le plus intense, cette méthode étant souvent utilisée dans la littérature.

$$t = \frac{k\lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta} \quad \text{Équation 27}$$

avec t la taille du domaine diffractant, k un facteur de correction (= 0,9),  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée, H la largeur à mi-hauteur du pic principal de l'échantillon, s la largeur à mi-hauteur du pic principal de la référence (pour du Si monocristallin, s = 0,289) et  $\theta$  : position du pic principal.

**Tableau 7 : paramètres de maille et taille des domaines diffractant obtenus à partir des affinements des diffractogrammes expérimentaux.**

Nom de l'échantillon	D MET (nm)	D DRX par Fullprof (nm)	D DRX par Debye-Scherrer (nm)	paramètre de maille (Å)
NP5	5,4 ± 0,5	6 ± 1	5,5 ± 1	8,361(1)
NP10	10,1 ± 0,8	12 ± 1	11 ± 1	8,381(1)
NP16	15,5 ± 1,8	15 ± 1	16 ± 1	8,392(2)
NP20	20,7 ± 1,4	18 ± 1	18 ± 1	8,391(1)

La taille des domaines diffractant mesurée par diffraction des rayons X (que ce soit par la méthode de Debye-Scherrer ou par la méthode de Le Bail) est globalement en bon accord avec les tailles des nanoparticules mesurées d'après les clichés MET aux incertitudes de mesure près.

Le paramètre de maille évolue avec la taille. Son évolution en fonction du diamètre des nanoparticules est donnée dans la figure 7.

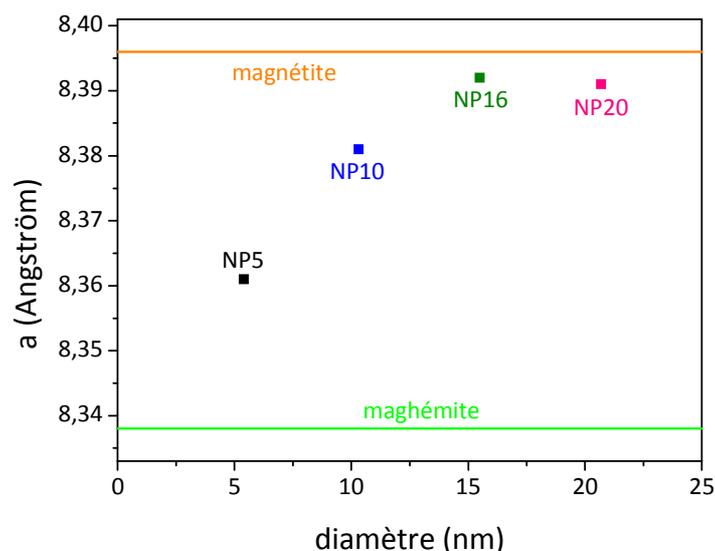


Figure 51 : paramètre de maille des nanoparticules NP5, NP10, NP16 et NP20 en fonction du diamètre des nanoparticules. La ligne orange supérieure représente le paramètre de maille de la magnétite stœchiométrique massive et la ligne verte inférieure le paramètre de maille de la maghémite stœchiométrique massive.

Le paramètre de maille augmente avec le diamètre des nanoparticules. Il passe d'une valeur proche de celui de la maghémite pour NP5 à une valeur intermédiaire à celui de la magnétite et de la maghémite pour NP10 jusqu'à atteindre une valeur très proche du paramètre de maille de la magnétite pour NP16 et NP20. En effet les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la magnétite sont très sensibles à l'oxydation et plus la taille des nanoparticules diminue, plus cette sensibilité à l'oxydation augmente. L'oxydation a lieu à la surface des nanoparticules et devient donc plus limitée quand la taille des nanoparticules augmente.

Les résultats obtenus par diffraction des RX sur la composition des poudres sont maintenant comparés à ceux obtenus avec d'autres techniques de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie Mössbauer.

### 2.2.2.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur la structure des nanoparticules à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans l'oxyde de fer et dans la couche d'organique de surface.

Les nanoparticules NP5, NP12 et NP16 ont été caractérisées par FT-IR, et comparées avec l'acide oléique pur, la magnétite et la maghémite. Le spectre de référence de la magnétite a été mesuré sur des nanoparticules de composition exacte  $\text{Fe}_{2,95}\text{O}_4$  de 40 nm synthétisées par coprécipitation.<sup>8</sup> Le spectre de référence de la maghémite a été mesuré sur les mêmes nanoparticules oxydées à 300°C sous air pendant 24h.

La figure 52 présente le spectre IR des nanoparticules NP5 entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

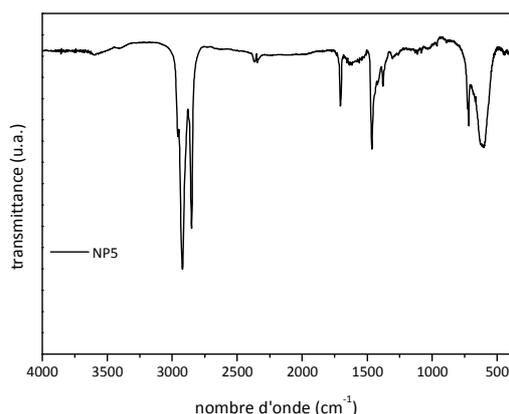


Figure 52 : spectre infrarouge des nanoparticules NP5 entourées d'oléates.

On peut distinguer globalement trois zones distinctes dont les bandes d'absorbance peuvent être attribuées aux chaînes alkyles de surface ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ), au groupement  $\text{COO}^-$  des oléates ( $1800-900\text{ cm}^{-1}$ ) et aux liaisons Fe-O ( $800-400\text{ cm}^{-1}$ ) dans l'oxyde de fer.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la zone  $400-800\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des liaisons Fe-O, la description des autres bandes sera donnée dans la partie dédiée à la caractérisation de la couche organique d'oléate. Les phases maghémite et magnétite présentent chacune des bandes Fe-O caractéristiques qui peuvent être identifiées. Une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une seule bande localisée à  $580-590\text{ cm}^{-1}$  contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes très proches dans la zone  $400-800\text{ cm}^{-1}$  dont la résolution va dépendre de l'ordre structural.<sup>7,90</sup>

La figure 53 représente le spectre infrarouge des nanoparticules NP5, NP12 et NP16, ainsi que les spectres de la magnétite et de la maghémite dans la gamme  $900-400\text{ cm}^{-1}$ .

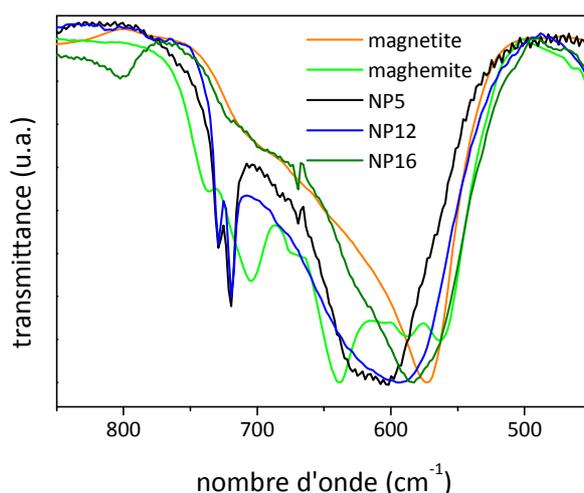
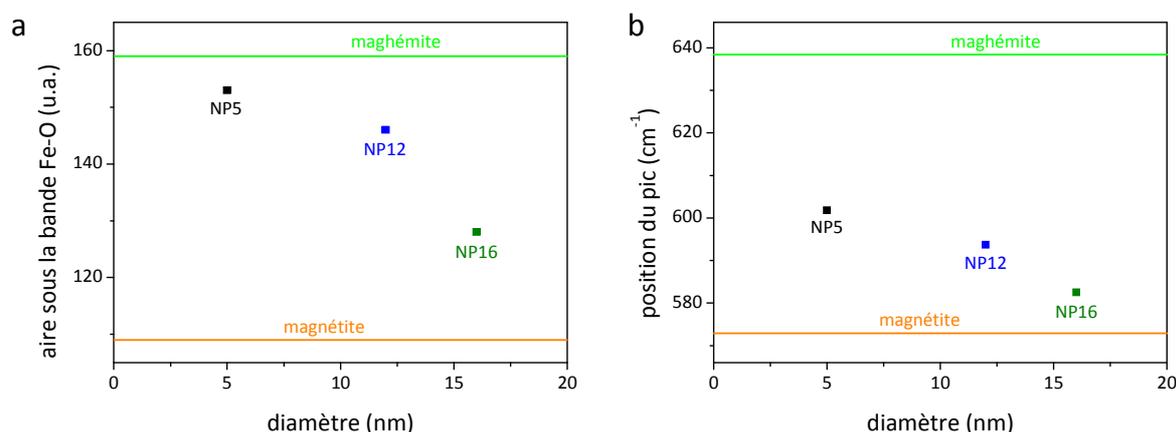


Figure 53 : Spectre infrarouge des nanoparticules NP5, NP12 et NP16, ainsi que les spectres de référence de la magnétite et de la maghémite.

La magnétite présente une large bande avec un maximum à  $573\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement vers  $700\text{ cm}^{-1}$  attribué à l'oxydation superficielle. Le spectre de la maghémite est plus complexe, avec six bandes dans la gamme  $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , dont la bande la plus intense à  $638\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres des nanoparticules NP5, NP12 et NP16 présentent tous une large bande dont le minimum est centré à une longueur d'onde intermédiaire à celles de la magnétite et de la maghémite. De plus, les nanoparticules NP5 et NP12 présentent deux pics assez intenses à  $719$  et  $729\text{ cm}^{-1}$  qui ne sont pas présents dans les spectres de la magnétite, de la maghémite ou des NP16. Ces pics sont attribués aux liaisons Fe-O dans le stéarate de fer (voir figure 43) ce qui montre la difficulté et l'importance des lavages. Il peut rester une fraction du précurseur de la synthèse dans les suspensions de nanoparticules.

L'aire correspondant à l'ensemble des bandes caractéristiques des Fe-O a été mesurée pour les échantillons NP5, NP12 et NP16 et comparée à l'aire mesurée pour la magnétite et la maghémite (figure 54a). De plus, la figure 54b représente la position de la contribution la plus intense des bandes caractéristiques des liaisons Fe-O pour les nanoparticules NP5, NP12 et NP16, ainsi que pour la magnétite et la maghémite.



**Figure 54 : (a) aire de la bande caractéristique des liaisons Fe-O pour les nanoparticules NP5, NP12 et NP16. Les deux lignes correspondent à l'aire mesurée pour la magnétite et la maghémite de référence. (b) position du maximum de la bande caractéristique des liaisons Fe-O pour les nanoparticules NP5, NP12 et NP16. Les deux lignes correspondent à la position des pics de la magnétite et de la maghémite de référence.**

Les aires cumulées des bandes Fe-O des échantillons NP5, NP12 et NP16 sont intermédiaires à celles de la maghémite et de la magnétite. Plus la taille augmente, plus on se rapproche de la magnétite.

De même, la position de la contribution la plus intense des bandes des liaisons Fe-O des échantillons NP5, NP12 et NP16 est intermédiaire à celle du pic de la bande Fe-O de la maghémite et de la magnétite. Plus la taille augmente, plus la position du pic se rapproche de celle de la magnétite.

La spectroscopie infrarouge ne permet pas de quantifier précisément la proportion de chaque phase, mais ces comparaisons permettent une appréciation qualitative de la proportion de magnétite et de maghémite dans les nanoparticules formées. Il en résulte que les nanoparticules ont

une composition intermédiaire entre celle de la magnétite et celle de la maghémite, et que plus la taille des nanoparticules augmente, plus la proportion de magnétite augmente.

#### 2.2.2.4. Spectrométrie Mössbauer

Pour avoir plus de précisions sur la stœchiométrie des phases, une étude par spectrométrie Mössbauer a été effectuée sur les nanoparticules NP12 et NP16 qui seront utilisées pour les mesure de transport. Les mesures, ainsi que leur interprétation, ont été réalisées par Jean-Marc Grenèche du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (Université du Maine, Le Mans). Cette technique de sonde locale est sensible au degré d'oxydation des atomes de fer et au rapport des concentrations, ainsi qu'à leur environnement. Elle est la méthode la plus adaptée pour évaluer la déviation de stœchiométrie  $\delta$  dans  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ .

Les spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  ont été obtenus à 300 K et à 77 K en géométrie de transmission à l'aide d'un spectromètre conventionnel avec accélération constante et avec une source  $^{57}\text{Co}$  (Rh). Le signal de vitesse et les valeurs de déplacement isomérique ont été calibrés à l'aide d'une feuille de  $\alpha\text{-Fe}$  à 300 K. Les structures hyperfines des différents spectres ont été affinées au moyen du program MOSFIT<sup>360</sup> en considérant des composantes quadripolaires et/ou magnétiques comprenant des raies de profil lorentzien.

Les spectres Mössbauer des nanoparticules NP12 sont illustrés sur la figure 55.

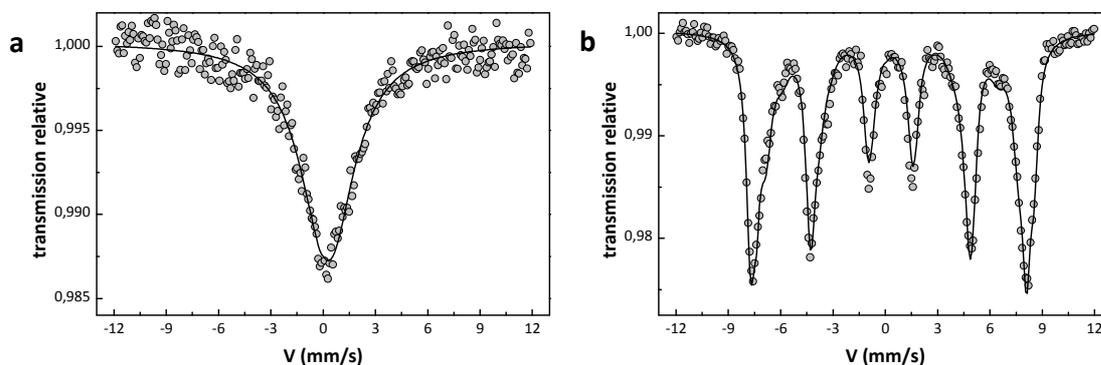


Figure 55 : spectre Mössbauer des nanoparticules NP12 à a) 300 K et b) 77 K.

Le spectre à 300 K (figure 55a) présente une structure hyperfine avec une seule raie large qui peut être ajustée à partir d'une lorentzienne : cette structure est caractéristique de la présence d'effets de relaxation superparamagnétique. Par interpolation entre les valeurs moyennes observées sur les variétés maghémite et magnétite, la valeur du déplacement isomérique à 300 K de  $0,42 \pm 0,01$  mm/s estimée pour les nanoparticules NP12 permet d'estimer une composition de  $\text{Fe}_{2,79}\text{O}_4$  équivalent à 62% de maghémite et 38% de magnétite en nombre d'atomes de Fe dans l'hypothèse d'un modèle cœur-coquille (magnétite-maghémite) de phases stœchiométriques. Il y a certainement un gradient d'oxydation de l'extérieur vers l'intérieur de la nanoparticule.

Le spectre à 77 K (figure 55b) présente un seul sextuplet avec des lignes élargies et asymétriques : dans l'hypothèse d'une superposition d'un nombre discret de sextuplets, il doit être ajusté avec au moins cinq composantes attribuées aux  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique, aux  $\text{Fe}^{3+}$  en site

octaédrique, aux cations  $\text{Fe}^{x+}$  (valence intermédiaire) et aux  $\text{Fe}^{2,5+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans les sites octaédriques.<sup>361</sup> Cependant, on ne peut apprécier parfaitement la pertinence d'un tel modèle d'ajustement car la présence de phénomènes de relaxation superparamagnétique provenant des plus petites particules n'est pas totalement exclue.

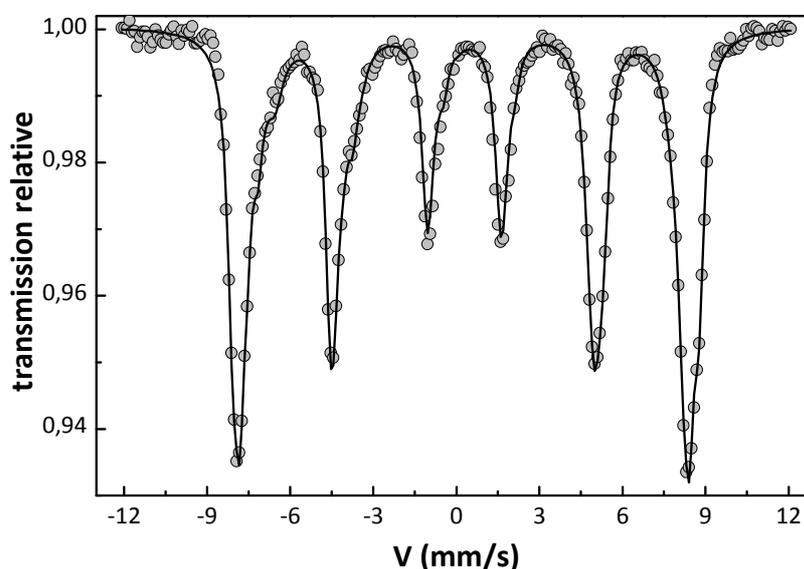
C'est pourquoi une distribution de champs hyperfins statiques corrélée avec une distribution de déplacements isomériques a été considérée. A partir d'une interpolation des valeurs moyennes de déplacement isomérique à 77 K, nous pouvons estimer la composition moyenne des nanoparticules NP12 à  $\text{Fe}_{2,77}\text{O}_4$ , ce qui est en accord avec les résultats précédents à 300 K soit une proportion de 70% de maghémite (et 30% de magnétite). Selon un modèle structural cœur-coquille (magnétite-maghémite), on peut estimer à 2 nm l'épaisseur de maghémite en supposant que les facteurs f Lamb-Mössbauer des deux phases sont identiques.

Les paramètres issus de l'ajustement des spectres sont donnés dans le tableau 8.

**Tableau 8 : paramètres Mössbauer des nanoparticules NP12 déduits des spectres Mössbauer à 300 K et 77 K.**

température	déplacement isomérique ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	séparation quadripolaire ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	champ hyperfin (T)	composition
300 K	$0,42 \pm 0,01$	$0 \pm 0,01$	-	$\text{Fe}_{2,79}\text{O}_4$
77 K	$0,50 \pm 0,01$	$0 \pm 0,01$	$45,4 \pm 0,5$	$\text{Fe}_{2,77}\text{O}_4$

Le spectre Mössbauer des nanoparticules NP16 à 77 K est présenté dans la figure 56.



**Figure 56 : spectre Mössbauer des nanoparticules NP16 à 77 K.**

Le spectre des nanoparticules NP16 à 77 K présente un sextuplet avec des raies plus fines que celui des NP12, ce qui atteste que les effets de relaxation superparamagnétique sont moins importants, en accord avec la plus grande taille des particules pour cet échantillon. La modélisation

de la structure hyperfine a été établie selon le même schéma que celui présenté précédemment. Les paramètres Mössbauer sont donnés dans le tableau 9.

**Tableau 9 : paramètres Mössbauer des nanoparticules NP16 déduits des spectres Mössbauer à 77 K.**

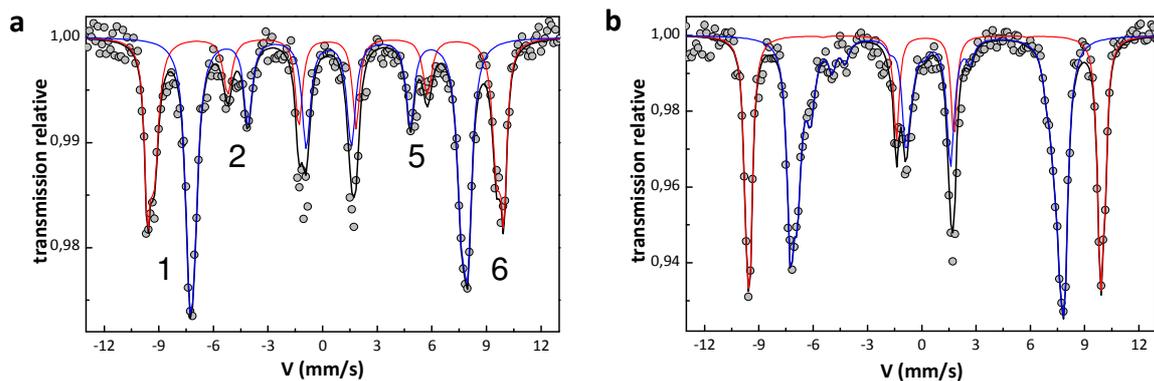
température	déplacement isomérique (mm.s <sup>-1</sup> )	séparation quadripolaire (mm.s <sup>-1</sup> )	champ hyperfin (T)	composition
77 K	0,50 ± 0,01	0 ± 0,01	45,4 ± 0,5	Fe <sub>2,82</sub> O <sub>4</sub>

La valeur moyenne de déplacement isomérique conduit à une composition moyenne de Fe<sub>2,82</sub>O<sub>4</sub>, équivalent à 55% de maghémite et 45% de magnétite en nombre d'atomes de Fe dans l'hypothèse d'un modèle cœur-coquille (magnétite-maghémite) de phases stœchiométriques.

Il est à noter que ces résultats confirment les résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge qui montrent que quand la taille des nanoparticules augmente la fraction de magnétite dans les nanoparticules augmente. L'épaisseur de maghémite dans un modèle cœur-coquille est également estimée à 2 nm.

Cependant, le paramètre de maille des nanoparticules NP16 déterminé par DRX est très proche de celui de la magnétite, alors que la déviation à la stœchiométrie de la magnétite déterminée par Mössbauer est plus importante. La spectrométrie Mössbauer a été effectuée quelques semaines après que les nanoparticules aient été synthétisées, et il est probable qu'elles se soient oxydées entre la caractérisation par DRX et celle par Mössbauer.

Afin de mieux comprendre les effets magnétiques en surface et la répartition des atomes de Fe au sein des sites tétraédriques et octaédriques, des spectres Mössbauer ont été enregistrés à 10 K sous un champ appliqué de 8 T orienté parallèlement à la direction du rayonnement  $\gamma$  (figure 57).



**Figure 57 : spectre Mössbauer des nanoparticules a) NP12 et b) NP16 à 10 K et sous un champ de 8 T.**

On constate un dédoublement des raies externes (1, 6) et intermédiaires (2, 5) et une diminution des intensités des raies intermédiaires. Ces phénomènes sont la conséquence d'une structure ferrimagnétique : en effet les moments de Fe des sites octaédriques vont s'orienter parallèlement au champ externe alors que ceux des sites tétraédriques seront antiparallèles. Comme les champs hyperfins sont opposés aux moments magnétiques (terme de Fermi prépondérant mais de valeur négative), le champ effectif, équivalent à la somme vectorielle du champ hyperfin et du

champ appliqué, sera supérieur au champ hyperfin pour le site tétraédrique, et inférieur pour le site octaédrique. Ce comportement ferrimagnétique permet ainsi de séparer les deux composantes, permettant une estimation précise de chacune des populations tétraédriques et octaédriques à partir des surfaces d'absorptions relatives. Par ailleurs, comme le champ magnétique est appliqué parallèlement dans le système cryomagnétique utilisé, l'orientation des moments entrainera une diminution des intensités des raies intermédiaires (un alignement parfait conduisant à la disparition de ces raies).

Pour les nanoparticules NP12 (figure 57a), les raies intermédiaires sont présentes et leurs intensités relatives permettent de mesurer un angle moyen de *canting* des moments de Fe de l'ordre de 30-35° spin pour les sites tétraédriques et octaédriques. Plusieurs spectres Mössbauer sous champ magnétique ont été mesurés pour des nanoparticules NP12 provenant de lots différents (spectres présentés en annexe), et les résultats étaient similaires aux incertitudes de mesure près. Le spectre présenté dans la figure 57a est représentatif des différents spectres obtenus.

Au contraire, pour les nanoparticules NP16 (figure 57b), les raies intermédiaires n'apparaissent pas : dans le domaine 4 à 7 mm/s, aucune raie n'est présente alors que dans le domaine -5 à -3 mm/s, les raies provenant de la composante de Fe<sup>2+</sup> sont observables en raison de la plus grande proportion de magnétite. La disparition des raies intermédiaires indique que le *canting* de spin des nanoparticules NP16 est négligeable.

Il est à noter que le *canting* observé dans les oxydes type ferrite peut provenir d'un désordre chimique interne modifiant ainsi le schéma des interactions entre les porteurs de moments magnétiques, induisant des phénomènes de frustration magnétique et par conséquent une structure non colinéaire. Dans le cas de nanoparticules, les effets de surface deviennent très importants avec des distorsions structurales provoquées par la brisure de symétrie à l'origine d'une structure magnétique présentant un *canting* de spin (modification des angles de superéchange, des valeurs des couplages et des moments magnétiques). A partir des valeurs moyennes des angles de *canting*, il est possible d'estimer l'épaisseur  $e$  de la couche superficielle possédant une structure magnétique avec un *canting* de spin, qui *a priori* appartiendrait à la maghémite issue de l'oxydation de la magnétite ( $e = r/2 \sin^2\theta$  où  $r$  correspond au rayon moyen de la nanoparticule et  $\theta$  à l'angle moyen de *canting*).

Pour les nanoparticules NP12,  $e = 0,9 \pm 0,1$  nm soit 2-3 couches atomiques alors que cette épaisseur est inférieure à 0,03 nm pour les nanoparticules NP16, soit une épaisseur négligeable. Par ailleurs, l'analyse des résultats en terme de proportions sites tétraédriques/octaédriques montre un excès de Fe en site tétraédriques ce qui se traduit par des phénomènes de spin inversés pour les petites particules alors que les proportions sont en accord, aux incertitudes de mesures près, avec celles attendues dans le cas des grandes particules.

#### **2.2.2.5. Conclusion**

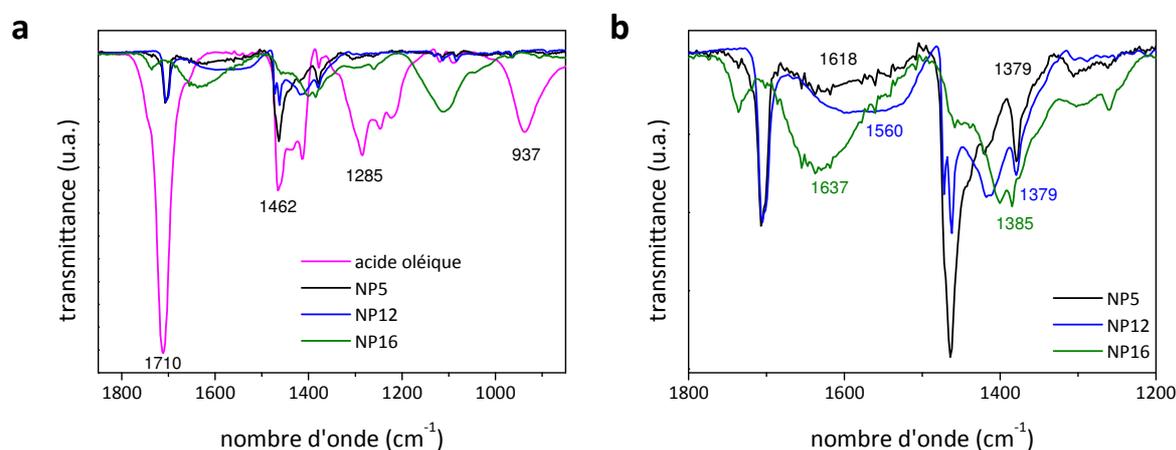
L'ensemble de ces résultats montre que les nanoparticules sont de composition intermédiaire entre celle de la magnétite et de la maghémite. Plus la taille des nanoparticules augmente, plus la fraction de magnétite en leur sein augmente.<sup>54, 73, 82</sup> De plus, les nanoparticules

NP12 présente un *canting* de spin sur une épaisseur d'environ 2 nm, alors que les nanoparticules NP16 ne présentent quasiment aucun *canting* de spin.

## 2.2.3. Caractérisation de la couche organique à la surface des nanoparticules

### 2.2.3.1. Spectroscopie IR

Les nanoparticules sont recouvertes de molécules d'acide oléique. Nous allons maintenant nous intéresser aux bandes correspondant au groupement carboxylate, en comparant les modes de vibration de nanoparticules de différentes tailles et de l'acide oléique entre 900 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . La figure 58a représente les spectres infrarouges des nanoparticules NP5, NP12 et NP16 dans ce domaine de nombre d'ondes. Les intensités des bandes sont normalisées par rapport à l'intensité de la bande caractéristique des liaisons Fe-O entre 719 et 729  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 58 :** (a) spectre infrarouge des nanoparticules NP5, NP12 et NP16, ainsi que de l'acide oléique entre 1800 et 900  $\text{cm}^{-1}$ . (b) détails pour les nanoparticules NP5, NP12 et NP16 dans le domaine de nombre d'onde des carboxylates.

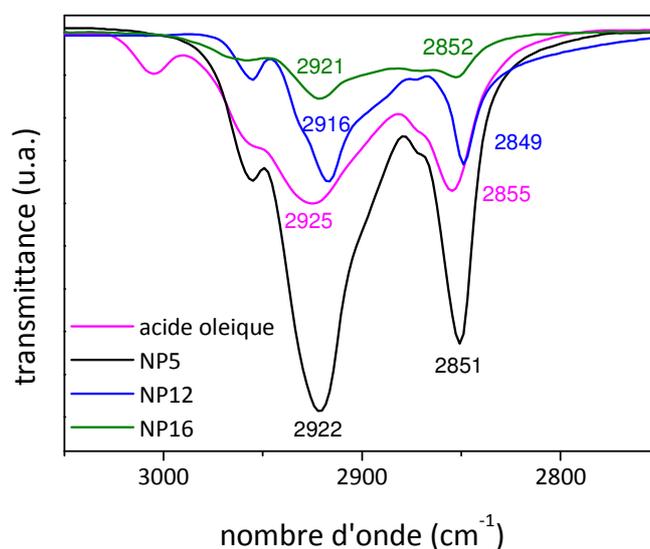
L'acide oléique présente une bande intense à 1710  $\text{cm}^{-1}$  associée aux liaisons C=O, ainsi qu'une bande à 1285  $\text{cm}^{-1}$  associée aux liaisons C-O. Les vibrations des liaisons O-H dans le plan et hors du plan apparaissent respectivement à 1462  $\text{cm}^{-1}$  et à 937  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>362-364</sup> Dans les spectres relatifs aux nanoparticules, les bandes associées aux liaisons C=O (1710  $\text{cm}^{-1}$ ) et C-O (1285  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que la bande à 937  $\text{cm}^{-1}$  disparaissent quasiment totalement. La bande à 1710  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des molécules non greffées à la surface. Cette bande disparaît complètement dans le spectre des nanoparticules NP16 et disparaît quasiment complètement dans le spectre des NP5 et NP12, ce qui montre que les lavages ont éliminé la quasi-totalité des molécules d'oléates libres.

En revanche, de nouvelles bandes apparaissent dans la région attribuée aux groupements  $\text{COO}^-$  (figure 58b). Une première bande assez large apparaît dans le domaine 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux modes d'élongation symétrique  $\nu_s$  des groupements  $\text{COO}^-$ , et une deuxième bande apparaît dans le domaine 1350-1400  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux modes d'élongation asymétrique  $\nu_{as}$  des

groupements  $\text{COO}^-$ . L'attribution de cette dernière n'est pas aisée, car plusieurs bandes de faible intensité coexistent dans cette gamme de nombres d'ondes. Les nombres d'ondes retenus pour  $\nu_s$  et  $\nu_{as}$  sont donnés sur la figure 58b.

Comme nous l'avons vu précédemment pour le précurseur de stéarate de fer, la différence entre les nombres d'onde des bandes asymétrique  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  et symétrique  $\nu_s(\text{COO}^-)$  est généralement utilisée pour distinguer les différents types d'interaction entre le groupement carboxylate et les atomes métalliques. Une grande différence ( $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à une interaction de type monodentate, une différence dans la gamme  $140\text{-}190\text{ cm}^{-1}$  à une interaction de type bidentate pontant et une plus petite différence ( $< 110\text{ cm}^{-1}$ ) au bidentate chélate.<sup>350</sup> Dans notre cas, la différence entre les bandes  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  et  $\nu_s(\text{COO}^-)$  est en moyenne de  $224\text{ cm}^{-1}$ , ce qui suggère que le carboxylate forme une liaison monodentate avec la surface d'oxyde de fer. Cependant, ces bandes sont mal résolues, ce qui suggère l'existence de modes de coordination variés.<sup>365</sup>

Enfin, nous allons étudier le spectre infrarouge des nanoparticules NP5, NP12 et NP16 dans le domaine d'absorption des chaînes alkyles (figure 59).



**Figure 59 : Spectre infrarouge des nanoparticules NP5, NP12 et NP16, ainsi que de l'acide oléique dans le domaine de nombre d'onde correspondant aux modes d'élongation des liaisons C-H.**

L'acide oléique présente deux bandes caractéristiques des modes d'élongation symétriques et asymétriques des groupements  $\nu(\text{CH}_2)$  à respectivement  $2855\text{ cm}^{-1}$  et  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont également présentes dans les spectres des nanoparticules, avec un léger décalage vers les plus faibles nombres d'ondes. Ce décalage est dû aux interactions entre les chaînes carbonées à la surface des nanoparticules, ce qui indique que la monocouche d'oléates formée à la surface des nanoparticules est relativement dense.<sup>363</sup> Les petites contributions à  $2860\text{ cm}^{-1}$  et  $2940\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes d'élongation asymétriques et symétriques des groupements  $\text{CH}_3$ .<sup>364</sup>

Les intensités de la transmittance sont normalisées par rapport à la bande des liaisons Fe-O. Plus la taille des nanoparticules augmente, plus l'intensité des bandes associées aux chaînes alkyles diminue. En effet, l'intensité de la bande Fe-O est en première approximation proportionnelle au

volume de la nanoparticule, alors que l'intensité des bandes de chaînes alkyles est proportionnelle à la quantité de molécule présente à la surface, c'est-à-dire proportionnelle à la surface de la nanoparticule (en supposant une monocouche de molécules à la surface). En normalisant la transmittance des chaînes alkyles par rapport à la transmittance des liaisons Fe-O, on s'attend à ce que la transmittance des chaînes alkyles varie comme le rapport surface/volume de la nanoparticule, ce qui est bien le cas ici.

### 2.2.3.2. Analyse thermogravimétrique

Les nanoparticules sont recouvertes d'une couche d'acide oléique en surface. Lorsque les particules sont chauffées sous air, cette couche organique se décompose à une température donnée, ce qui se traduit par une perte de masse. La quantification de cette masse perdue au cours du chauffage permet de calculer la proportion d'organique présente à la surface de la nanoparticule. Les analyses thermogravimétriques (ATG) des nanoparticules ont été effectuées en augmentant la température de l'échantillon de 25 à 600°C sous air selon une rampe de 5°C/min et les courbes sont présentées figure 60. Pour comparaison, l'ATG de l'acide oléique seul a également été mesurée. Les analyses par spectroscopie infrarouge ont montré qu'il pouvait rester une certaine quantité d'acide oléique libre autour des particules. De plus, nous verrons dans le chapitre consacré à l'élaboration des films que la présence de molécules libres doit être soigneusement évitée. Les ATG présentées ici sont effectuées sur des poudres lavées plusieurs fois et prêtes pour l'élaboration de films Langmuir-Blodgett (c'est-à-dire quasiment sans molécules libres), contrairement aux poudres utilisées pour les caractérisations infrarouge.

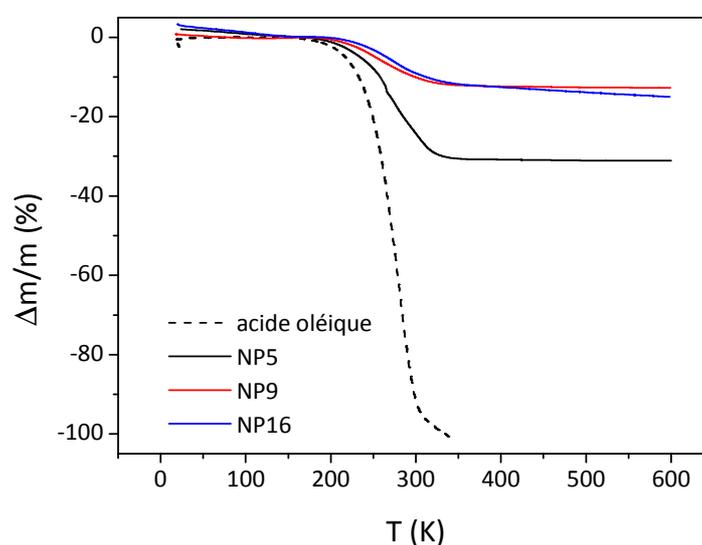


Figure 60 : ATG de l'acide oléique seul et des nanoparticules de 5, 9 et 16 nm sous air.

L'ATG de l'acide oléique seul montre qu'il se décompose entre 200 et 300°C. Une perte de masse dans la même gamme de températures est observée avec les nanoparticules due à la décomposition de l'acide oléique greffé en surface des nanoparticules.

La quantité d'acide oléique nécessaire pour former une monocouche peut être estimée en connaissant la surface de la particule (déduite du diamètre mesuré en MET dans l'approximation de particules parfaitement sphériques) et la surface occupée par une molécule d'acide oléique sur une surface d'oxyde de fer ( $42 \text{ \AA}^2$ ).<sup>354-356</sup> D'après la perte de masse réelle mesurée sur les particules, on en déduit le nombre de monocouches effectivement présentes à la surface de la particule (tableau 10).

**Tableau 10 : perte en masse mesurée par ATG, perte en masse calculée pour une monocouche d'acide oléique et nombre de monocouches d'acide oléique estimé à la surface des particules.**

	$\Delta m/m$ (%) mesuré	$\Delta m/m$ (%) monocouche	Nombre de monocouches
NP5	31	52	0,6
NP9	12	29	0,45
NP16	13	14	0,95

La quantité de molécules nécessaire pour former une monocouche à la surface des nanoparticules est proportionnelle à la surface de la nanoparticule, alors que la masse du cœur de la particule est proportionnelle au volume de la nanoparticule. La masse d'une monocouche de molécule organique par rapport à la masse du cœur ( $\Delta m/m$  *monocouche* dans le tableau 10) varie donc proportionnellement au rapport surface/volume, c'est-à-dire en diminuant quand le diamètre de la nanoparticule augmente.

La perte en masse due aux oléates correspond quasiment à une monocouche pour les NP16, à 0,6 monocouche pour les NP5 et 0,45 monocouche pour les NP9. Au cours des lavages et de la SSP, lorsque les nanoparticules sont en contact avec un solvant, il existe un équilibre entre les molécules libres dans la solution et les molécules greffées à la surface des nanoparticules. Cet équilibre dépendra essentiellement de la concentration et de la nature du solvant. En fonction du solvant utilisé, un lavage intensif pourra avoir pour effet de désorber les molécules de la surface, ce qui explique que la quantité d'oléates à la surface des nanoparticules NP5 et NP9 soit inférieure à une monocouche. Nous verrons dans la partie sur l'élaboration des films qu'il est important que le taux de couverture soit inférieur à une monocouche pour obtenir des films de qualité.

## 2.2.4. Conclusion

La décomposition thermique du stéarate de fer en présence d'acide oléique a permis d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer sphériques de taille variable et contrôlée entre 5 et 16 nm, avec une faible dispersion de taille. La composition des particules est intermédiaire à celle de la magnétite et celle de la maghémite. La proportion de magnétite augmente avec la taille des nanoparticules. Les particules sont recouvertes d'acide oléique en surface qui assure leur stabilité en suspension.

## 2.3. Caractérisations magnétiques

Les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent fortement de leur taille et de leur composition. De plus, les interactions dipolaires, qui augmentent quand on réduit la distance entre les particules, influencent également leur comportement magnétique. L'objectif de cette partie est de comparer les propriétés magnétiques des nanoparticules à l'état de poudre et dispersées dans un polymère afin d'évaluer l'influence des interactions dipolaires entre ces deux états. Des nanoparticules de diamètres différents seront comparées afin d'évaluer l'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés magnétiques. Pour cela, nous allons étudier les cycles d'aimantation à différentes températures, ainsi que l'aimantation en fonction de la température sous un champ statique et sous un champ alternatif. Dans un premier temps, l'influence des interactions dipolaires sera détaillée pour des nanoparticules de 9 nm dispersées et en poudre. Cette étude sera ensuite étendue en comparant les nanoparticules 9 nm à celles de 5, 12 et 16 nm (notées NP5, NP9, NP12 et NP16, voir figure 46, page 70).

### 2.3.1. Préparation des échantillons

Afin d'évaluer l'effet des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques, les nanoparticules sous forme de poudre ont été comparées aux mêmes nanoparticules dispersées dans une matrice polymère. Dans la poudre, les particules sont proches les unes des autres, et les interactions dipolaires doivent modifier leur comportement individuel. A l'inverse, les nanoparticules dispersées dans une matrice polymère sont assez éloignées pour diminuer fortement l'intensité des interactions dipolaires, et pour essayer d'accéder ainsi à leurs propriétés individuelles.

#### 2.3.1.1. Préparation des échantillons dispersés

L'intensité des interactions dipolaires est inversement proportionnelle au cube de la distance entre les nanoparticules, et ces interactions deviennent négligeables en dessous d'une certaine concentration de nanoparticules dans la dispersion. Cependant, l'aimantation est proportionnelle au volume des particules et il faut une quantité de nanoparticules suffisante pour avoir une aimantation mesurable, notamment pour les mesures sous un champ alternatif (SQUID AC) où le champ appliqué est très faible. Cette contrainte impose une concentration minimale de nanoparticules dans le polymère pour avoir des mesures avec une bonne résolution. Par exemple, pour des nanoparticules de 12 nm, une dispersion à  $1 \text{ mg/cm}^3$  correspond à une densité en volume de nanoparticules de 0,02%, soit une distance moyenne entre les nanoparticules supérieure à 200 nm en supposant une distribution spatiale homogène. Cette concentration de  $1 \text{ mg/cm}^3$  de polymère est choisie car elle permet d'avoir une quantité suffisante de nanoparticules pour avoir une aimantation mesurable, tout en conservant une distance entre les nanoparticules qui permette de négliger les interactions dipolaires.

#### 2.3.1.1.1. Echantillon NP12

L'échantillon NP12 a été dispersé dans de l'éicosane ( $C_{20}H_{44}$ ) à une concentration de 1 mg/ml. L'éicosane est un alcane qui est solide à température ambiante avec une température de fusion de 35°C. On chauffe 1 ml de solvant à environ 45°C, et 200 µl de la suspension de nanoparticules à 5 mg/ml dans le chloroforme sont ajoutés. Le mélange est maintenu à 45°C sous ultrasons pour évaporer le chloroforme et assurer la meilleure dispersion possible des nanoparticules. Environ 40 mg du mélange sont ensuite déposés directement dans la gélule qui sert de porte échantillon du SQUID et laissés à température ambiante jusqu'à solidification.

L'éicosane a été choisi car les nanoparticules recouvertes de molécules oléates doivent en théorie bien se disperser dans ce solvant apolaire. Cependant, les premiers résultats ont montré que la dispersion n'était pas efficace et que les particules étaient au moins en partie agrégées. En effet, les lavages intensifs peuvent désorber une part importante des molécules d'oléates adsorbées à la surface des nanoparticules (voir §2.2.3.2, pages 86). La surface partiellement recouverte des nanoparticules devient partiellement polaire, et l'éicosane est alors trop apolaire pour assurer une bonne dispersion. L'instabilité du système conduit à l'agrégation des nanoparticules. Nous avons en conséquence effectué les dispersions suivantes dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est un polymère solide à température ambiante et qui est moins apolaire que l'éicosane du fait de la présence de groupements C=O. Cependant, les mêmes difficultés de dispersion dans le PMMA ont été observées pour cet échantillon, alors qu'avec les autres échantillons, de meilleurs résultats ont été obtenus. Nous ne présenterons donc que les caractérisations de NP12 dans l'éicosane.

#### 2.3.1.1.2. Echantillons NP5, NP9 et NP16

840 mg (soit 1 cm<sup>3</sup>) de PMMA (sous forme de granulés) sont dissous dans environ 10 ml de chloroforme et agités pendant au moins 12 h pour assurer une bonne dissolution. 200 µl de la suspension de nanoparticules dans le chloroforme à environ 5 mg/ml sont ajoutés (soit environ 1 mg de nanoparticules). Le mélange est agité pendant 30 min et passé 5 minutes aux ultrasons pour assurer la meilleure dispersion possible des nanoparticules dans la solution de PMMA. La solution est ensuite laissée à température ambiante pendant plusieurs jours pour permettre au chloroforme de s'évaporer lentement, puis le mélange NP/PMMA obtenu est placé sous vide à température ambiante pendant une nuit pour éliminer totalement le chloroforme. La quantité exacte de nanoparticules dispersées est déterminée par dosage du fer dans le polymère par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma) après calcination. Le mélange NP/PMMA est coupé en petits morceaux de quelques mm<sup>3</sup> et on introduit une quantité d'environ 100 mg dans la gélule qui sert de porte échantillon du SQUID.

La figure 61 présente des images MET de coupes réalisées par ultramicrotomie dans le PMMA contenant les nanoparticules NP5, NP9 et NP16. Les nanoparticules sont difficilement discernables dans la coupe du PMMA contenant l'échantillon NP5. Pour les échantillons NP9 et NP16, une grande partie des nanoparticules est bien dispersée, avec une distance interparticule supérieure à 100 nm. En revanche, une fraction des nanoparticules demeure agrégée. D'après les images MET réalisées sur NP9 et NP16, la fraction agrégée est estimée à environ 20-30% de l'échantillon.

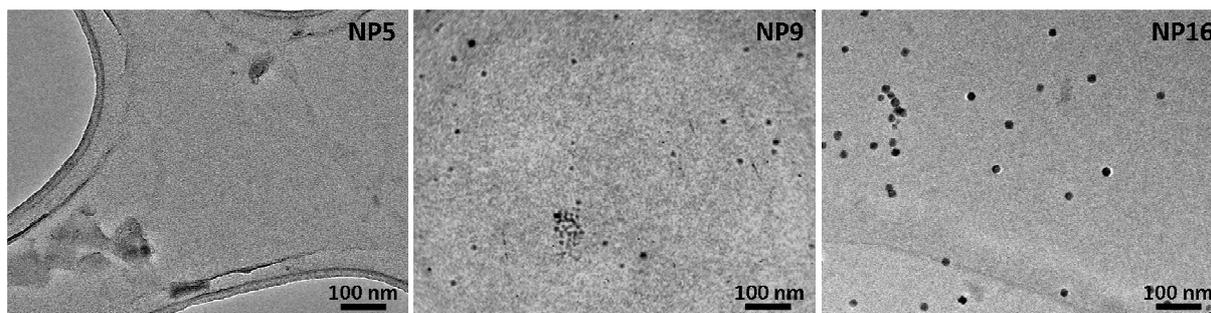


Figure 61: Images MET de coupes des échantillons NP5, NP9 et NP16 dispersés dans du PMMA réalisées par ultramicrotomie.

### **2.3.1.2. Préparation des échantillons sous forme de poudre**

Les nanoparticules sont directement déposées dans la gélule du SQUID en déposant des gouttes de suspension dans le chloroforme et en laissant le solvant s'évaporer à température ambiante. Pour certains échantillons, la suspension a été évaporée à part et on introduit directement la poudre à l'aide d'une spatule dans la gélule. La quantité de poudre varie entre 1 et 5 mg. On dépose ensuite sur la poudre un peu d'eicosane qui est chauffé pour le liquéfier, puis refroidit à température ambiante. L'ajout d'eicosane permet d'éviter que les nanoparticules ne bougent lorsqu'on applique le champ magnétique.

## **2.3.2. Mesures magnétiques effectuées**

### **2.3.2.1. Cycles d'aimantation**

Une première caractérisation consiste à étudier l'aimantation de chaque échantillon en fonction du champ magnétique appliqué. Les cycles d'aimantation sont effectués à différentes températures après avoir refroidi l'échantillon sans champ magnétique appliqué et en faisant varier le champ entre +5 T et -5 T, puis entre -5 T et +5 T. Pour les cycles au dessus de la température de blocage, comme il n'y a pas d'ouverture de cycle, un demi cycle est effectué entre +5 T et -5 T. Les résultats sont corrigés des différentes contributions diamagnétiques (porte échantillon et polymère) en retranchant à la courbe  $M(H)$  la pente de la partie linéaire mesurée entre 3 et 5 T. Pour la poudre, l'aimantation à saturation est déterminée d'après la masse d'échantillon pesée, en retranchant la masse d'acide oléique et de solvant résiduel calculée à partir de l'ATG (voir §2.2.3.2, page 86). Pour les échantillons dispersés, l'aimantation à saturation est calculée à partir de la concentration en fer déterminée par dosage. L'échantillon NP9 a été étudié en détail en enregistrant les cycles à 5, 10, 20, 50 et 300 K. Entre chaque cycle, l'échantillon est chauffé au dessus de sa température de blocage afin de s'assurer qu'il est bien désaimanté avant d'effectuer le cycle suivant. Pour les échantillons NP5, NP12 et NP16, nous avons enregistré les cycles à 5 K et 300 K, qui sont les températures habituellement utilisées dans la littérature pour caractériser l'aimantation des particules.

### **2.3.2.2. Aimantation en fonction de la température**

Une deuxième caractérisation consiste à enregistrer la variation de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique statique. Dans un premier temps, l'aimantation est enregistrée entre 5 K et 300 K sous un champ magnétique de 75 Oe après avoir diminué la température de l'ambiante à 5 K sans appliquer de champ magnétique. Cette mesure se traduit par une courbe nommée ZFC (*Zero Field Cooled*). L'échantillon est ensuite refroidi de 300 K à 5 K en maintenant le champ de 75 Oe, et on enregistre l'aimantation entre 5 K et 300 K, toujours sous un champ magnétique de 75 Oe. Cette mesure se traduit par une courbe nommée FC (*Field Cooled*).

### **2.3.2.3. Aimantation sous un champ magnétique alternatif**

La variation de l'aimantation en fonction de la température peut également être mesurée sous un champ magnétique alternatif de fréquence variable. La partie réelle et la partie imaginaire de l'aimantation à différentes fréquences sont mesurées, ce qui permet d'accéder aux caractéristiques de la dynamique d'aimantation de l'échantillon. Un cycle de désaimantation au dessus de la température de blocage est préalablement appliqué à l'échantillon pour s'assurer que son aimantation soit nulle et pour s'affranchir d'éventuels champs résiduels. L'échantillon est ensuite refroidi sans champ appliqué, et on mesure l'aimantation lors de la montée en température en appliquant un champ alternatif à des fréquences comprises entre 0,3 Hz et 1 kHz. Le champ appliqué est de 3,5 Oe, ce qui est la valeur maximale utilisable avec le SQUID à notre disposition.

## **2.3.3. Nanoparticules de 9 nm**

### **2.3.3.1. Cycles d'aimantation**

Les cycles d'aimantation des nanoparticules NP9 dispersées dans le PMMA et sous forme de poudre sont présentés dans la figure 62. L'aimantation est normalisée par rapport à l'aimantation à saturation afin de pouvoir comparer facilement les cycles effectués sur les nanoparticules dispersées et sous forme de poudre à différentes températures.

Les courbes d'aimantation mesurées pour les NP9 à l'état de poudre (figure 62b) et dispersées dans le PMMA (figure 62a) ne montrent pas d'ouverture de cycle à température ambiante. Les nanoparticules NP9 sont donc superparamagnétiques à température ambiante. A basse température, la courbe présente un cycle d'hystérèse ouvert, avec le champ coercitif et le rapport  $M_r/M_s$  qui augmentent quand on diminue la température. Les aimantations à saturation seront présentées et commentées par la suite (voir §2.3.4.1, page 102).

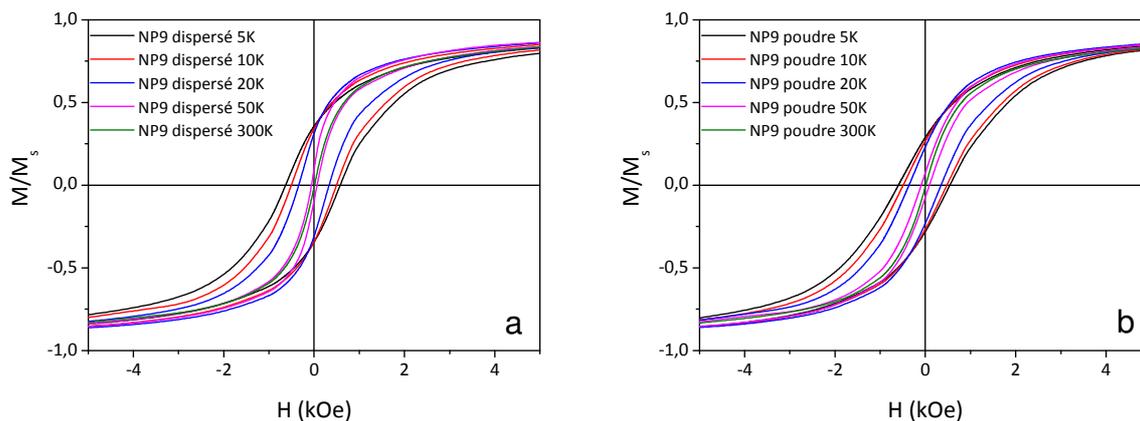


Figure 62 : aimantation des nanoparticules NP9 a) dispersées dans le PMMA et b) sous forme de poudre en fonction du champ magnétique appliqué à 5, 10, 20, 50 et 300 K.

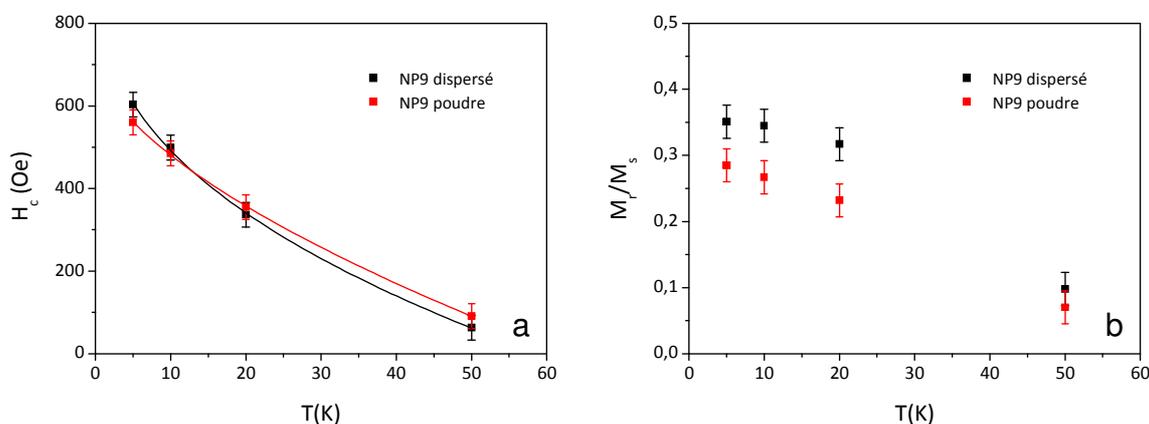


Figure 63 : (a) champ coercitif, avec le résultat de l'ajustement, et (b) rapport  $M_r/M_s$  des particules NP9 dispersées (en noir) et en poudre (en rouge) en fonction de la température.

La figure 63 représente l'évolution du champ coercitif et du rapport  $M_r/M_s$  de l'échantillon NP9 dispersé et sous forme de poudre en fonction de la température. Le champ coercitif (figure 63a) et le rapport  $M_r/M_s$  (figure 63b) diminuent en augmentant la température jusqu'à atteindre une valeur nulle à la température de blocage, conformément au comportement classique de nanoparticules superparamagnétiques. Les champs coercitifs des particules dispersées et en poudre sont très proches, par contre, le rapport  $M_r/M_s$  de la dispersion est légèrement supérieur à celui de la poudre.

Un ensemble de nanoparticules superparamagnétiques avec des axes d'anisotropie uniaxiale orientés aléatoirement présente en théorie un rapport  $M_r/M_s$  égal à 0,5 à basse température.<sup>93</sup> Le rapport observé ici est inférieur à 0,5 tant pour la poudre que pour la dispersion. Le rapport  $M_r/M_s$  de la poudre suit la même tendance que celui de la dispersion. Les valeurs du rapport  $M_r/M_s$  de la poudre sont cependant inférieures à celles de la dispersion, ce qui montre que les interactions dipolaires, plus importantes dans la poudre que dans la dispersion, ont un effet démagnétisant sur l'aimantation.<sup>93</sup>

Le champ coercitif est lié au champ d'anisotropie des nanoparticules, lui-même lié à la constante d'anisotropie du matériau. La variation du champ coercitif en fonction de la température peut être ajustée avec l'équation 28 afin de déduire le champ d'anisotropie et d'accéder à la constante d'anisotropie.<sup>133</sup>

$$H_c = 0.48H_K \left[ 1 - \left( \frac{\ln(\tau_{mes}/\tau_0)k_B T}{KV} \right)^\alpha \right] = 0.48H_K \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_b} \right)^\alpha \right] \quad \text{Équation 28}$$

avec  $H_K$  le champ d'anisotropie ( $H_K = 2K/M_s$ ),  $K$  la constante d'anisotropie,  $V$  le volume de la nanoparticule,  $M_s$  l'aimantation à saturation et  $T_b$  la température de blocage. L'ajustement conduit à un exposant  $\alpha = 0,41 \pm 0,23$  pour la dispersion et  $\alpha = 0,61 \pm 0,28$  pour la poudre. Ces valeurs sont similaires aux incertitudes près, et elles sont en accord avec la valeur prédite, c'est à dire  $\alpha = 1/2$  quand l'orientation des axes de facile aimantation est aléatoire.<sup>366</sup>

Le champ d'anisotropie  $H_K$  déduit de l'ajustement est égal à  $1980 \pm 650$  Oe pour la dispersion et  $1492 \pm 320$  Oe pour la poudre. La valeur de l'aimantation à saturation de la poudre et de la dispersion calculée à partir des cycles d'aimantation est de l'ordre de 50 emu/g, soit 260 emu/cm<sup>3</sup> (voir tableau 13, page 102). En prenant cette valeur, des constantes d'anisotropie  $K = (2,6 \pm 1,1) \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> pour les nanoparticules dispersées dans le PMMA et  $K = (1,9 \pm 0,6) \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> pour les nanoparticules sous forme de poudre sont obtenues. Ces valeurs sont légèrement supérieures à la constante d'anisotropie de la magnétite à l'état massif ( $1,1 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>) et du même ordre de grandeur que celle de la maghémite à l'état massif ( $2,5 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>).

Une augmentation de la constante d'anisotropie effective par rapport à la constante d'anisotropie du matériau massif est souvent observée dans les nanoparticules superparamagnétiques, surtout celles de petite taille. En effet, lorsque le diamètre diminue, le rapport surface/volume augmente, et la contribution des effets de surface ne peut plus être négligée en dessous d'une certaine taille. En particulier, l'anisotropie de surface d'une nanoparticule devient non négligeable, et la constante d'anisotropie effective (c'est-à-dire la somme de toutes les constantes d'anisotropies) devient supérieure à la constante d'anisotropie magnétocristalline du matériau massif.<sup>81, 88, 108</sup> Cependant, cette différence est assez limitée dans notre cas.

La mesure des cycles d'aimantation en fonction de la température nous a permis de constater que les champs coercitifs de la poudre et de la dispersion sont proches, alors que le rapport  $M_r/M_s$  est légèrement supérieur pour l'échantillon dispersé par rapport à la poudre. Le rapport  $M_r/M_s$  est dans les deux cas inférieur à 0,5, même à basse température. La constante d'anisotropie déterminée d'après la variation du champ coercitif en fonction de la température est légèrement supérieure à la constante d'anisotropie magnétocristalline du matériau massif, ce qui s'explique par la contribution de l'anisotropie de surface à l'anisotropie effective de la particule. Pour cet échantillon, les interactions dipolaires, qui sont sensées être plus fortes dans la poudre que dans la dispersion, influent plus sur le rapport  $M_r/M_s$  que sur le champ coercitif.

### 2.3.3.2. Aimantation en fonction de la température

L'aimantation a été mesurée en fonction de la température en appliquant un champ statique (mesures en SQUID DC) ou alternatif (mesures en SQUID AC).

La susceptibilité magnétique  $\chi$ , définie comme la pente de l'aimantation en fonction du champ magnétique, se décompose en une partie réelle  $\chi'$  et une partie imaginaire  $\chi''$  (équation 29).

$$\chi = \frac{dM}{dH} = \chi' - i\chi'' \quad \text{Équation 29}$$

$\chi'$  représente la part de la susceptibilité qui est en phase avec le champ magnétique appliqué et  $\chi''$  la partie en quadrature avec le champ appliqué.  $\chi''(T)$  présente un maximum à la température de blocage des nanoparticules, la position de ce maximum étant dépendante de la fréquence appliquée.  $\chi'(T)$  présente également un maximum à une certaine température dépendante de la fréquence du champ magnétique appliqué. La température du pic de  $\chi''(T)$ , c'est-à-dire la température de blocage, correspond au point d'inflexion de la courbe  $\chi'(T)$ . La susceptibilité sous un champ statique (courbe ZFC) peut être assimilée à la mesure de  $\chi'$  dans la limite d'une fréquence infiniment faible, avec  $\chi'' = 0$ .<sup>95</sup>

Nous allons dans un premier temps analyser le comportement de l'aimantation de l'échantillon NP9 en poudre et en dispersion en fonction de la température sous un champ statique (courbe ZFC/FC), puis sous un champ alternatif de fréquence variable.

#### 2.3.3.2.1. Aimantation sous un champ statique : courbes ZFC/FC

L'aimantation des nanoparticules en fonction de la température et sous un champ statique de 75 Oe pour des particules dispersées et sous forme de poudre est présentée dans la figure 64. Les courbes sont représentées avec l'aimantation normalisée par rapport à l'aimantation maximale de la courbe ZFC.

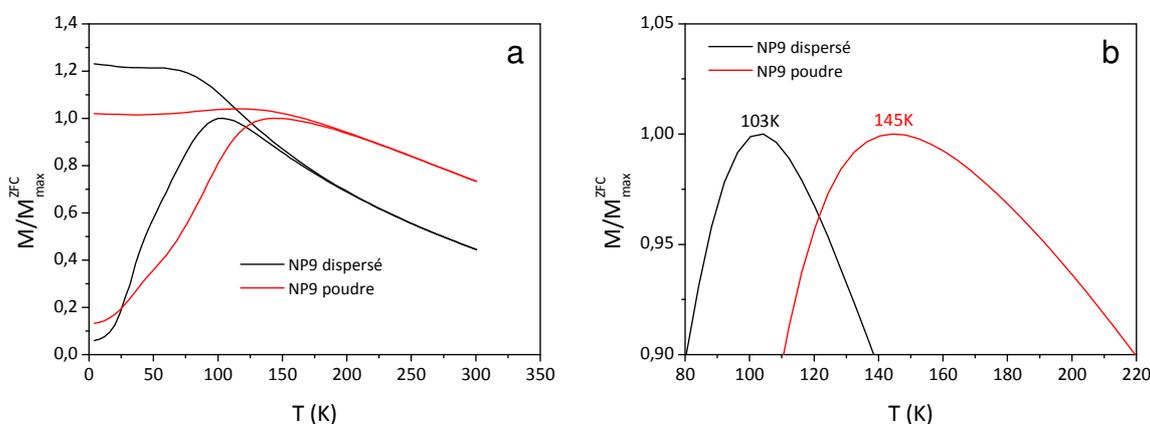
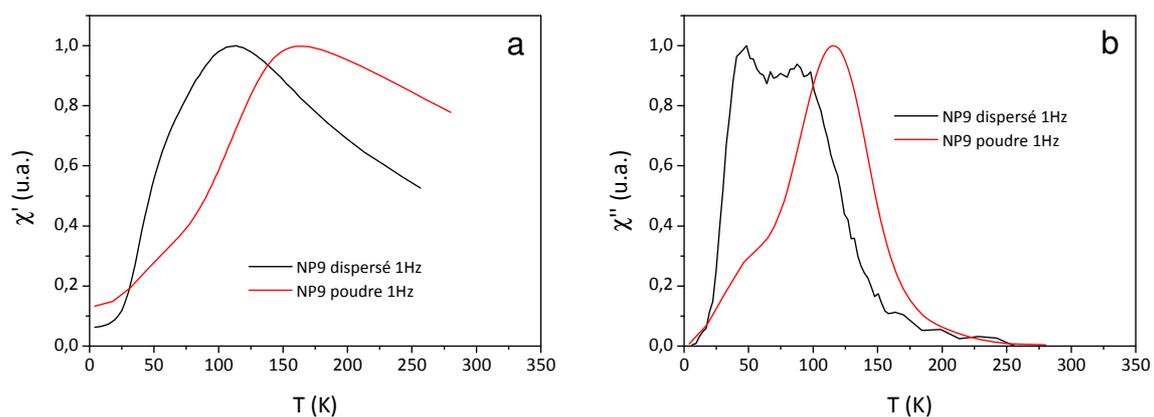


Figure 64 : (a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température pour les nanoparticules NP9 dispersées (en noir) et en poudre (en rouge). (b) détail des courbes ZFC autour de la température du maximum de l'aimantation.

Un décalage de la température du maximum de l'aimantation de la courbe ZFC vers les hautes températures de la dispersion (103 K) à la poudre (145 K) est observé. De plus, l'aimantation de la courbe FC sature à une aimantation plus basse pour la poudre par comparaison avec la dispersion. Ces deux effets sont généralement attribués à l'augmentation des interactions dipolaires.<sup>98, 111, 120</sup> Ces interactions introduisent en effet une barrière d'énergie supplémentaire pour le retournement de l'aimantation, ce qui se traduit par une augmentation de la température du maximum de la ZFC. La saturation de la FC à une valeur d'aimantation plus faible dans le cas de la poudre s'explique par un gel des moments en dessous de la température de blocage lorsque les interactions sont plus fortes, alors que les nanoparticules dispersées restent libres de s'aligner avec le champ magnétique.<sup>98</sup>

### 2.3.3.2.2. Aimantation sous un champ alternatif : courbes AC

Les parties réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité des nanoparticules en fonction de la température et sous un champ alternatif de 3,5 Oe à 1 Hz pour des particules dispersées dans une matrice de PMMA et sous forme de poudre sont présentées dans la figure 65.



**Figure 65 : a) partie réelle  $\chi'$  et b) partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité en fonction de la température pour les nanoparticules NP9 dispersées (en noir) et en poudre (en rouge) mesurée sous un champ magnétique de 3,5 Oe appliqué à une fréquence de 1 Hz.**

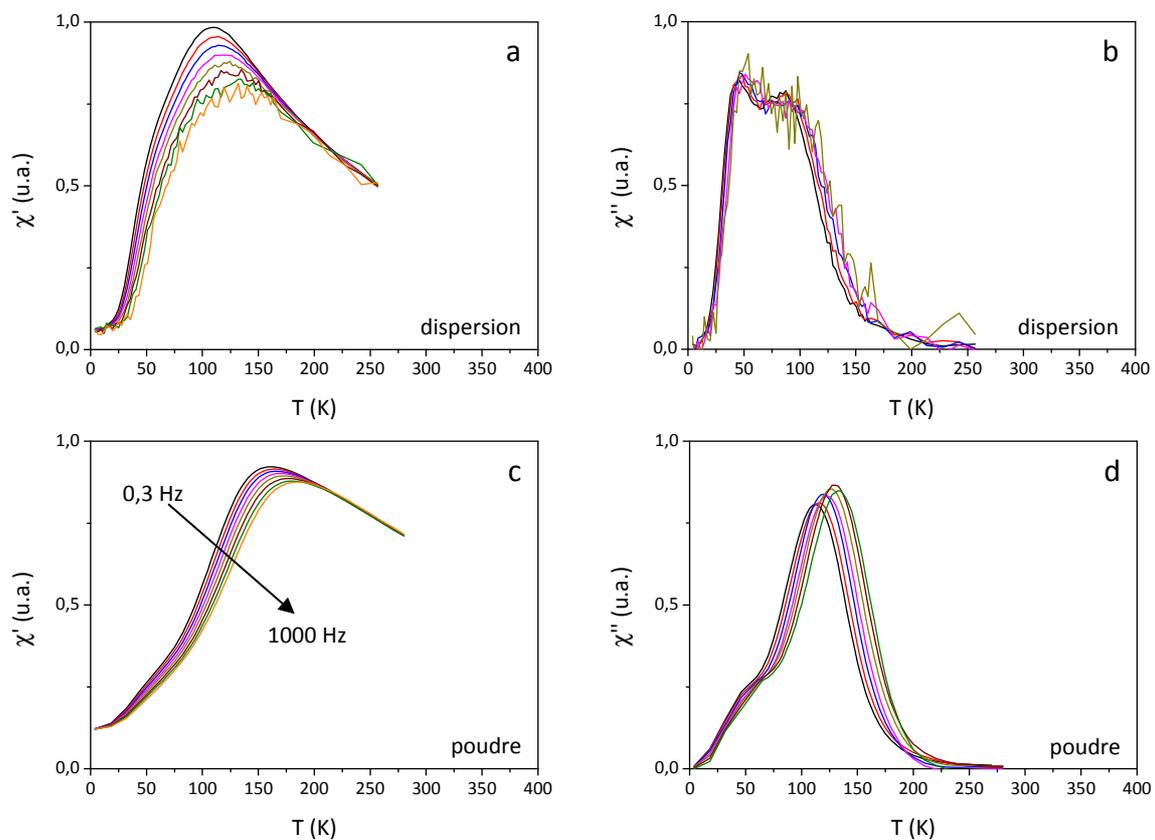
La figure 65a montre un décalage du maximum de  $\chi'$  vers les hautes températures entre la dispersion (112 K) et la poudre (164 K). Un épaulement vers 50 K est de plus observé pour l'échantillon dispersé. De même, le maximum de  $\chi''$ , qui représente la température de blocage des nanoparticules, présente un maximum à 115 K accompagné d'un épaulement vers 50 K pour la poudre. Deux pics distincts sont observés pour les nanoparticules dispersées dans le PMMA à 50 K et 86 K.

Dans le cas des nanoparticules dispersées, nous expliquons les doubles contributions à la susceptibilité par le fait que l'échantillon dit « dispersé » comporte en fait une partie des nanoparticules qui est agrégée, et une partie des nanoparticules qui est bien dispersée, comme l'ont montré les images MET des nanoparticules dans le PMMA (voir figure 61, page 90). Les nanoparticules agrégées interagissent par interactions dipolaires, ce qui a pour effet de décaler leur

température de blocage vers des valeurs plus élevées. Ainsi, le double pic de  $\chi''(T)$  peut se décomposer en une contribution à 50 K due aux particules dispersées et une contribution à 86 K due aux particules agrégées. De la même manière, la poudre est recouverte d'une fine couche d'eicosane lors de la préparation de l'échantillon. Cet eicosane est fondu et refroidit rapidement afin de figer les nanoparticules dans la gélule. Il est possible lors de la courte période où l'eicosane est fondu qu'une faible proportion de nanoparticules passe en suspension dans le solvant et se retrouve dispersé, et ainsi que cette portion présente un comportement de type « dispersé », ce qui expliquerait la présence de l'épaulement à 50 K.

La partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi''$  présente son maximum au point d'inflexion de la partie réelle  $\chi'$  comme attendu. Le décalage de la température du maximum de  $\chi'$  et de  $\chi''$  dans la poudre par rapport à la dispersion est attribué à l'augmentation des interactions dipolaires en raison de la diminution des distances interparticules,<sup>98, 111, 120</sup> confirmant les résultats observés sur la ZFC/FC.

Afin d'étudier la dynamique d'aimantation des nanoparticules, des mesures d'aimantation ont été réalisées sous un champ alternatif de fréquence variable. Les aimantations des nanoparticules en fonction de la température et sous un champ alternatif de 3,5 Oe à des fréquences variables pour les particules dispersées dans une matrice de PMMA et en poudre sont présentées dans la figure 66.



**Figure 66 :** partie réelle (a, c) et partie imaginaire (b, d) de la susceptibilité en fonction de la température pour les nanoparticules NP9 dispersées (a, b) et en poudre (c, d) avec un champ magnétique de 3,5 Oe appliqué à des fréquences de 0,3 Hz à 1000 Hz.

La température correspondant au maximum des valeurs de  $\chi'$  et  $\chi''$  augmente lorsque la fréquence appliquée ( $f$ ) augmente. Le pic de  $\chi''(T)$  correspond à la température de blocage de l'échantillon à la fréquence testée.

Les courbes  $\chi''(T)$  de l'échantillon dispersé (figure 66b) sont ajustées avec une double gaussienne. On considère comme température de blocage des particules dispersées le centre de la gaussienne correspondant au pic autour de 50 K. La température de blocage des nanoparticules en poudre est déterminée par un ajustement gaussien autour du maximum de  $\chi''$ . Les incertitudes sur les températures sont celles générées par les ajustements. Les valeurs des maxima obtenus sont résumées dans le tableau 11.

**Tableau 11 : températures du maximum de la partie réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité en fonction de la fréquence du champ magnétique alternatif de 3,5 Oe appliqué pour l'échantillon NP9 dispersé et en poudre.**

f (Hz)	$\tau$ (s)	NP9 dispersé		NP9 poudre	
		$T_{\max}^{\chi'} (K)$	$T_{\max}^{\chi''} (K)$	$T_{\max}^{\chi'} (K)$	$T_{\max}^{\chi''} (K)$
0,3	$5,3 \times 10^{-1}$	110	$46,5 \pm 1$	160	$111,9 \pm 1$
1	$1,6 \times 10^{-1}$	112	$49,7 \pm 0,7$	164	$115,4 \pm 1$
3	$5,3 \times 10^{-2}$	115	$51,6 \pm 0,8$	166	$118,9 \pm 1$
10	$1,6 \times 10^{-2}$	118	$55 \pm 1$	170	$122,1 \pm 1$
30	$5,3 \times 10^{-3}$	123	$56 \pm 2$	173	$125,5 \pm 1$
100	$1,6 \times 10^{-3}$	130	$60 \pm 4$	177	$129,0 \pm 1$
300	$5,3 \times 10^{-4}$	133	$63 \pm 4$	180	$132,3 \pm 1$

Nous avons appliqué trois types d'ajustement différents pour les valeurs du pic de  $\chi''$  en fonction du temps de relaxation<sup>107, 298</sup> (voir §1.2.4.2, page 29) : la loi de Néel-Brown (équation 30) qui décrit la dynamique de retournement de l'aimantation dans des nanoparticules d'anisotropie uniaxiale sans interactions,<sup>84</sup> la loi de Vogel-Fulcher (équation 31) qui est une modification empirique de la loi de Néel-Brown avec un paramètre supplémentaire  $T_0$  qui permet de tenir compte d'interactions entre particules,<sup>367</sup> et une loi d'échelle utilisée classiquement pour décrire la relaxation de verres de spin (équation 32).<sup>102</sup>

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 30}$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B (T - T_0)}\right) \quad \text{Équation 31}$$

$$\tau = \tau^* \left(\frac{T_g}{T_b - T_g}\right)^{zV} \quad \text{Équation 32}$$

La figure 67 représente la température de blocage en fonction du temps de relaxation pour les particules dispersées et en poudre, avec les résultats de l'ajustement des données aux trois lois utilisées.

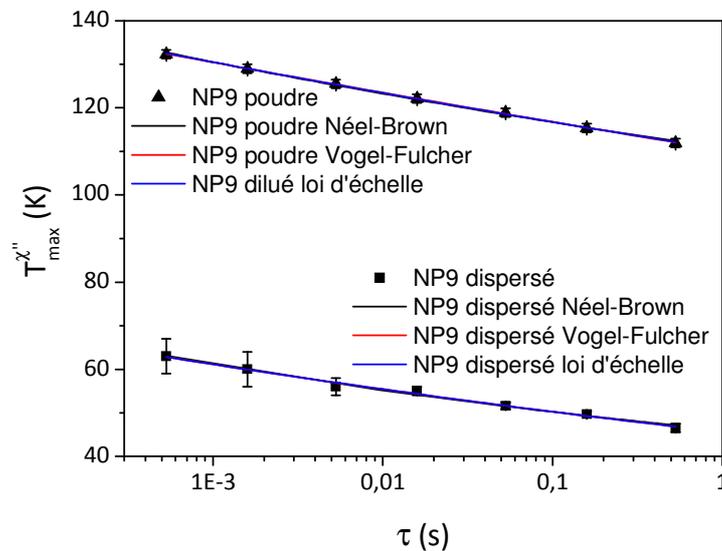


Figure 67 : température du maximum de la partie imaginaire de la susceptibilité en fonction du temps de relaxation, avec le résultat des ajustements avec les trois lois testées pour les particules NP9 dispersées et en poudre. Les trois courbes correspondant aux ajustements sont superposées à cette échelle.

On déduit des différents ajustements les paramètres suivants (tableau 12) :

**Tableau 12 : paramètres obtenus à partir des affinements de la température de blocage en fonction du temps de relaxation pour la loi de Néel-Brown, la loi de Vogel-Fulcher et la loi d'échelle.**

modèle	paramètre	NP9 dispersé	NP9 poudre
Néel Brown	$\tau_0$ (s)	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	$(1,05 \pm 0,05) \times 10^{-20}$
	$KV/k_B$ (K)	$1240 \pm 150$	$5080 \pm 283$
Vogel Fulcher	$\tau_0$ (s)	$(1,9 \pm 2) \times 10^{-12}$	$(1,05 \pm 1,1) \times 10^{-20}$
	$KV/k_B$ (K)	$1240 \pm 3230$	$5080 \pm 11800$
	$T_0$ (K)	$0 \pm 70$	$0 \pm 142$
loi d'échelle	$\tau^*$ (s)	$(4,3 \pm 0,7) \times 10^{44}$	$(3 \pm 2) \times 10^{43}$
	$T_g$ (K)	$0,55 \pm 0,23$	$7,8 \pm 0,35$
	$zv$	$23 \pm 2$	$39 \pm 0,5$

Pour chacun des échantillons, les paramètres obtenus sont identiques pour les lois de Néel-Brown et de Vogel-Fulcher, avec des incertitudes beaucoup plus élevées pour la deuxième loi (on introduit en effet un paramètre libre supplémentaire pour un nombre de points et une gamme de fréquences relativement faibles). L'introduction d'une température empirique représentative de l'interaction ne permet pas d'améliorer l'ajustement.

Concernant la dispersion, la valeur de  $\tau_0$  est légèrement inférieure à la valeur attendue ( $10^{-9}$ - $10^{-11}$  s), et on obtient une énergie d'anisotropie volumique  $KV/k_B$  de 1240 K. En prenant pour  $V$  la valeur calculée à partir du diamètre moyen mesuré en MET et en supposant des particules de forme parfaitement sphériques ( $V = \pi d^3/6$ ), on obtient :  $K = (4,6 \pm 2) \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ . Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur obtenue ( $K = (2,6 \pm 1,1) \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ ) à partir des cycles d'aimantation à différentes températures (voir Figure 63, page 92). De plus, elle est supérieure aux constantes d'anisotropie de la magnétite et de la maghémite massive (respectivement  $1,1 \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$  et  $2,5 \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ ), comme c'est généralement le cas pour des nanoparticules du fait de l'augmentation du rapport surface/volume qui rend l'anisotropie de surface non négligeable.

Les paramètres obtenus pour la poudre n'ont aucun sens physique ( $\tau_0$  est plusieurs ordres de grandeur en dessous de la valeur attendue), et les résultats ne sont donc pas convenablement décrits par les lois de Néel-Brown ou Vogel-Fulcher. La loi d'échelle conduit systématiquement à des valeurs de paramètres incohérentes par rapport à ce qui est attendu ( $\tau^* \approx 10^{-3}$ - $10^{-6}$  s,  $zv \approx 1$ -15).<sup>298</sup> La loi de Vogel-Fulcher et la loi d'échelle sont souvent utilisées dans la littérature pour expliquer le comportement d'ensembles de nanoparticules magnétiques en interactions dipolaires, mais ils ne peuvent expliquer convenablement nos résultats.

### 2.3.3.3. Discussion

D'après les courbes d'aimantation à différentes températures, les interactions dipolaires n'influencent pas beaucoup le champ coercitif, alors qu'elles entraînent une diminution du rapport

$M_r/M_s$ . La température du maximum de l'aimantation, qu'elle soit enregistrée en mode continu (ZFC) ou alternatif ( $\chi'$  et  $\chi''$ ), augmente avec l'intensité des interactions dipolaires.

L'aimantation d'une nanoparticule de 9 nm est d'environ  $10^4 \mu_B$ , et les particules sont séparées par une distance bord-à-bord d'environ 2 nm dans la poudre, ce qui fait une distance centre-à-centre de 11 nm. On peut donc calculer que l'énergie dipolaire associée ( $E_d \approx 2\mu^2/a^3$  avec  $a$  la distance interparticule et  $\mu$  l'aimantation par particule) est d'environ 100 K, ce qui est très inférieur à l'énergie d'anisotropie calculée ( $KV/k_B \approx 1240$  K). Nous sommes donc dans une situation où les interactions dipolaires ne sont pas dominantes, ce qui exclut un formalisme de type spin-glass, mais où le formalisme de nanoparticules indépendantes (Néel-Brown) ne peut être appliqué. Il est possible que la poudre présente uniquement certaines caractéristiques d'un verre de spin, mais des caractérisations plus poussées (telles que des mesures de vieillissement par exemple) seraient nécessaires afin d'éclaircir ce point.<sup>80, 94, 368, 369</sup> Il faut également noter que la loi de Vogel-Fulcher introduit un paramètre  $T_0$  empirique qui permet de tenir compte des interactions. Bien que cette approche soit souvent utilisée pour décrire des ensembles de nanoparticules en interaction,<sup>80, 94, 107, 298</sup> elle n'est basée sur aucun modèle analytique. Il n'est donc pas possible de connaître la valeur « théorique » de  $\tau_0$ , et il est difficile de juger de la validité des résultats obtenus avec cette loi dans la mesure où nous ne disposons pas de critère objectif.

Les interactions dipolaires ne représentent que 8% de l'énergie d'anisotropie (100 K par rapport à 1240 K), ce qui explique que l'influence sur les cycles d'aimantation soit modeste. A l'inverse, cette petite contribution est suffisante pour entraîner un décalage important de la température de blocage. La constante d'anisotropie est souvent déterminée à partir de la température de blocage (avec la relation  $KV = 25k_B T_b$ ), et la présence d'interactions, mêmes faibles, peut donc entraîner des erreurs assez importantes sur le calcul.

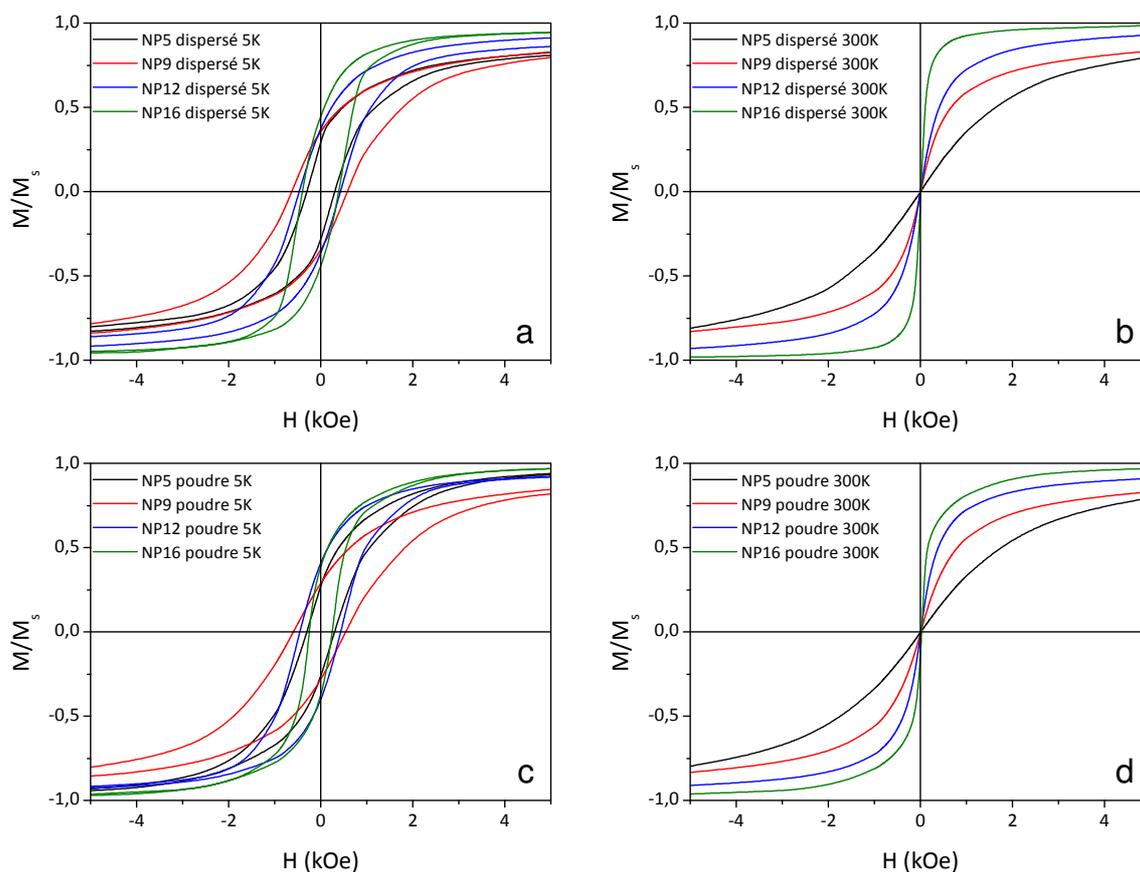
On constate cependant dans la littérature que les constantes d'anisotropies sont souvent calculées à partir des poudres, ce qui fait que l'énergie d'anisotropie mesurée ainsi est supérieure à l'énergie réelle des nanoparticules individuelles. De plus, la température de blocage est égale en toute rigueur à la température du maximum de  $\chi''(T)$ , alors que la température utilisée pour le calcul de l'énergie d'anisotropie est souvent celle du maximum de la ZFC, qui est supérieure au maximum du  $\chi''$ . Cette approximation conduit à majorer l'énergie d'anisotropie. Ces deux effets combinés font que les constantes d'anisotropies calculées sont surévaluées par rapport à la réalité, et que les différences par rapport à la constante du matériau massif sont en général entièrement imputées à des effets de surface alors qu'une partie importante peut être due à des effets d'interactions.

### **2.3.4. Influence de la taille des particules**

En comparant l'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température pour des nanoparticules sous forme de poudre et dispersées dans le PMMA, nous avons vu que les interactions dipolaires influencent les propriétés des nanoparticules de 9 nm. Nous allons maintenant comparer des nanoparticules de différentes tailles en poudre et en dispersion afin d'évaluer l'influence de la taille des particules sur l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué et de la température.

### 2.3.4.1. Influence sur les cycles d'aimantation

L'influence des interactions dipolaires sur les propriétés des nanoparticules de différentes tailles sera tout d'abord abordée *via* l'influence des interactions sur l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Pour cela, nous allons étudier les cycles d'aimantation à 5 K et 300 K des nanoparticules de différentes tailles en comparant le comportement des particules dispersées et en poudre (figure 68).



**Figure 68 :** courbes d'aimantation des nanoparticules de 5, 9, 12 et 16 nm dispersées (a, b) et en poudre (c, d) en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K (a, c) et 300 K (b, d).

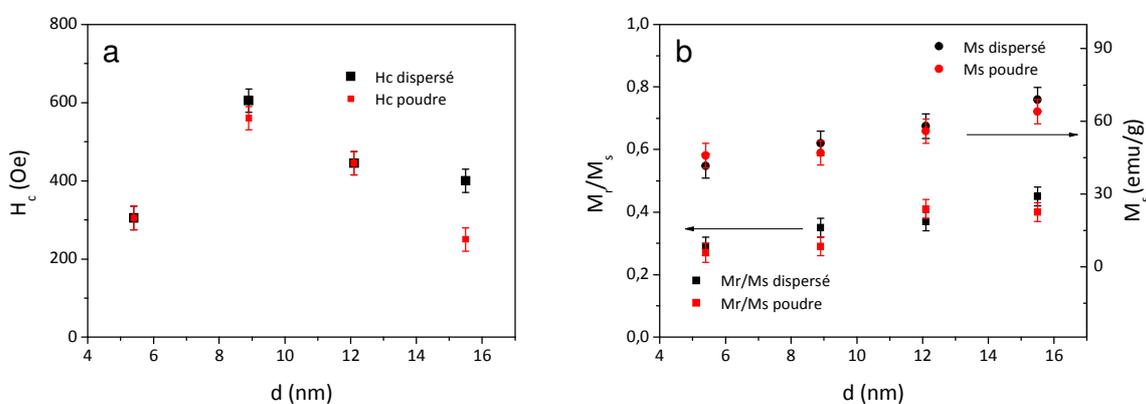
Les courbes d'aimantation à 300 K sont caractéristiques de nanoparticules superparamagnétiques au dessus de la température de blocage. Aucune courbe ne présente d'ouverture de cycle quelle que soit la taille des nanoparticules ( $H_c = 0$  Oe et  $M_r/M_s = 0$ ). L'aimantation approche de la saturation d'autant plus rapidement que la taille des nanoparticules augmente. A taille égale, les nanoparticules dispersées atteignent plus vite la saturation que les particules en poudre, en particulier pour les particules de 16 nm. Cet effet est relié aux interactions dipolaires, comme nous le verrons plus tard.

Les courbes d'aimantation à 5 K sont caractéristiques de nanoparticules magnétiques en dessous de la température de blocage, avec un champ coercitif et un rapport  $M_r/M_s$  non nul. Afin de comparer les cycles d'hystérèse, les valeurs du champ coercitif  $H_c$ , du rapport  $M_r/M_s$  et de

l'aimantation à saturation  $M_s$  sont reportées dans le tableau 13 et tracées dans la figure 69 en fonction du diamètre de la particule.

**Tableau 13 : champ coercitif  $H_c$ , rapport  $M_r/M_s$  et aimantation à saturation  $M_s$  à 5 K des échantillons NP5, NP9, N12 et NP16 dispersés et en poudre.**

	$H_c$ (Oe)		$M_r/M_s$		$M_s$ (emu/g)	
	dispersé	poudre	dispersé	poudre	dispersé	poudre
NP5	305 ± 30	305 ± 30	0,29 ± 0,05	0,27 ± 0,05	42 ± 5	46 ± 5
NP9	605 ± 30	560 ± 30	0,35 ± 0,05	0,29 ± 0,05	51 ± 5	47 ± 5
NP12	450 ± 30	445 ± 30	0,37 ± 0,05	0,41 ± 0,05	58 ± 5	56 ± 5
NP16	400 ± 30	250 ± 30	0,45 ± 0,05	0,39 ± 0,05	69 ± 5	64 ± 5



**Figure 69 : (a) champ coercitif et (b) rapport  $M_r/M_s$  et aimantation à saturation  $M_s$  à 5 K des nanoparticules dispersées (en noir) et en poudre (en rouge) en fonction du diamètre des particules.**

Il n'y a pas de grandes différences entre les nanoparticules dispersées et sous forme de poudre. Le champ coercitif  $H_c$  augmente avec la taille des particules puis diminue pour des tailles supérieures à 10 nm, conformément à ce qui a déjà été observé pour des particules similaires.<sup>59, 82, 370</sup> Afin d'expliquer ce résultat, l'analogie peut être faite avec ce qui se passe dans un matériau magnétique multi domaine. Les nanoparticules d'oxyde de fer sont monodomaines aux diamètres considérés, mais on peut supposer que le retournement de l'aimantation se fait de la même manière que dans un matériau composé de plusieurs domaines magnétiques en assimilant chaque nanoparticule à un domaine magnétique. Dans un matériau multidomaine, le retournement de l'aimantation se fait par déplacement des parois, et le champ coercitif est lié au champ de nucléation des domaines et au champ de propagation des parois. Le champ de propagation des parois passe par un maximum en fonction de la taille des grains lorsque cette taille est comparable à la largeur de parois, et le champ coercitif suit la même tendance lorsque le champ de propagation des parois est supérieur au champ de nucléation.

Le rapport  $M_r/M_s$  à 5 K augmente avec la taille des particules, sans toutefois atteindre la valeur théorique de  $M_r/M_s = 0,5$ .

L'aimantation à saturation augmente quand la taille augmente, conformément à ce qui est rapporté dans la littérature,<sup>53, 82, 371, 372</sup> et elle peut également être corrélée à la fraction de magnétite. En effet, l'aimantation à saturation de la magnétite étant supérieure à celle de la maghémite, l'aimantation à saturation de la nanoparticule croît quand la fraction de magnétite croît. Les aimantations à saturation sont néanmoins inférieures à celles de la magnétite et de la maghémite massives, ce qui s'explique par l'oxydation des échantillons, en particulier pour les plus petites tailles, et par les effets de surface prépondérants à cette échelle. NP9 et NP12, qui sont partiellement oxydés et qui présentent un *canting* de la couche oxydée, ont une aimantation à saturation conforme aux valeurs généralement obtenues.<sup>113, 371</sup> A l'inverse, l'aimantation à saturation de NP16 est inférieure à ce qui est attendu,<sup>53, 65, 69</sup> bien que la spectrométrie Mössbauer ait montré que le *canting* de spin était négligeable pour cet échantillon. Cela peut être dû aussi à une erreur sur la correction de masse due à la couverture organique calculée à partir des ATG.

Les champs coercitifs des échantillons dispersés et en poudre sont identiques aux incertitudes de mesure près pour les particules NP5, NP9 et NP12. A l'inverse, le champ coercitif des NP16 dispersées est supérieur à celui de la poudre. Le rapport  $M_r/M_s$  des échantillons NP5, NP9 et NP16 dispersés est légèrement supérieure à celui des poudres, alors que le rapport  $M_r/M_s$  de l'échantillon NP12 est légèrement inférieur à celui de la poudre. Ce dernier échantillon présente un comportement différent des autres échantillons, ce qui laisse supposer que les nanoparticules sont en fait très agrégées dans la dispersion et que les distances interparticules sont du même ordre de grandeur que celles dans la poudre. Si on ne considère que les échantillons NP5, NP9 et NP16, la fermeture du cycle d'aimantation (diminution de  $M_r/M_s$ ) avec l'augmentation des interactions dipolaires montre que ces dernières ont un effet démagnétisant, les interactions favorisant des fermetures de flux entre les particules voisines.<sup>93, 94, 127</sup>

L'interaction dipolaire entre deux nanoparticules dans une poudre est donnée par :

$$E_d = 2 \frac{\mu^2}{a^3}$$

Équation 33

avec  $\mu$  l'aimantation portée par une particule et  $a$  la distance entre les centres des particules. L'aimantation par particule  $\mu$  peut être calculée à partir de l'aimantation à saturation. La distance entre les centres des particules est calculée à partir du diamètre et en supposant que dans la poudre les nanoparticules sont toutes distantes de 2 nm à cause de la couche d'oléate en surface des nanoparticules. L'interaction dipolaire pour chaque taille de nanoparticule est ainsi déterminée (tableau 14) :

**Tableau 14 : interaction dipolaire entre deux nanoparticules évaluée à partir de l'aimantation à saturation des nanoparticules et de la distance interparticule dans la poudre.**

	$\mu$ ( $\mu_B$ )	a (nm)	$E_d/k_B$ (K)
NP5	$2,4 \times 10^3$	7,4	18
NP9	$1,1 \times 10^4$	10,9	110
NP12	$2,9 \times 10^4$	14,1	390
NP16	$7,4 \times 10^4$	17,5	980

L'interaction dipolaire calculée ici correspond à l'interaction entre deux nanoparticules et non pas entre l'ensemble des nanoparticules. Néanmoins, ces valeurs permettent d'effectuer des comparaisons entre les différentes tailles de nanoparticules. L'énergie dipolaire augmente fortement avec la taille des particules, passant de 18 K pour NP5 à 980 K pour NP16. Cette évolution explique que l'effet des interactions dipolaires soit surtout visible sur les plus grosses particules comme NP16. En effet, l'approche à la saturation à 300 K est beaucoup plus rapide dans l'échantillon dispersé que dans la poudre pour NP16, alors que cette différence est moins marquée pour les autres tailles. De même, le champ coercitif de NP16 dispersé est plus important que celui de NP16 en poudre, alors que les champs coercitifs des poudres et des dispersions de NP5, NP9 et NP12 sont quasiment équivalents entre eux.

En conclusion, l'interaction dipolaire a un effet démagnétisant sur l'aimantation, ce qui se manifeste par plusieurs effets :

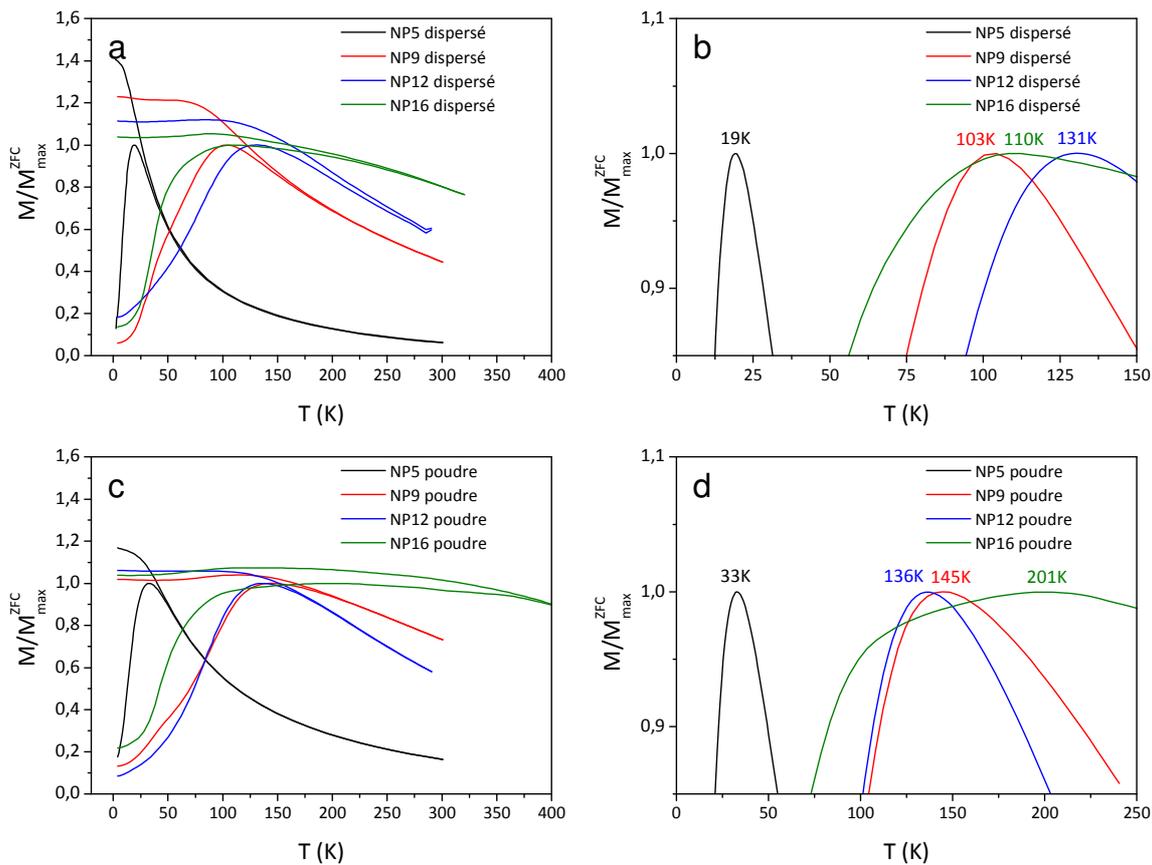
- en dessous de la température de blocage, le rapport  $M_r/M_s$  et le champ coercitif diminuent quand les interactions augmentent,
- au dessus de la température de blocage, l'approche à la saturation est plus lente quand les interactions augmentent.

L'interaction dipolaire étant plus importante pour les nanoparticules de plus grande taille, ces effets (notamment sur le champ coercitif) sont surtout visibles sur les nanoparticules de 16 nm.

#### **2.3.4.2. Influence sur l'aimantation en fonction de la température**

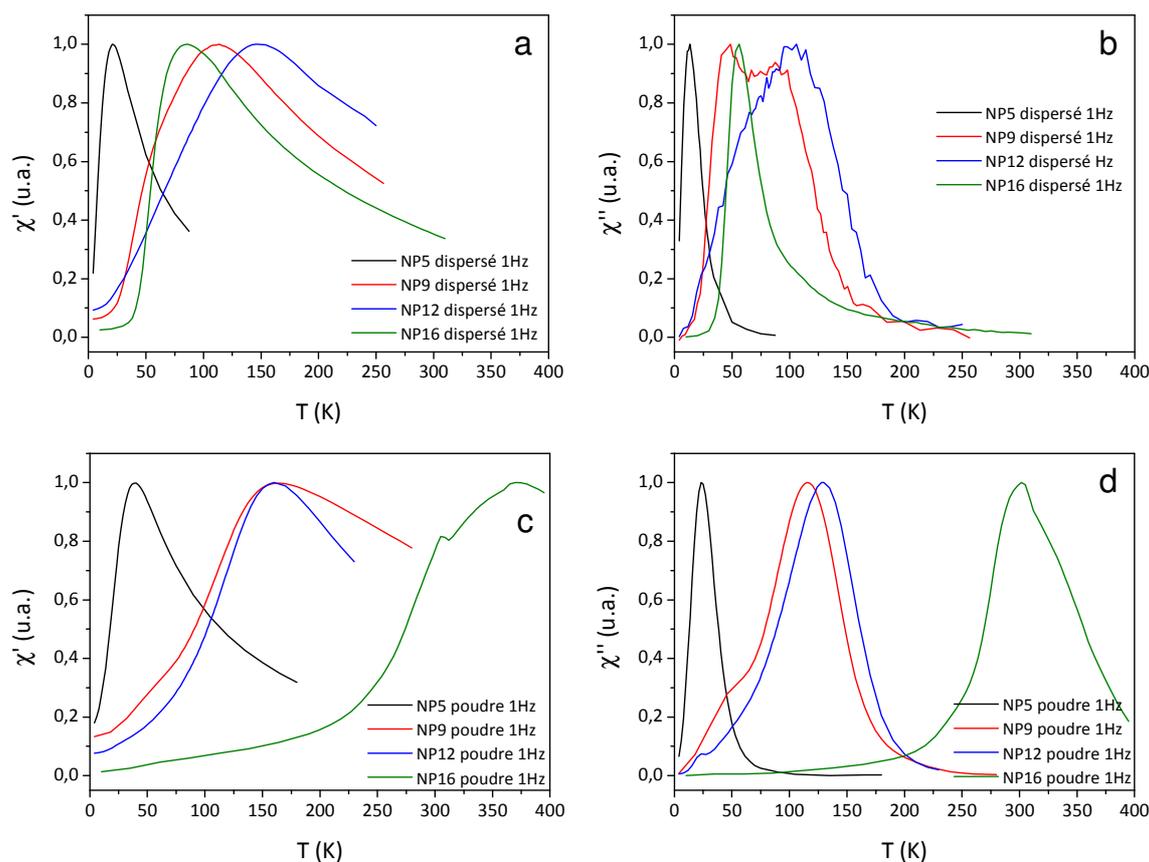
Nous allons étudier dans ce paragraphe l'influence des interactions dipolaires sur l'aimantation en fonction de la température des nanoparticules de différentes tailles dispersées dans le PMMA et sous forme de poudre. Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sous un champ statique (courbes ZFC/FC) et sous un champ alternatif.

La figure 70 présente les courbes ZFC/FC des nanoparticules dispersées et en poudre pour chaque taille.



**Figure 70 :** aimantation ZFC/FC en fonction de la température pour les nanoparticules de différentes tailles a) en dispersion et c) en poudre. Détail des courbes ZFC autour du maximum de l'aimantation pour les nanoparticules b) en dispersion et d) en poudre.

La figure 71 décrit l'évolution de la partie réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité en fonction de la température à 1 Hz pour les mêmes échantillons.



**Figure 71** : partie réelle (a, c) et partie imaginaire (b, d) de l'aimantation en fonction de la température pour les nanoparticules de différentes tailles dispersées (a, b) et en poudre (c, d) avec un champ magnétique de 3,5 Oe appliqué à une fréquence de 1 Hz.

Les températures des maxima de la ZFC ( $T_{\max}^{\text{ZFC}}$ ), de la partie réelle  $\chi'$  ( $T_{\max}^{\chi'}$ ) et imaginaire  $\chi''$  ( $T_{\max}^{\chi''}$ ) de la susceptibilité sont résumées dans le tableau 15.

**Tableau 15** : température du maximum de la ZFC  $T_{\max}^{\text{ZFC}}$ , de la partie réelle  $T_{\max}^{\chi'}$  et de la partie imaginaire  $T_{\max}^{\chi''}$  de la susceptibilité mesurée à 1 Hz pour les nanoparticules de différentes tailles en dispersion ou en poudre.

	$T_{\max}^{\text{ZFC}}$ (K)		$T_{\max}^{\chi'}$ (K)		$T_{\max}^{\chi''}$ (K)	
	dispersé	poudre	dispersé	poudre	dispersé	poudre
NP5	19	33	21	39	13	24
NP9	103	145	112 ( $\approx 50$ )	164	50 (86)	115 (50)
NP12	131	136	148	159	103	129
NP16	110	201	86	372	56	299

L'analyse de l'ensemble de ces résultats est compliquée par le fait que les échantillons dits « dispersés » sont en fait en partie agrégés : comme nous l'avons vu précédemment (voir §2.3.1.1, page 89), les échantillons dispersés dans le PMMA contiennent des particules parfaitement dispersées et d'autres qui sont agrégées. Bien que nous n'ayons pas d'images de l'échantillon NP12

en dispersion dans l'eicosane, il est très probable que les particules soient totalement agrégées dans la mesure où les cycles d'hystérèse sont similaires et la température de blocage ne varie que faiblement entre la poudre et la dispersion. Cependant, en faisant abstraction de ce dernier échantillon et en considérant uniquement le pic à basse température pour l'échantillon NP9, on constate que la température de blocage augmente bien lorsque la taille des nanoparticules augmente, que l'on soit à l'état de poudre ou en dispersion.

D'autre part, pour chaque taille de nanoparticule,  $T_{\max}^{ZFC}$ ,  $T_{\max}^{X'}$  et  $T_{\max}^{X''}$  augmentent fortement de l'échantillon dispersé à la poudre, conformément à ce qui est attendu avec l'augmentation des interactions dipolaires.<sup>98, 111, 120</sup> Les interactions dipolaires augmentent avec l'aimantation des nanoparticules, c'est-à-dire avec leur taille (voir tableau 14, page 104), et on s'attend donc à ce que le décalage de la température de blocage soit plus important pour les plus grosses nanoparticules.

Afin d'évaluer si le décalage de la température de blocage suit bien la tendance prédite, le rapport entre la température de blocage (c'est-à-dire  $T_{\max}^{X''}$ ) de la poudre et la température de blocage de la dispersion ont été calculé pour chaque taille de nanoparticule (tableau 16) :

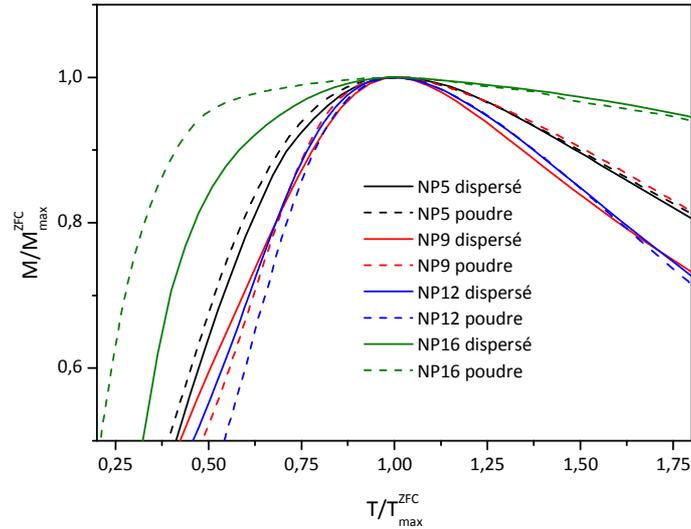
**Tableau 16 : rapport entre la température de blocage de l'échantillon sous forme de poudre ( $T_{\max}^{X''}$  poudre) et la température de blocage de l'échantillon dispersé ( $T_{\max}^{X''}$  dispersé) pour les particules NP5, NP9 et NP16.**

	$T_{\max}^{X''}$ poudre / $T_{\max}^{X''}$ dispersé
NP5	1,8
NP9	2,3
NP16	5,3

La tendance générale est bien à une augmentation du décalage de la température de blocage quand la taille augmente. La température de blocage des NP5 en poudre est ainsi 1,8 fois plus élevée que la température de blocage des NP5 en dispersion, alors que la température de blocage des NP16 en poudre est 5,3 fois plus élevée que la température de blocage des NP16 en dispersion, ce qui confirme bien que l'augmentation de la température de blocage est essentiellement due à une augmentation des interactions dipolaires.

La largeur des pics des courbes de l'aimantation en fonction de la température est représentative de la distribution d'énergie de retournement de l'aimantation liée à la distribution d'énergie dipolaire ou d'anisotropie. Cette distribution peut être due à une distribution de l'aimantation portée par la particule, c'est-à-dire à une distribution de taille différente, ou bien à une distribution des distances interparticules. Pour chaque taille, les mesures présentées en poudre et en dispersion sont faites sur le même lot de nanoparticules, une distribution de taille différente est donc à exclure. Les différences observées sont donc uniquement imputables à une différence de distribution de la distance interparticule.

Afin de pouvoir comparer les largeurs des pics, l'aimantation doit être tracée en fonction de la température normalisée par la température du maximum. La figure 72 représente l'aimantation en ZFC en fonction de la température normalisée par la température du maximum de l'aimantation.



**Figure 72 : courbes d'aimantation en ZFC en fonction de la température normalisée par la température du maximum de l'aimantation pour les nanoparticules de différentes tailles en dispersion (trait plein) ou en poudre (pointillé).**

La distribution des valeurs d'aimantation des échantillons NP5, NP9 et NP12 en dispersion et en poudre sont assez proches. A l'inverse, la ZFC des NP16 dispersées et en poudre sont très larges. De plus, la ZFC de l'échantillon NP16 à l'état de poudre est plus large qu'à l'état de dispersion. Une explication possible serait que la poudre présente une distribution d'interactions dipolaires plus large que la dispersion, certainement car les distances interparticules sont moins bien définies. Néanmoins la figure 70d suggère la présence de deux pics pour les NP16 avec un pic supplémentaire identifié vers 100-120 K. Ce dernier pic pourrait correspondre à la transition de Verwey de la magnétite, la proportion en magnétite de cet échantillon étant plus élevée que celle des autres échantillons. Aucun signal n'est observable sur les courbes AC. Des études sur des nanoparticules présentant plus de magnétite et donc un peu plus grosses permettraient de conclure de manière plus certaine.

Nous avons également mesuré  $\chi'$  et  $\chi''$  en fonction de la température pour différentes fréquences entre 0,3 et 1000 Hz (les données complètes sont en annexe). Nous avons appliqué les affinements présentés pour l'échantillon NP9 (voir §2.3.3.2.2, page 98) à la température de blocage en fonction du temps de relaxation (loi de Néel-Brown, loi de Vogel-Fulcher et loi d'échelle). De manière identique à l'échantillon NP9, la loi d'échelle conduit systématiquement à des résultats incohérents et ne permet donc pas d'expliquer le comportement des échantillons NP5, NP12 et NP16. Le tableau 17 résume les paramètres obtenus avec la loi de Néel-Brown et la loi de Vogel-Fulcher pour les échantillons NP5, NP9, NP12 et NP16 dispersés.

**Tableau 17 : paramètres obtenus à partir des affinements de la température de blocage en fonction du temps de relaxation pour la loi de Néel-Brown et la loi de Vogel-Fulcher pour les nanoparticules de différentes tailles en dispersion.**

modèle	paramètre	NP5 dispersé	NP9 dispersé	NP12 dispersé	NP16 dispersé
Néel Brown	$\tau_0$ (s)	$(8,4 \pm 0,5) \times 10^{-10}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	$(4,8 \pm 0,8) \times 10^{-27}$	$(2,84 \pm 0,05) \times 10^{-19}$
	$KV/k_B$ (K)	$246 \pm 16$	$1240 \pm 150$	$6000 \pm 1000$	$2020 \pm 340$
Vogel Fulcher	$\tau_0$ (s)	$(4,4 \pm 2,3) \times 10^{-9}$	$(1,9 \pm 2) \times 10^{-12}$	$(1,0 \pm 2,6) \times 10^{-10}$	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-13}$
	$KV/k_B$ (K)	$200 \pm 260$	$1240 \pm 3230$	$750 \pm 4350$	$1120 \pm 464$
	$T_0$ (K)	$1,4 \pm 8$	$0 \pm 70$	$67 \pm 107$	$15 \pm 9$

La loi de Vogel-Fulcher conduit aux mêmes résultats que la loi de Néel-Brown pour l'échantillon NP9, comme nous l'avons vu précédemment. Les valeurs de  $\tau_0$  obtenues par la loi de Néel-Brown sont proches des valeurs attendues ( $10^{-9}$ - $10^{-11}$  s) pour l'échantillon NP5. A l'inverse, les valeurs de  $\tau_0$  obtenues pour NP12 et NP16 sont très inférieures à ce qui est attendu. Le fait que la loi de Néel-Brown aboutisse à des résultats incohérents pour NP12 et NP16 montre que nous avons des interactions qui influencent les dynamiques de retournement de l'aimantation. Les nanoparticules de l'échantillon NP12 dispersé sont agrégées, et la loi de Néel-Brown ne peut donc pas s'appliquer. Une partie seulement des nanoparticules de l'échantillon NP16 dispersé sont agrégées, mais les interactions dipolaires dans cet échantillon sont fortes car l'aimantation par particule est importante, et cette fraction de nanoparticules agrégées suffit à perturber la dynamique d'aimantation.

Pour les échantillons NP5, NP12 et NP16, l'introduction du paramètre  $T_0$  permet d'obtenir des valeurs de  $\tau_0$  plus faibles. Cependant, la faible gamme de fréquence testée (entre 0,3 Hz et 300 Hz) et l'incertitude parfois importante sur les températures de blocage conduit à des incertitudes élevées. Il faut rappeler que nous ne disposons pas d'un critère fiable pour assurer que les valeurs de paramètres obtenus avec la loi de Vogel-Fulcher soient ceux des particules corrigées des effets des interactions (voir §2.3.3.2.2). Dans la mesure où la loi de Néel-Brown conduit pour NP12 et NP16 à des paramètres clairement incohérents, nous avons retenu pour le calcul de la constante d'anisotropie effective  $K_{eff}$  pour ces deux tailles la valeur de l'énergie d'anisotropie issue du modèle donnant un  $\tau_0$  le plus faible, c'est-à-dire la loi de Vogel-Fulcher. La loi de Vogel-Fulcher introduisant pour l'échantillon NP5 une légère correction dans l'énergie d'anisotropie par rapport à la loi de Néel-Brown, avec une valeur de  $T_0$  faible ( $T_0 = 1,4 \pm 8$  K), nous avons utilisé l'énergie d'anisotropie issue de la loi de Néel-Brown pour ces nanoparticules (tableau 18).

**Tableau 18 : constante d'anisotropie effective  $K_{eff}$  calculée d'après l'énergie d'anisotropie déduite des ajustements de la température de blocage et du volume des nanoparticules déduit du diamètre mesuré en MET.**

	NP5 dispersé	NP9 dispersé	NP12 dispersé	NP16 dispersé
KV/ $k_B$ retenu	246 ± 16	1240 ± 150	750 ± 4350	1120 ± 464
$d_{MET}$ (nm)	5,4 ± 0,8	8,9 ± 0,7	12,2 ± 1,0	15,5 ± 1,8
$K_{eff}$ ( $\times 10^5$ erg.cm <sup>-3</sup> )	4,1 ± 1,5	4,6 ± 2,0	1,1 ± 7,8	0,8 ± 0,6

Les incertitudes sur la constante d'anisotropie sont très élevées, et l'interprétation des valeurs obtenues est donc délicate. Cependant, on observe que la tendance est à une diminution de la constante d'anisotropie effective avec l'augmentation de la taille des nanoparticules pour tendre vers la valeur de la constante d'anisotropie magnétocristalline de la maghémite massive ( $2,5 \times 10^5$  erg.cm<sup>-3</sup>)<sup>108</sup> ou de la magnétite massive ( $1,1 \times 10^5$  erg.cm<sup>-3</sup>) pour les plus grandes tailles. L'augmentation de l'anisotropie quand la taille diminue est généralement attribuée à l'anisotropie de surface qui devient prédominante pour les nanoparticules de petite taille.<sup>81, 88, 108</sup>

Les températures de blocage des nanoparticules à l'état de poudre en fonction du temps de relaxation ont été ajustées avec les trois mêmes lois, mais les ajustements ont tous conduit à des valeurs de paramètres sans sens physique ( $\tau_0 \approx 10^{-15}$ - $10^{-30}$  s), y compris avec la loi de Vogel-Fulcher.

En conclusion, on observe que l'augmentation des interactions dipolaires entraîne un décalage du maximum de l'aimantation vers des températures plus élevées. Ce phénomène est observé sous un champ statique ( $T_{max}^{ZFC}$ ) et sous un champ alternatif ( $T_{max}^{X'}$  et  $T_{max}^{X''}$ ), en proportion d'autant plus importante que les interactions sont importantes. Même des interactions relativement faibles, comme dans le cas des nanoparticules de 5 nm suffisent à entraîner un décalage non négligeable de la température de blocage.

La sensibilité de la température de blocage aux interactions se manifeste également par le fait que la faible portion de nanoparticules agrégées dans les échantillons dispersés suffit à perturber la dynamique de retournement de l'aimantation, et le modèle de Néel-Brown ne peut plus être appliqué. La constante d'anisotropie déterminée à partir des ajustements de la température de blocage en fonction du temps de relaxation diminue quand la taille des particules augmente jusqu'à une valeur proche de la constante de la magnétite ou de la maghémite massive. Les interactions dans la poudre perturbent tellement la dynamique de retournement de l'aimantation que ni la loi de Vogel-Fulcher, ni la loi d'échelle ne peuvent expliquer convenablement les résultats obtenus.

### **2.3.4.3. Paramètre de Mydosh**

Nous avons vu que les mesures de  $\chi'(T)$  et de  $\chi''(T)$  en SQUID AC sont très perturbées par la présence d'interactions dans le système. Ces interactions sont importantes dans les échantillons en poudre et non négligeables dans les échantillons dispersés. Une manière d'évaluer l'importance des interactions est de calculer le paramètre de Mydosh  $\phi$ ,<sup>373</sup> c'est-à-dire le décalage de  $T_b$  par décade de fréquence, avec :

$$\phi = \frac{\Delta T_b}{T_b \Delta(\log f)}$$

Équation 34

La température de blocage d'un système sans interactions varie beaucoup avec la fréquence ( $\phi \approx 10^{-2}-1$ ), alors que la variation est faible pour un système où les interactions sont fortes ( $\phi \approx 10^{-4}-10^{-2}$ ).<sup>373, 374</sup> On obtient pour nos échantillons les résultats suivants (tableau 19) :

**Tableau 19 : décalage de la température de blocage par décade de fréquence (paramètre de Mydosh) pour les nanoparticules de différentes tailles en dispersion et en poudre.**

	NP5	NP9	NP12	NP16
dispersion	0,126	0,100	0,044	0,076
poudre	0,075	0,056	0,041	0,057

Les valeurs sont quasiment identiques entre la dispersion et la poudre pour l'échantillon NP12, ce qui confirme encore une fois l'agglomération des nanoparticules dans la dispersion. Pour les trois autres tailles de particules, nous avons bien les paramètres  $\phi$  qui sont plus grands pour la dispersion que pour la poudre. Cependant, la différence entre les deux préparations n'est pas très prononcée, et les valeurs pour la poudre suggèrent que les interactions ne sont pas très fortes.

### 2.3.5. Conclusion

Afin d'évaluer l'effet des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques des nanoparticules, nous avons mesuré les courbes d'aimantation à différentes températures, l'aimantation sous un champ statique en fonction de la température et l'aimantation sous un champ alternatif en fonction de la température. Ces mesures ont été effectuées pour quatre tailles de nanoparticules différentes en dispersion et en poudre. La préparation de dispersions dans lesquelles les nanoparticules sont réellement bien dispersées s'avère délicate, et bien que les nanoparticules agrégées soient minoritaires, les résultats des mesures sont perturbés par les agrégats.

Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué montrent que les interactions dipolaires ont un effet démagnétisant sur l'aimantation, ce qui se traduit par une approche à la saturation plus lente au dessus de la température de blocage et par une réduction du rapport  $M_r/M_s$  et champ coercitif en dessous de la température de blocage. Ces interactions ont également pour effet d'augmenter fortement la température de blocage des nanoparticules. L'effet des interactions étant d'autant plus important que la taille des particules est élevée, ces effets sont particulièrement visibles sur les nanoparticules de plus grand diamètre.

Les mesures de la susceptibilité en SQUID AC sont très sensibles à la présence d'interactions. La température de blocage est multipliée par cinq pour les nanoparticules de 16 nm à l'état de poudre en comparaison à l'état dispersé. Une fraction minoritaire de nanoparticules agrégées dans l'échantillon dispersé perturbe suffisamment la dynamique de retournement de l'aimantation pour que le modèle de Néel-Brown ne puisse plus s'appliquer.

Ces mesures soulignent l'importance de la prise en compte de ces interactions, qui sont régies par la distance interparticule. En effet, les effets des interactions sur les cycles d'aimantation et sur l'aimantation en fonction de la température sont souvent négligés, et cela peut conduire à des conclusions erronées. En particulier, l'influence des interactions sur la température de blocage est telle que la constante d'anisotropie qui en est déduite peut être fortement surévaluée si on ne veille pas à s'affranchir des effets de l'interaction.





**Chapitre 3 :**

**préparation et caractérisation**

**des films minces de nanoparticules**

**par la technique Langmuir-Blodgett**



## 3.1. Préparation des films minces de nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être assemblées sur des surfaces suivant différentes techniques. Parmi les techniques de dépôt sur les surfaces, la technique de Langmuir-Blodgett est une méthode simple et efficace permettant d'assembler les nanoparticules en films denses et homogènes sur de grandes surfaces.

Nous allons détailler les conditions optimales conduisant à des films de nanoparticules homogènes et denses, puis nous caractériserons les films obtenus en fonction la taille des nanoparticules.

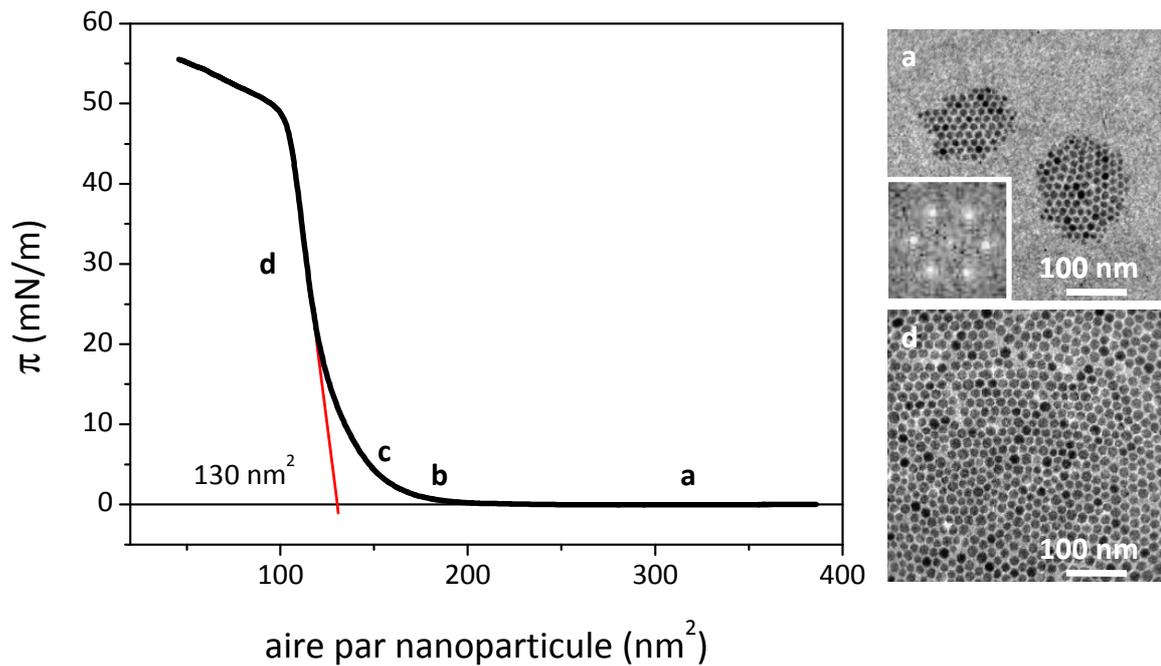
### 3.1.1. Méthode de préparation

200  $\mu\text{l}$  d'une suspension de nanoparticules à 5 mg/ml dans le chloroforme sont déposés sur la surface d'eau goutte à goutte, à raison d'une goutte toutes les 30 secondes. La pression de surface est mesurée en continu à l'aide d'une balance de Wilhelmy. Pendant le dépôt, la pression de surface augmente légèrement (jusqu'à environ  $\pi = 0,5 \text{ mN/m}$ ), puis revient à  $\pi = 0 \text{ mN/m}$  lors de l'évaporation du solvant. Après le dépôt de la suspension, le film est laissé pendant 5 minutes afin qu'il se stabilise et aussi que le solvant s'évapore totalement.

Le film est ensuite comprimé en rapprochant les deux barrières mobiles à une vitesse de 5 mm/min. La pression de surface  $\pi$  est enregistrée au fur et à mesure de la compression du film. La quantité exacte de nanoparticules déposées a été calculée à partir du volume de suspension déposé et des concentrations réelles déterminées par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma). La surface totale entre les deux barrières mobiles peut ainsi être ramenée à la surface moyenne occupée par une nanoparticule en divisant cette surface par le nombre de nanoparticules déposées. L'isotherme de compression donnant la pression de surface en fonction de l'aire par nanoparticule est ainsi tracée.

Le mécanisme de formation d'un film monocouche est détaillé en particulier pour la suspension de nanoparticules notées NP10 ( $d = 10,1 \pm 0,8 \text{ nm}$ ). La figure 73 représente l'isotherme de compression des NP10 qui présente différents paliers. Cette isotherme est caractéristique des isothermes obtenus avec les différentes tailles de nanoparticules. Dans un premier temps, la pression n'augmente pas quand les barrières se rapprochent, puis elle augmente rapidement pour enfin ralentir brutalement.

Ainsi, au début de la compression, la pression enregistrée est égale à  $\pi = 0 \text{ mN/m}$ , et elle ne varie pas pendant un certain temps. Pour un film moléculaire, cet état est décrit comme une « phase gaz », c'est-à-dire que les composants sont répartis de manière homogène sur la surface d'eau et sont suffisamment éloignés pour ne pas former un film continu d'une barrière à l'autre.



**Figure 73** : isotherme de compression des nanoparticules NP10 (pression de surface en fonction de l'aire par nanoparticule), et images MET de deux échantillons prélevés au début de la compression ( $\pi = 0$  mN/m) et à une pression de surface  $\pi = 30$  mN/m (avec la transformée de Fourier d'un îlot de nanoparticules).

Une technique utilisée pour suivre la formation du film lors de la compression est la Microscopie à l'Angle de Brewster (*Brewster Angle Microscopy, BAM*). Le BAM est une technique non invasive qui permet de visualiser la surface de la cuve pendant la compression, et donc de suivre *in situ* la formation du film. Une lumière polarisée linéairement a la propriété d'avoir une réflexion nulle sur une surface à un certain angle, appelé angle de Brewster, qui dépend de l'indice de réfraction du matériau sur lequel se réfléchit la lumière. Le BAM utilise cette propriété : les images sont prises à l'angle de Brewster de la cuve d'eau avant dépôt des nanoparticules, et les nanoparticules apparaissent donc en contraste clair sur l'eau qui apparaît en noir. Les images de BAM à différentes pressions présentées dans la figure 74 indiquent que dès le début de la compression (figure 74a), le film formé n'est pas homogène, mais des zones de contraste variable sont observées. La taille de ces zones varie de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

A ce stade, les nanoparticules ont été transférées de la surface de l'eau vers une grille de microscopie électronique en transmission en approchant la surface de cette dernière de la surface d'eau (technique de Langmuir-Schaeffer). La grille de MET ainsi prélevée présente des zones sans nanoparticules, correspondant aux contrastes noirs sur les images de BAM, et des zones où les nanoparticules sont présentes sous forme de petits îlots séparés les uns des autres, correspondant au contraste blanc sur les images de BAM (figure 73a). La transformée de Fourier (insert de l'image a, figure 73) d'un îlot présente six points disposés en hexagone, caractéristique de l'arrangement hexagonal des nanoparticules dans un îlot. Ainsi, dès le dépôt des nanoparticules à la surface de l'eau et après évaporation du solvant, les nanoparticules ne sont pas réparties aléatoirement à la surface

de l'eau mais s'assemblent en de petits ilots de quelques dizaines de nanoparticules. Ces ilots ne sont pas en contact les uns avec les autres, et la pression de surface est donc égale à zéro.

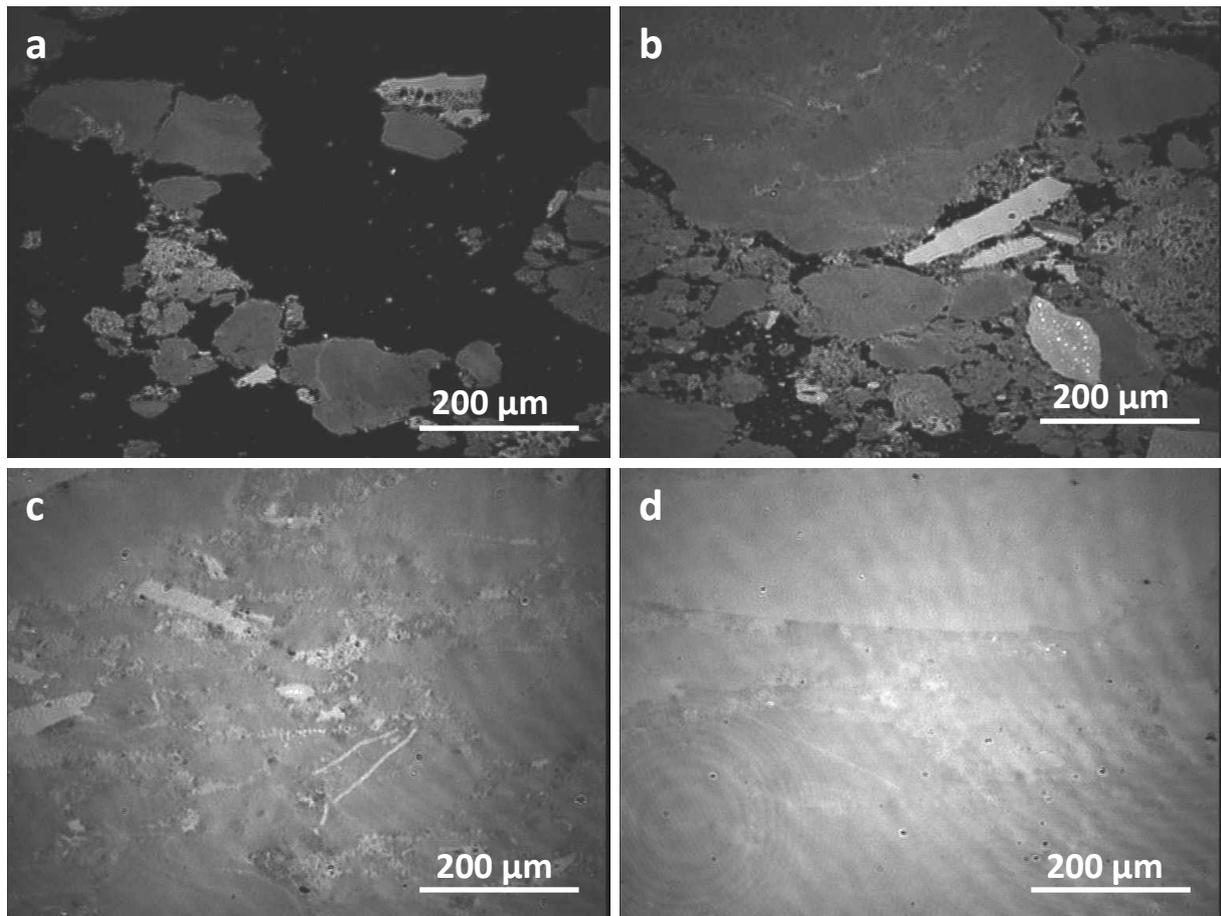


Figure 74 : images de microscopie à l'angle de Brewster (BAM) à différentes pressions : a) au début de la compression ( $\pi = 0$  mN/m), b)  $\pi = 0,1$  mN/m, c)  $\pi = 5$  mN/m et d)  $\pi = 30$  mN/m.

Lors de la poursuite de la compression du film, la pression de surface auparavant constante ( $\pi = 0$  mN/m) commence à augmenter à partir d'une certaine aire moyenne par nanoparticule. D'après les images de BAM, les zones claires dans lesquelles les nanoparticules sont présentes sont devenues majoritaires, et elles sont en contact les unes avec les autres (figure 74b). Ainsi, la compression a eu pour effet de réduire la proportion de zones où les nanoparticules ne sont pas présentes. Le contraste moyen des zones où les nanoparticules sont présentes est quasiment inchangé par rapport à l'image de BAM prise au début de la compression, ce qui indique que la densité moyenne de nanoparticules dans ces zones est constante.

En continuant la compression, la pression de surface augmente, avec une pente de plus en plus élevée (figure 74c, puis d). Les images de BAM présentent un contraste de plus en plus blanc et homogène, caractéristique de la formation d'un film dense et homogène de nanoparticules. La grille de MET prélevée à une pression de 30 mN/m présente un réseau dense de nanoparticules, avec une organisation hexagonale à courtes distances (image d, figure 73). La rupture de pente à partir d'une pression de 48 mN/m est due à la rupture du film suite à une pression trop élevée (phénomène de *collapse*).

Dans l'isotherme, il n'y a pas de rupture de pente nette délimitant une phase gaz, liquide puis solide comme pour les films moléculaires (voir figure 30, page 43), mais plutôt une transition continue entre un état dans lequel les nanoparticules forment des îlots à un état dans lequel les nanoparticules forment un film dense. La tangente à la pente de l'isotherme dans sa partie la plus verticale permet de mesurer l'aire moyenne réelle occupée par une nanoparticule.

La suspension de nanoparticule NP10 utilisée pour l'isotherme de compression présentée dans la figure 73 a une concentration de 4,2 mg/ml d'oxyde de fer. En considérant que 200  $\mu\text{l}$  de cette suspension ont été déposés à la surface de l'eau, et connaissant la masse théorique d'une nanoparticule de diamètre moyen 10,1 nm et de densité égale à celle de la magnétite massive (5,21  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), on peut calculer que le nombre de nanoparticules déposées est égal à  $3,0 \times 10^{14}$ . Sachant que la tangente à la partie verticale coupe l'axe des abscisses à une surface de  $382 \text{ cm}^2$ , on en déduit qu'une nanoparticule occupe en moyenne une surface de  $130 \text{ nm}^2$ .

Sachant qu'un réseau bidimensionnel compact de disques présente une compacité de 0,91, l'aire moyenne théorique occupée par une nanoparticule de 10,1 nm de diamètre dans un réseau hexagonal avec une séparation entre les nanoparticules de 2 nm est de  $125 \text{ nm}^2$ . L'accord entre la valeur théorique pour un arrangement compact et la valeur expérimentale mesurée par l'isotherme de compression montre que le film formé est dense sur toute la surface de la cuve.

De plus, la pente de l'isotherme dans sa partie la plus verticale est importante. Une forte pente est caractéristique d'un film peu compressible, et donc d'un film dense et compact de nanoparticules.

Le mécanisme d'organisation des nanoparticules à l'interface air-eau peut donc se décomposer en trois étapes : dès le dépôt de la suspension, les nanoparticules s'organisent avec un ordre hexagonal en de petits îlots. Au début de la compression, ces îlots sont rapprochés les uns des autres, sans augmentation de la pression de surface. En poursuivant la compression, ils entrent en contact sur toute la surface, d'une barrière à l'autre, ce qui induit une augmentation de la pression de surface. Les îlots fusionnent enfin les uns avec les autres, jusqu'à former un film dense et homogène de nanoparticules présentant un ordre hexagonal local.

Ce film peut être transféré à la surface d'un substrat préalablement plongé dans l'eau en tirant ce dernier à travers la couche de nanoparticules. Dans la majorité des cas, un substrat de silicium hydrophile a été utilisé pour transférer les nanoparticules. Les substrats sont découpés dans un *wafers* de silicium monocristallin, avec une dimension d'environ  $1 \times 3 \text{ cm}^2$ . Ils sont immergés pendant environ 5 min dans une solution Piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  3:1), rincés abondamment à l'eau et séchés, avant d'être immédiatement immergés dans la cuve de Langmuir. La solution Piranha permet d'éliminer les pollutions de la surface du substrat et oxyde la surface de silicium, lui conférant un caractère hydrophile.

### **3.1.2. Optimisation de l'homogénéité des films**

De nombreux paramètres ont été variés afin d'étudier leur influence sur la morphologie des films formés : la concentration de la suspension, la vitesse de dépôt de la suspension, la vitesse de compression, et la température de l'eau de la cuve. Aucun de ces paramètres n'a d'influence

significative sur la morphologie des films formés. Concernant le transfert du film sur le substrat, la vitesse de tirage du substrat a été variée entre 1 mm/min et 15 mm/min sans que la structure du film ne change significativement. Au-delà d'une vitesse de tirage de 15 mm/min, le film ne se transfère pas de manière optimale et des craquelures dans le film apparaissent.

Les conditions optimales pour l'obtention d'un film dense et homogène sont les suivantes : 150-300  $\mu\text{l}$  de suspension sont déposées goutte à goutte à la surface de la cuve à raison d'une goutte toutes les 30 secondes environ (le volume déposé peut varier en fonction de la concentration de la suspension). Après avoir laissé le film pendant 5 minutes afin qu'il se stabilise et que le solvant s'évapore, le film est compressé en bougeant les barrières à une vitesse de 5 mm/min jusqu'à atteindre la pression de 30 mN/m. Le film est laissé à cette pression pendant 10-15 min pour qu'il se stabilise. Dès que la pression de 30 mN/m est atteinte, la vitesse des barrières diminue rapidement et se stabilise autour de 0,03-0,05 mm/min, ce qui indique que le film formé est stable. Le substrat est ensuite tiré hors de la cuve à travers la couche de Langmuir à une vitesse de 1 mm/min tout en maintenant la pression constante à 30 mN/m.

Deux paramètres ont été identifiés comme ayant une importance cruciale sur la structure des films formés : la pureté de la suspension, et la monodispersité en taille des nanoparticules.<sup>35</sup>

### 3.1.2.1. Influence de la pureté de la suspension

Les nanoparticules sont lavées plusieurs fois par centrifugation après synthèse afin d'éliminer les sous-produits de la décomposition et le précurseur non décomposé. Cependant, en fonction du solvant utilisé pour la synthèse, ce lavage peut se révéler plus ou moins efficace. Il est donc possible que malgré plusieurs lavages successifs par centrifugation, la suspension ne soit pas totalement exempte de molécules libres en solution (sous-produits de la décomposition, solvant de synthèse, précurseur non décomposé ou excès d'acide oléique), d'autant plus que la stabilisation de la suspension induit un équilibre entre molécules libres et greffées à la surface des nanoparticules.

En transférant sur un substrat un film formé à partir d'une suspension dont le lavage n'est pas optimal, on peut constater que le film présente une structure en îlots (figure 75).

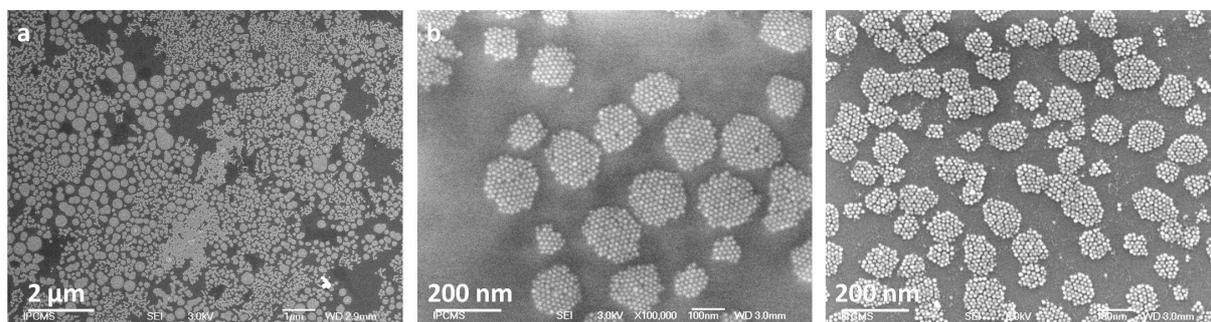


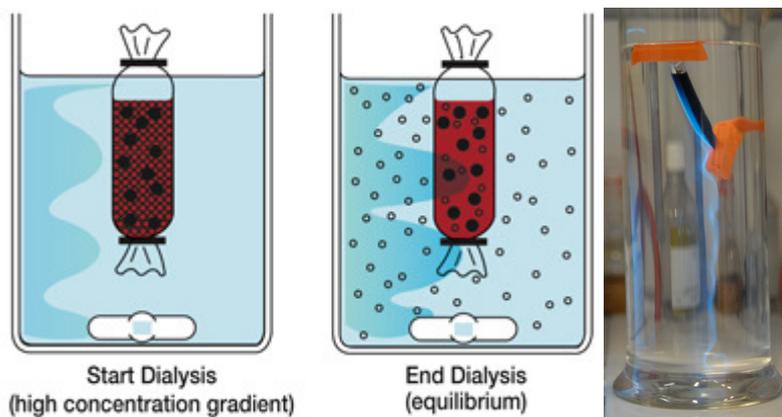
Figure 75 : exemples d'images par microscopie électronique à balayage (MEB) à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b, c) de films obtenus à partir de suspensions contenant des molécules libres.

Les îlots correspondent à ceux formés dès le dépôt de la suspension à la surface de l'eau. L'isotherme de compression enregistrée présente une allure similaire à celle présentée dans la figure 73, ce qui montre qu'il existe un film dense entre les deux barrières de la cuve de Langmuir. Les

molécules libres présentes en suspension doivent former un film de Langmuir à la surface de l'eau entre les ilots de nanoparticules. Lors de la compression, ces molécules empêchent les ilots de fusionner entre eux, et le film formé après compression est composé d'ilots de nanoparticules entourés de molécules organiques, qui apparaissent comme des « vides » dans l'image MEB de la figure 75.

Afin d'éliminer les molécules libres présentes dans la suspension, plusieurs techniques de purification complémentaires aux lavages par centrifugation ont été comparées : la chromatographie sur gel perméable (*Gel Permeation Chromatography, GPC*), la dialyse, et l'ultrafiltration. La GPC s'est révélée inadaptée car une partie des nanoparticules restait bloquée dans le gel et polluait la colonne de chromatographie. La dialyse et l'ultrafiltration donnent de bons résultats, cependant, leur mise en œuvre peut s'avérer complexe et nécessite une grande quantité de solvant.

La dialyse est une technique de purification basée sur une séparation en taille. Une membrane semi-perméable, contenant une solution concentrée de nanoparticules et de molécules libres diffuse par pression osmotique les molécules vers une solution faiblement concentrée. Cette diffusion s'effectue jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (figure 76).

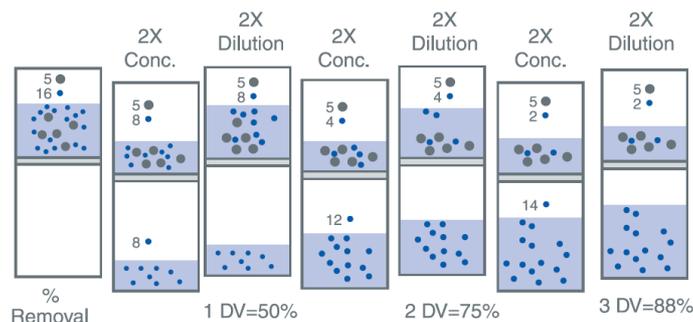


**Figure 76 : principe de fonctionnement de la dialyse.**<sup>375</sup> La photo a été prise lors de la purification d'une suspension de nanoparticules fonctionnalisées avec une molécule fluorescente.

Les nanoparticules ont été dialysées à travers une membrane de cellulose régénérée avec un MWCO (*Molecular Weight Cut Off*) de 25kDa, ce qui correspond à une taille de pores de 4-5 nm environ. Cette taille de pores permet de laisser passer facilement les molécules à éliminer à travers la membrane, tout en bloquant les nanoparticules. La cellulose est relativement hydrophile, et il est donc nécessaire d'utiliser un solvant assez polaire afin de mouiller convenablement la membrane. Les nanoparticules ont été dispersées dans le THF, et la dialyse a été effectuée en renouvelant 3-4 fois le THF à l'extérieur de la membrane (la durée totale de la dialyse est d'environ 48 h). Cette technique permet une bonne purification de la suspension. Cependant, la dialyse est un procédé relativement long qui nécessite une grande quantité de solvant. De plus, le THF est un bon solvant pour les oléates, et il est également possible que ces molécules se désorbent de la surface des nanoparticules pendant la dialyse, ce qui nuit à la stabilité des particules en suspension. Afin de remédier à cet inconvénient, l'ultrafiltration a également été utilisée.

L'ultrafiltration est, comme la dialyse, une technique de purification basée sur une séparation en taille des molécules. Cette technique consiste à filtrer une solution sous pression à

travers une membrane perméable. Les petites molécules sont ainsi forcées à passer à travers cette membrane. Elles sont ensuite récupérées dans un b cher et constituent le filtrat. En ce qui concerne la solution de départ, elle se trouve, du fait de la filtration, purifiée et concentrée. La suspension est ensuite redilu e à son volume initial, et le procédé est répété plusieurs fois (figure 77). L'ultrafiltration a l'avantage sur la dialyse de permettre une purification rapide des solutions (quelques minutes suffisent), ce qui évite de laisser la suspension trop longtemps dans le THF et ainsi de désorber trop d'oléates de la surface des nanoparticules.



**Figure 77 : principe de fonctionnement de l'ultrafiltration.**<sup>376</sup>

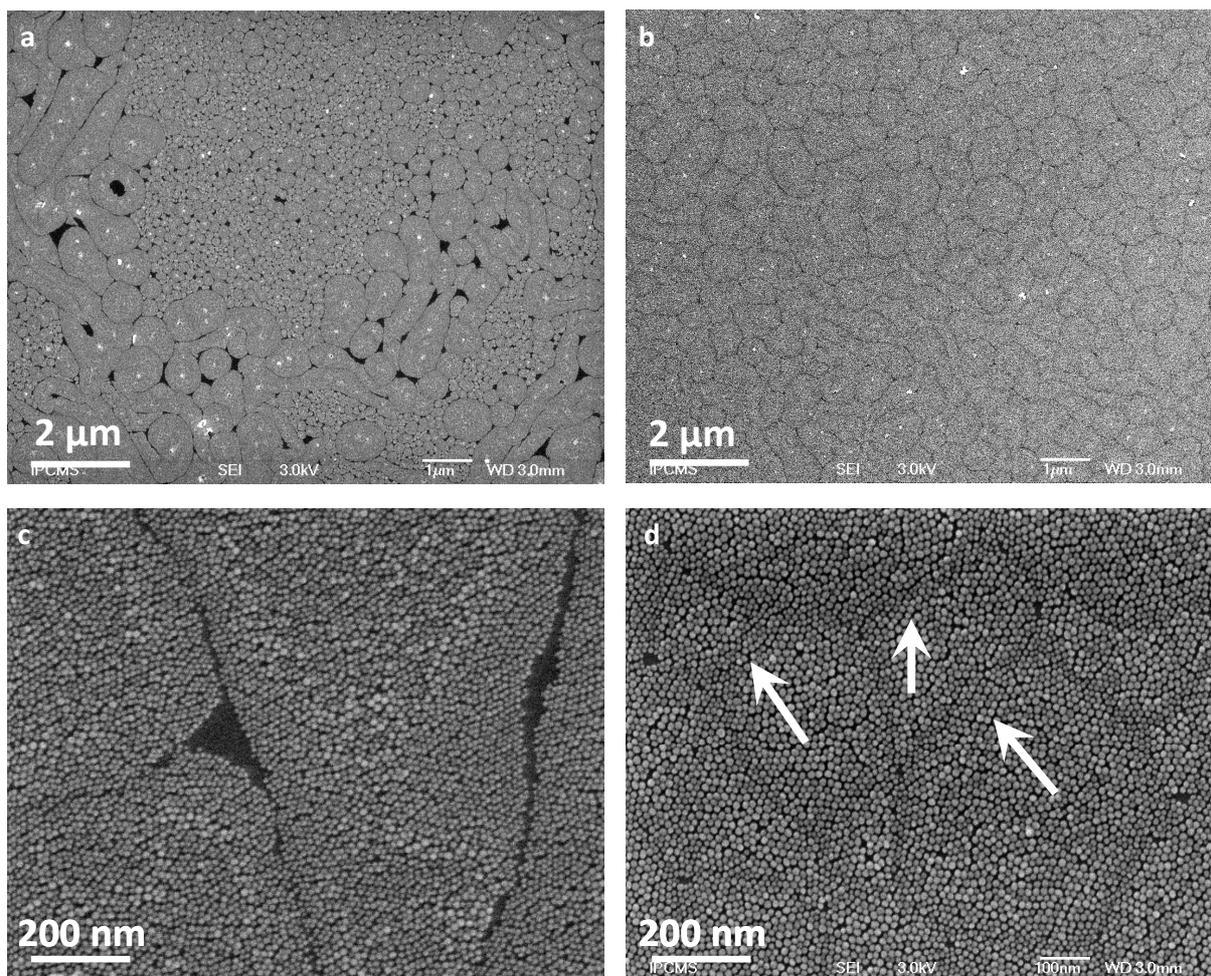
Ainsi, en fonction des conditions de synthèse utilisées, les impuretés présentes dans la suspension sont plus ou moins difficiles à éliminer. En particulier, les suspensions résultant de synthèses réalisées dans un alcène sont difficiles à purifier. Lorsque les lavages habituels décrits dans le   2.1.2 (page 67) se révèlent insuffisant, les suspensions sont dialysées ou ultrafiltr es afin d'éliminer la totalité des molécules libres. Dans ces conditions, des films denses de nanoparticules couvrant la totalité du substrat sont obtenus.

### **3.1.2.2. Influence de la monodispersité en taille des nanoparticules**

La purification des suspensions permet d'obtenir des films couvrant la totalité du substrat. Cependant, des films obtenus avec certaines suspensions se sont révélés ne pas être totalement homogènes (figure 78).

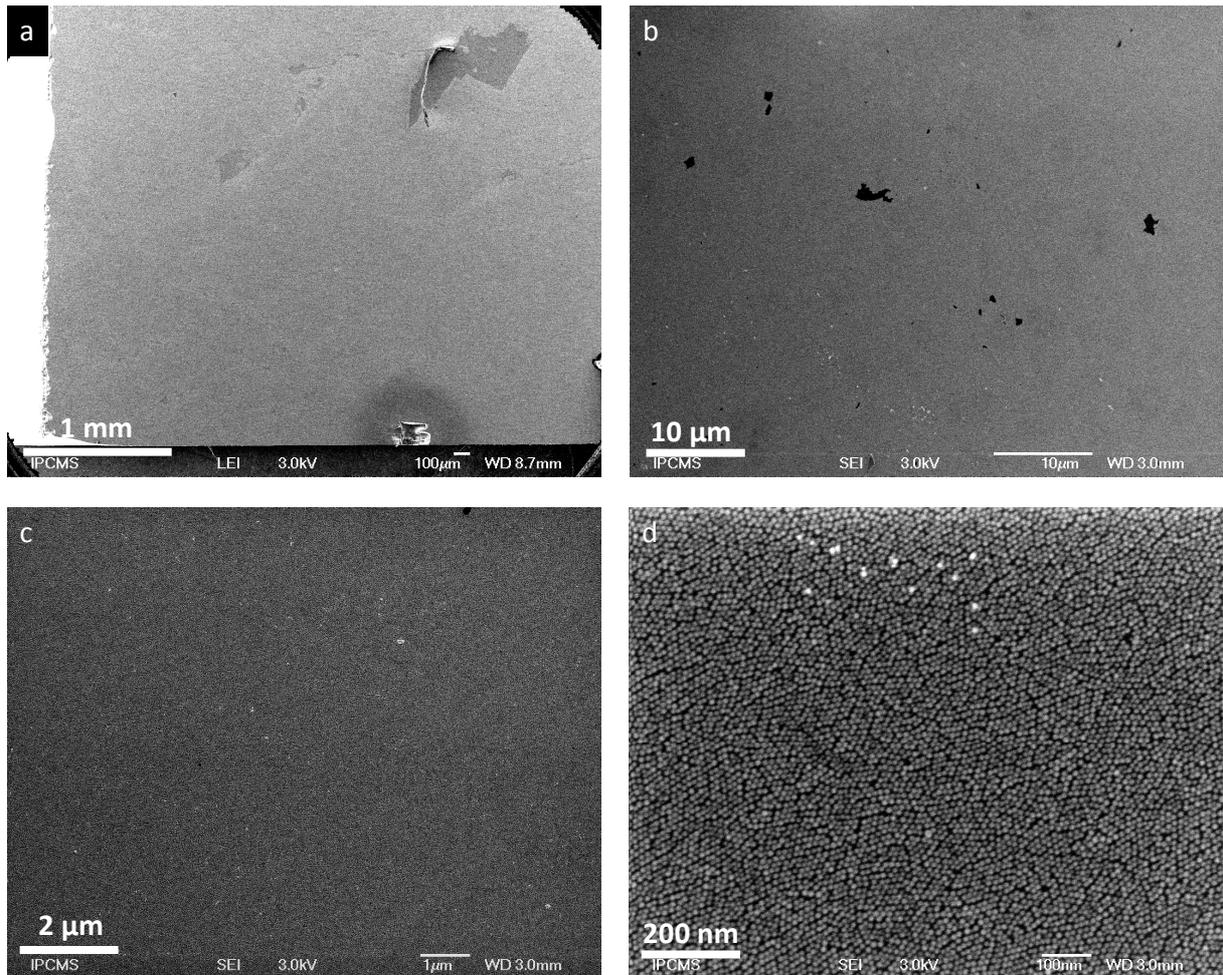
En effet, quand la distribution en taille des nanoparticules n'est pas suffisamment étroite, des films avec une structure se présentant comme un « accolement » d'ilot sont obtenus. Ces ilots sont hétérogènes avec les grosses nanoparticules au centre et les plus petites particules en périphérie.

Nous avons vu précédemment que les nanoparticules s'organisent sous forme d'ilot dès le dépôt de la suspension à la surface de l'eau, et la compression a pour effet de rapprocher ces ilots jusqu'à ce qu'ils entrent en contact. Lorsque les nanoparticules ne sont pas assez monodisperses, lors de la formation des ilots au moment du dépôt de la suspension, il y a une ségrégation de taille qui tend à rejeter les plus petites nanoparticules vers l'extérieur de l'ilot.<sup>377</sup> Ces petites particules (indiquées par des flèches dans la figure 79d) forment une couronne entourant les plus grosses nanoparticules au centre de l'ilot et empêchent la formation d'un film homogène à grande échelle.



**Figure 78 : exemples d'images par microscopie électronique à balayage (MEB) à faible grandissement (a et b) et à fort grandissement (c et d) de films obtenus à partir de nanoparticules avec une distribution de taille large.**

Ces plus petites nanoparticules sont éliminées en effectuant une sélection de taille par précipitation (*Size Selection Precipitation, SSP*, voir § 2.1.2, page 67). Lorsque la distribution de taille est suffisamment étroite, un film dense et homogène sur de grandes distances est obtenu. La figure 79 présente un film monocouche de nanoparticules obtenu dans les conditions optimales à différentes échelles. Très peu de défauts sont visibles : les endroits où le substrat est apparent apparaissent en contraste sombre et les agrégats de nanoparticules ou les nanoparticules isolées placées au dessus de la monocouche apparaissent en contraste clair.



**Figure 79 : images MEB d'un film de nanoparticules de 10 nm de diamètre obtenu après dialyse et après sélection de taille à différentes échelles. La monocouche de nanoparticules couvre la totalité du substrat, avec quelques défauts présents, et très minoritaires. a) à très faible grandissement, on distingue une zone où le substrat est exposé (contraste plus sombre) à cause d'une rayure faite après le dépôt du film ; b) les zones noires correspondent au substrat ; c) les quelques points blancs sont des petits agrégats de nanoparticules ; d) les quelques nanoparticules sont posées sur la monocouche et apparaissent en blanc.**

Nous avons vu que les deux paramètres essentiels à l'obtention d'un film monocouche dense et homogène de nanoparticules couvrant la totalité du substrat était l'élimination d'un maximum de molécules libres en solution et des nanoparticules avec une faible distribution de taille. Dans le paragraphe suivant, la caractérisation de l'ordre structural du film monocouche réalisé avec les nanoparticules NP10 obtenu après optimisation de ces paramètres sera présentée, ainsi que les films fabriqués à partir des nanoparticules de différentes tailles. L'influence de la nature du substrat sera évoquée. Enfin, l'élaboration de films multicouches sera expliquée.

## 3.2. Caractérisation de l'ordre structural

### 3.2.1. Monocouche de nanoparticules de 10 nm sur substrat de silicium

#### 3.2.1.1. Traitement des images MEB

Un traitement graphique des images MEB permet de déterminer le degré d'ordre de l'assemblage de nanoparticules.

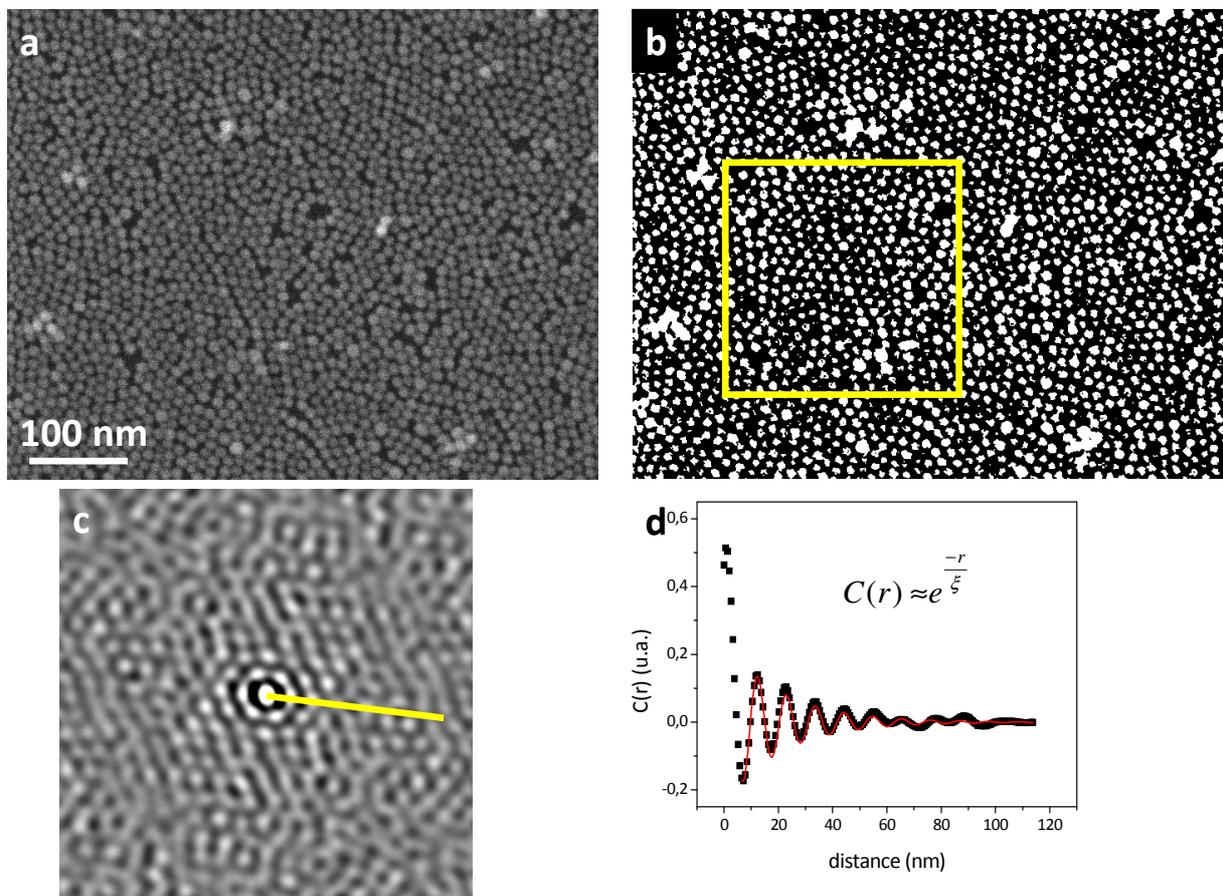


Figure 80 : a) image MEB d'un film réalisé avec les nanoparticules NP10, b) image binaire obtenue par seuillage de l'image MEB, c) spectre d'autocorrélation d'une zone choisie de l'image binaire (délimitée par le carré jaune dessiné sur l'image b) et d) profil radial du spectre d'autocorrélation, pris suivant la ligne jaune tracée sur le spectre d'autocorrélation (les points représentent les données expérimentales et la ligne rouge leur ajustement avec l'équation 35).

Les images MEB sont binarisées par seuillage en utilisant le logiciel ImageJ. Le spectre d'autocorrélation de l'image binarisée est ensuite calculé avec le logiciel Digital Micrograph. Ce spectre présente le motif typique d'un arrangement hexagonal. On peut extraire de ce spectre d'autocorrélation un profil radial caractéristique de la géométrie et de l'ordre du film. Ce profil radial est ajusté à une sinusoïde amortie exponentiellement afin d'en extraire la longueur de corrélation  $\xi$ .

$$C(r) = A \exp\left(\frac{-r}{\xi}\right) \sin\left(\pi\left(\frac{r-r_c}{\omega}\right)\right)$$

Équation 35

avec  $r$  la distance mesurée sur le profil d'autocorrélation (en nm),  $\xi$  la longueur de corrélation. Le deuxième terme de l'équation décrit une sinusoïde de pulsation  $\omega$ , de déphasage  $r_c$  et d'amplitude  $A$ . L'affinement du profil radial de l'autocorrélation pour le film de nanoparticules NP10 présenté dans la figure 80 donne une longueur de corrélation  $\xi = 20$  nm, soit environ deux diamètres de nanoparticules. Cette longueur de corrélation relativement faible montre que l'ordre hexagonal observé est très local. En effet, le film présente certains défauts (craquelures, trous, ...) qui empêchent l'obtention d'un ordre à plus longue distance.

La pulsation de la sinusoïde  $\omega$  est liée à la distance interparticule. L'affinement du profil radial de l'autocorrélation obtenu sur le film de nanoparticules NP10 donne une distance interparticule moyenne de 12,6 nm, soit une séparation entre nanoparticules de 2,5 nm. Une chaîne oléate a une longueur de 1,5-2 nm,<sup>35, 354-356</sup> et la séparation mesurée est donc inférieure à deux fois la longueur des chaînes oléates greffées à la surface des nanoparticules. Ceci suggérerait que les chaînes sont interdigitées. Cette interdigitation est favorisée du fait que la couverture des nanoparticules par les oléates n'est pas totale, comme nous l'avons montré dans le §2.2.3.2 (page 86).

### 3.2.1.2. Diffusion des rayons X aux petits angles

Les films ont été analysés par diffusion des rayons X aux petits angles (*Small Angle X-Ray Scattering, SAXS*) en collaboration avec Pierre-Antoine Albouy du laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Cette technique permet de caractériser l'ordre des nanoparticules sur la globalité de l'échantillon, contrairement à la microscopie électronique qui est une technique d'imagerie locale.

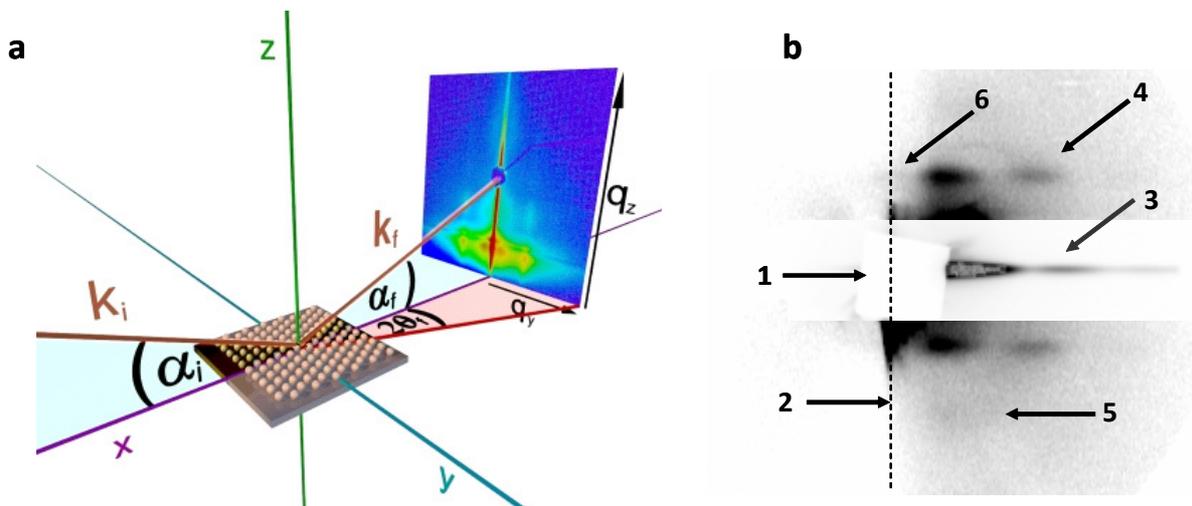


Figure 81 : a) schéma du montage expérimental utilisé pour la diffusion des rayons X aux petits angles,<sup>378</sup> b) cliché de diffraction obtenu sur une monocouche de nanoparticules NP10. Le cliché est présenté avec une rotation de 90° par rapport à celui dessiné dans le schéma du montage expérimental.

Le faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon avec un angle d'incidence  $\alpha_i$  faible. Le cliché de diffraction est enregistré sur une plaque photosensible aux rayons X placée derrière

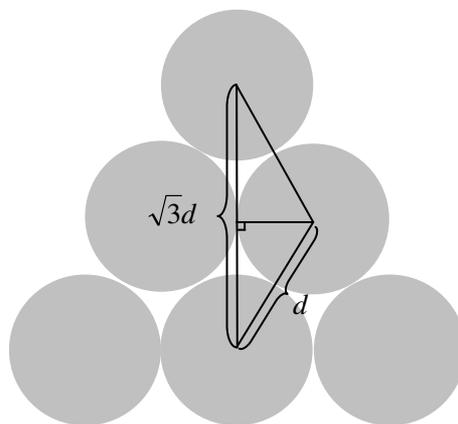
l'échantillon (figure 81b). Une majorité du faisceau est réfléchi, et il est nécessaire de stopper le faisceau direct avec un masque (*beamstop*) pour éviter la saturation de la plaque photosensible et ainsi pouvoir observer la fraction de rayons X qui diffuse à la surface de l'échantillon. Le carré blanc (noté (1) sur la figure 81b) est l'ombre créée par le masque. La diffusion équatoriale (c'est-à-dire dans la direction  $\alpha_f$  dans la figure 81a) est très intense, et le cliché présenté est donc composé de la superposition de deux clichés enregistrés avec des temps d'exposition différents pour éviter les phénomènes de saturation. Le temps d'exposition est de 70 h pour le cliché complet, et de 19 h pour la partie centrale. La ligne pointillée (noté (2) sur la figure 81b) représente la position du substrat.

Deux franges de Kiessig peuvent être observées (noté (3) sur la figure 81b). Ces franges correspondent aux interférences entre le faisceau réfléchi à l'interface film/substrat et à l'interface film/air. L'épaisseur du film peut être estimée d'après la séparation entre les franges de Kiessig :

$$e = \frac{2\pi}{\delta q} \quad \text{Équation 36}$$

avec  $e$  l'épaisseur du film et  $\delta q$  la distance séparant les deux franges de Kiessig. Dans notre cas, on a  $\delta q = 0,55 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui conduit à une épaisseur de film  $e = 11,4 \text{ nm}$ , en supposant que le film est homogène en densité. Cette valeur est en accord avec le diamètre des nanoparticules mesuré par MET ( $d = 10,1 \pm 0,8 \text{ nm}$ ), donc le film est bien formé d'une monocouche de nanoparticules.

L'arrangement des nanoparticules dans le plan se caractérise par l'apparition de taches de diffraction (notées (4) et (5) sur la figure 81b). Les composantes dans le plan des vecteurs de diffraction valent respectivement  $0,536$  et  $0,97 \text{ nm}^{-1}$ . La première tache (notée 4) et la seconde tache (notée 5) correspondent respectivement à la position des premiers et des deuxièmes voisins.



**Figure 82** : dans un arrangement hexagonal, les premiers voisins sont à une distance  $d$  et les deuxièmes voisins à une distance  $3^{1/2} \times d$ .

Le rapport entre ces deux vecteurs de diffraction est égal à 1,81, ce qui est proche de la valeur théorique de  $3^{1/2} = 1,73$  pour un réseau hexagonal (figure 82). La distance interparticule calculée à partir des vecteurs de diffraction en supposant qu'on est en présence d'un réseau hexagonal parfait est de 13,2 nm. Le diamètre des nanoparticules est de 10,1 nm, et la séparation entre les nanoparticules mesurée par cette technique est donc de 3,1 nm. Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur moyenne déduite des images MEB (2,5 nm). La distance

interparticule mesurée sur les images MEB correspond à une échelle locale, alors que le SAXS permet une analyse à l'échelle de la globalité de l'échantillon.

La demi-largeur à mi-hauteur (*Half Width at Half Maximum, HWHM*)  $\delta q_{\text{HWHM}}$  de la première tache de diffraction (notée 4) est égale à  $\delta q_{\text{HWHM}} = 0,033 \text{ nm}^{-1}$ . Une demi-largeur  $\delta q_{\text{HWHM}} = 0,043 \text{ nm}^{-1}$  est obtenue après une correction de la résolution de type gaussienne. L'inverse de cette demi-largeur est représentative de la longueur de corrélation entre les positions des nanoparticules, et on obtient ainsi une longueur de corrélation  $\xi = 1/\delta q_{\text{HWHM}} = 23 \text{ nm}$ . Cette valeur est en très bon accord avec la valeur déduite du traitement des images MEB ( $\xi = 20 \text{ nm}$ ), ce qui montre que l'arrangement présenté sur les images de microscopie est bien représentatif de la structure du film à grande échelle. Il n'a pas été possible de mesurer la largeur à mi-hauteur de la tache de diffraction notée (5) à cause de sa très faible intensité.

La distribution d'intensité dans la direction normale au plan de l'échantillon est gouvernée par le facteur de forme des nanoparticules. Dans le cas d'une sphère, le facteur de forme  $k$  est donné par :

$$k = \left[ \frac{\sin q_{\perp} R - (q_{\perp} R) \cos q_{\perp} R}{(q_{\perp} R)^3} \right]^2 \quad \text{Équation 37}$$

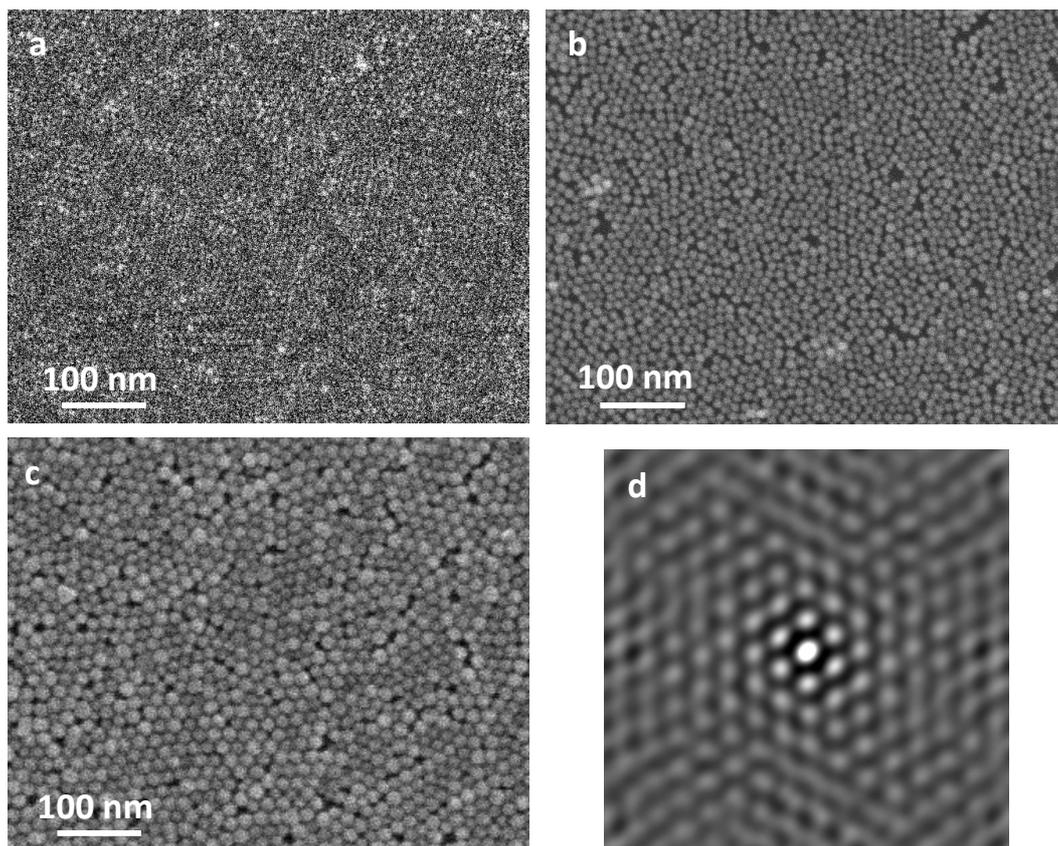
avec  $q_{\perp}$  le vecteur de diffraction dans la direction normale au plan de l'échantillon et  $R$  le rayon de la nanoparticule. Une succession de maxima et de minima est attendue dans la direction normale au plan. Le premier minimum apparaît à  $0,71 \text{ nm}^{-1}$  et le premier maximum à  $0,9 \text{ nm}^{-1}$  (noté (6) sur la figure 81b). L'équation 37 permet de calculer à partir de ces valeurs que le rayon des nanoparticules est égal respectivement à 6,4 et 6,5 nm, ce qui correspond à un diamètre de nanoparticule d'environ 12,9 nm. Cette valeur est supérieure à la valeur obtenue par microscopie électronique (10,1 nm), mais il faut noter que comme un seul maximum assez large est discernable sur le cliché de diffraction, la précision du diamètre mesuré par SAXS est limitée.

En conclusion, la combinaison de la microscopie électronique à balayage (technique d'analyse locale) assistée d'un traitement approprié des images et de la diffusion des rayons X aux petits angles (technique d'analyse globale) permet de caractériser l'ordre du réseau de nanoparticules. Il en résulte que les nanoparticules s'arrangent en une monocouche dense et homogène présentant un ordre hexagonal local avec une séparation entre nanoparticule de 2,5-3 nm.

Nous allons montrer maintenant que des films de nanoparticules de différentes tailles et de bonne qualité peuvent être élaborés par la technique de Langmuir-Blodgett.

### 3.2.2. Films LB de nanoparticules de différentes tailles

Des films ont été formés avec les nanoparticules NP5 et NP16. Les conditions de dépôt et de transfert des nanoparticules sont les mêmes que celles utilisées avec les nanoparticules NP10. Des films denses et homogènes ont été obtenus (figure 83).



**Figure 83** : images MEB réalisées sur les films monocouches réalisés avec les nanoparticules a) NP5, b) NP10, c) NP16, d) spectre d'autocorrélation de l'image MEB du film monocouche de NP16.

Les images MEB des films montrent qu'une monocouche dense et homogène peut être formée à partir des nanoparticules NP5 et NP16. La morphologie générale de ces films est identique à celle du film de nanoparticules NP10. Les particules NP5 sont moins facilement visibles que les particules de plus grande taille car on approche de la limite de résolution du MEB. Pour cette raison, il n'a pas été possible de calculer l'autocorrélation pour le film NP5.

Le spectre d'autocorrélation du film de nanoparticules NP16 est donné dans la figure 83. De manière identique à ce qui a été présenté pour les monocouches de NP10 précédemment, le profil radial a été ajusté afin de déduire la longueur de corrélation et la distance moyenne interparticule. On obtient une longueur de corrélation  $\xi = 60$  nm, soit environ quatre fois le diamètre des nanoparticules, ce qui est légèrement supérieur à ce qui était obtenu pour le film de nanoparticules NP10. La distance interparticule ainsi mesurée est de 18,4 nm, soit une séparation de 2,9 nm, en bon accord avec la valeur déterminée par SAXS et par MEB pour le film de NP10.

Les films obtenus avec NP16 ont été analysés par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Les franges de Kiessig sont trop faibles pour déterminer avec précision l'épaisseur du film. Comme avec le film avec NP10, la périodicité des nanoparticules dans le plan est bien mise en évidence par des taches de diffraction bien visibles avec des composantes des vecteurs de diffraction dans le plan de  $0,403 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,637 \text{ nm}^{-1}$ . Le rapport entre ces deux valeurs est de 1,7 en très bon accord avec un arrangement hexagonal. En considérant que les nanoparticules adoptent un arrangement de type hexagonal parfait, une distance interparticule de 18 nm est déterminée en

accord avec une couche organique entre les nanoparticules d'épaisseur de 2 à 3 nm. Cette valeur est également en bon accord avec la valeur déduite des images MEB.

L'intensité est modulée dans la direction normale au plan de l'échantillon comme avec NP10. Deux maxima sont observés, qui conduisent à un diamètre moyen de nanoparticule d'environ 17,8 nm. Cette valeur est supérieure à la valeur obtenue par microscopie électronique : comme nous l'avons noté avec NP10, la précision du diamètre mesuré par SAXS est limitée. Il est également possible que les nanoparticules ne soient pas parfaitement sphériques, ce qui est souvent observé lors de la synthèse de nanoparticules de diamètre supérieur à 12 nm.

Nous avons donc montré que des films pouvaient être élaborés avec des nanoparticules de différentes tailles par la technique de Langmuir-Blodgett. Les nanoparticules s'arrangent en un film dense avec une distance entre particules de 2,5-3 nm et présentant un ordre hexagonal local.

Afin d'augmenter l'ordre local sur une plus grande distance, la surface du substrat a été modifiée. Des films ont été dans un premier temps également déposés sur des substrats de silicium hydrophobes, mais aucune amélioration de la longueur de corrélation n'a pu être observée.

Pendant, de plus en plus de travaux montrent que la fonctionnalisation du substrat favorise le dépôt et l'organisation des nanoparticules à sa surface.<sup>168, 220</sup> De plus, nous avons mené une étude sur le dépôt de nanoparticules en suspension sur des substrats fonctionnalisés par des monocouches autoassemblées (*Self-Assembled Monolayer, SAM*) de molécules organiques. Nous avons montré que les nanoparticules peuvent s'adsorber sur une SAM simplement en plongeant le substrat dans la suspension,<sup>220</sup> et que la structure de l'assemblage peut être modifiée en jouant sur la nature chimique du groupe terminal de la SAM.<sup>220, 221</sup> Nous avons donc décidé de réaliser des films LB sur de tels substrats fonctionnalisés.

### 3.2.3. Influence de la fonctionnalisation du substrat

Trois molécules différentes ont été utilisées pour former des SAM à la surface d'un substrat d'or (figure 84) : l'acide 11-mercapto undécanoïque (MUA), qui présente des groupements -COOH (noté SAM-COOH), le 11-mercapto undécanol (MUO) avec des groupes -OH à la surface (noté SAM-OH), et le mercaptododécane (MDD), qui présente des groupements -CH<sub>3</sub> (noté SAM-CH<sub>3</sub>). Les nanoparticules qui ont été déposées sont les NP10.

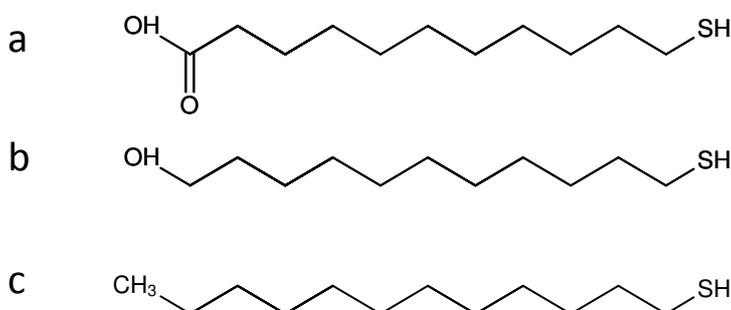


Figure 84 : molécules utilisées pour la formation des monocouches autoassemblées : a) acide 11-mercapto undécanoïque, b) 11-mercapto undécanol et c) mercaptododécane.

Le substrat de silicium est recouvert d'une couche de chrome de 10 nm d'épaisseur qui sert de couche d'adhésion, puis d'une couche d'or de 60 nm d'épaisseur déposées par pulvérisation. Les monocouches auto-assemblées de molécules sont formées sur la couche d'or en immergeant le substrat dans une solution diluée à 10 mM de molécules dans de l'éthanol pendant 24 heures. Le groupement thiol, qui s'adsorbe facilement sur l'or, sert de groupe d'ancrage à la surface. La force motrice de l'assemblage des molécules est l'interaction intermoléculaire entre les chaînes alkyles.<sup>379</sup> Les SAM sont rincées à l'éthanol, puis séchées sous un flux d'argon. Elles sont ensuite caractérisées par Spectroscopie InfraRouge de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (*Polarization Modulation-Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy, PM-IRRAS*) en collaboration avec Karine Mougin de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces à Mulhouse, afin de mettre en évidence la présence des molécules à la surface du substrat (figure 85).

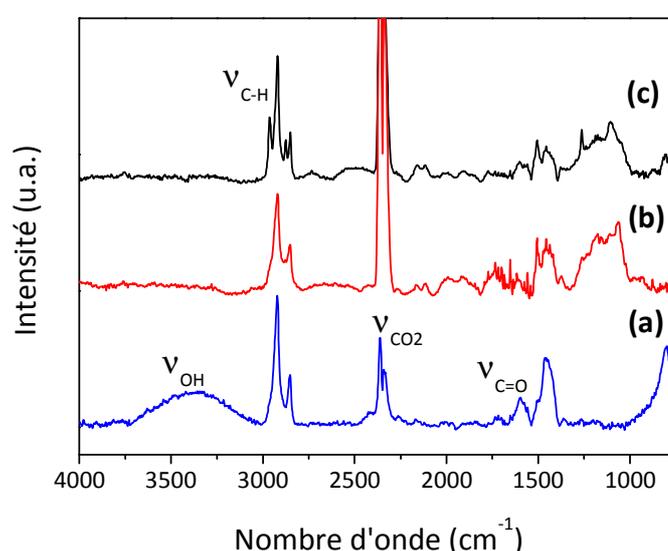


Figure 85 : spectres PM-IRRAS de a) SAM-COOH, b) SAM-OH, c) SAM-CH<sub>3</sub>.

Le spectre PM-IRRAS de chaque molécule présente les bandes de vibration asymétrique  $\nu_{as}$  et symétrique  $\nu_s$  des groupements CH<sub>2</sub> à respectivement 2920 cm<sup>-1</sup> et 2851 cm<sup>-1</sup>, ainsi que du mode d'élongation  $\delta$  des CH<sub>2</sub> à 1459 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques des chaînes alkyles des molécules assemblées à la surface.<sup>380</sup> Les bandes de vibration asymétrique  $\nu_{as}$  et symétrique  $\nu_s$  des groupements CH<sub>3</sub> (respectivement 2963 et 2875 cm<sup>-1</sup>) n'apparaissent que dans le spectre de la SAM-CH<sub>3</sub>, et sont caractéristiques des groupements méthylène terminaux, ce qui confirme l'assemblage des molécules MDD dans la SAM-CH<sub>3</sub>. Ces dernières bandes ne sont pas visibles dans les spectres des SAM-COOH et SAM-OH.

Une bande attribuée à l'élongation de la liaison C=O du groupement acide carboxylique est visible dans le spectre de la SAM-COOH à 1596 cm<sup>-1</sup>, caractérisant l'assemblage des molécules MUA dans la SAM-COOH. La large bande à 3700-3050 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface de la SAM-COOH. La présence du groupement OH n'a pu être clairement mise en évidence par cette technique.

La présence de la monocouche autoassemblée à la surface du substrat a également été mise en évidence par des mesures de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface. Les résultats sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20 : angle de contact formé par une goutte d'eau avec le substrat.

Substrat	Angle de contact (°)
Si	53 ± 1
SAM-CH <sub>3</sub>	101,6 ± 1
SAM-OH	62,1 ± 1
SAM-COOH	70,1 ± 1

La SAM CH<sub>3</sub> présente un comportement hydrophobe, alors que les autres substrats sont hydrophiles. Les angles de contact devraient en théorie être plus faibles pour les SAM-OH, SAM-COOH et le substrat de silicium. Dans le cas du silicium, il est possible que certaines impuretés soient encore présentes, ou bien que le traitement avec la solution Piranha ne permette pas d'oxyder totalement la surface. Dans le cas des SAM, il est possible qu'une partie des groupements OH et COOH se replient vers l'intérieur de la SAM afin de minimiser l'énergie de surface et de former des liaisons hydrogènes.<sup>381</sup> Cependant, la présence des molécules autoassemblées à la surface du substrat modifie sans ambiguïté l'angle de contact mesuré.

Ces caractérisations confirment la formation des SAM, dont la polarité du groupe de surface diffère, soit SAM-COOH, SAM-OH et SAM-CH<sub>3</sub> dans l'ordre de polarité décroissante. De plus, ces groupements induisent des interactions différentes avec un ion métallique : le groupement -COOH est un groupement coordinant et chélatant, le groupement -OH est uniquement coordinant alors que le groupement -CH<sub>3</sub> ne forme pas de liaisons avec les ions métalliques.

Les nanoparticules sont déposées sur ces substrats par la technique de Langmuir-Blodgett suivant le même protocole que celui décrit précédemment (figure 86).

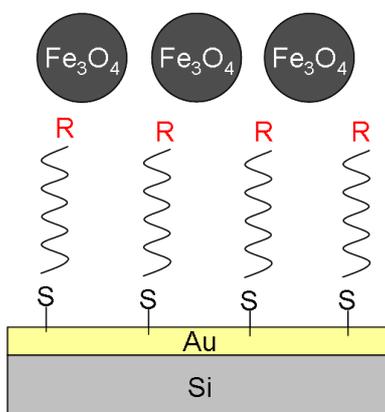
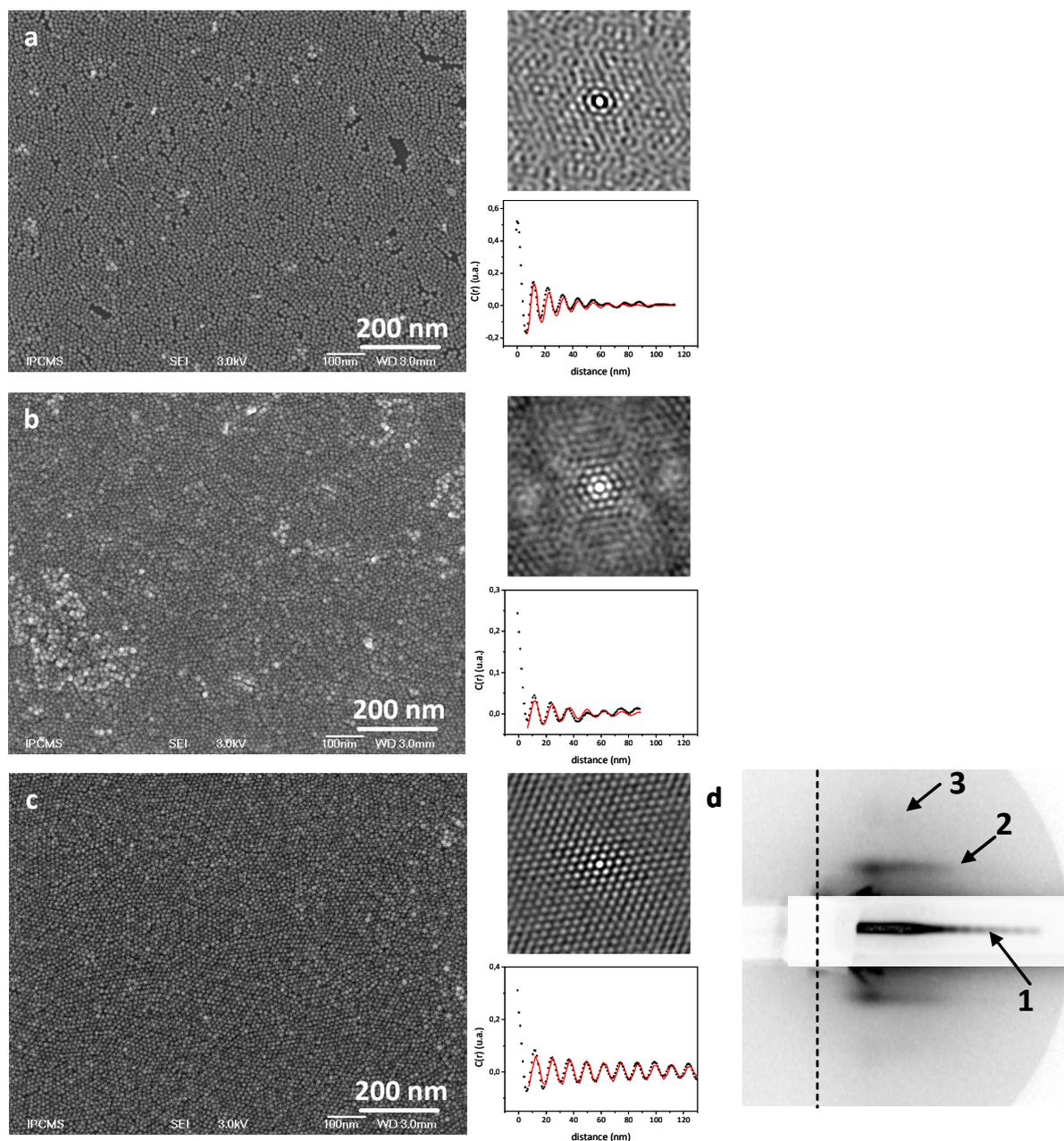


Figure 86 : représentation schématique des films de nanoparticules sur les monocouches auto-assemblées : le groupement terminal de la molécule (R) est soit un acide carboxylique (-COOH), soit un hydroxyle (-OH), soit un méthyle (-CH<sub>3</sub>).



**Figure 87 : images MEB des nanoparticules NP10 déposées sur trois substrats différents : a) sur un substrat de silicium hydrophile, b) sur la SAM-OH et c) sur la SAM-COOH, avec les spectres d'autocorrélation et le profil radial du spectre d'autocorrélation correspondants. d) cliché de diffraction obtenu sur une monocouche de nanoparticules NP10 déposées sur la SAM-OH.**

Les nanoparticules ne se déposent pas du tout sur le substrat SAM-CH<sub>3</sub>. Le film sur substrat de silicium a été décrit en détail dans le paragraphe précédent. Le film de nanoparticules formé sur la SAM-OH est plus dense que le film formé sur silicium hydrophile, avec quelques agrégats présents à la surface. Le meilleur résultat est obtenu avec la SAM-COOH : le film présente une structure dense et couvre totalement le substrat.

L'ordre des nanoparticules a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS).

Le spectre d'autocorrélation issu de l'image MEB, ainsi que le profil radial du spectre d'autocorrélation sont donnés dans la figure 87. Ils sont caractéristiques d'un arrangement hexagonal pour les trois substrats. Le profil radial du spectre d'autocorrélation a été ajusté avec l'équation 35. Les longueurs de corrélation et les distances interparticules déduites de l'ajustement sont données dans le tableau 21. Le degré d'ordre est supérieur pour les films déposés sur les SAM, en particulier pour la SAM-COOH.

**Tableau 21 : longueur de corrélation  $\xi$  et distance interparticule déduite des ajustements du profil radial du spectre d'autocorrélation pour les monocouches de nanoparticules NP10 déposées sur un substrat de silicium hydrophile, sur la SAM-OH et sur la SAM-COOH.**

Substrat	$\xi$ (nm)	distance interparticule (nm)
Si	20	12,5
SAM-CH <sub>3</sub>	<i>aucune nanoparticule transférée</i>	
SAM-OH	30	12,8
SAM-COOH	85	12,2

Ces premières mesures MEB montrent que l'utilisation de substrats fonctionnalisés améliore fortement la structure des films. En effet, la longueur de corrélation mesurée sur les images MEB du film de nanoparticules déposé sur la SAM-OH est supérieure à la longueur de corrélation mesurée sur le silicium, et la longueur de corrélation du film déposé sur la SAM-COOH est très largement supérieure à celle mesurée sur le film déposé sur silicium. Les distances interparticules mesurées sont similaires aux incertitudes de mesure près entre les films déposés sur silicium et ceux déposés sur les SAM. En considérant que les nanoparticules ont un diamètre de 10,1 nm, on en déduit que la séparation est de l'ordre de 2,6 nm, ce qui est cohérent avec la présence des chaînes oléates interdiguées à la surface des nanoparticules.

Ces films ont été également analysés par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Le cliché de diffraction des films assemblés sur la SAM-OH et sur la SAM-COOH sont similaires. La figure 87d représente le cliché de diffraction obtenu sur la SAM-OH dans les mêmes conditions que pour le cliché des nanoparticules sur le substrat de silicium présenté dans la figure 81b. Les nombreuses franges de Kiessig visibles sur ce cliché (notées (1) dans la figure 87d) sont dues aux interférences multiples entre les faisceaux réfléchis aux interfaces or/silicium et or/nanoparticules et ne permettent pas de calculer l'épaisseur du film de nanoparticules. Les taches de diffraction notées (2) et (3) sont associées à la périodicité des nanoparticules dans le plan du substrat. Les composantes dans le plan des vecteurs de diffraction sont respectivement  $0,526 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,98 \text{ nm}^{-1}$ . Le rapport de ces deux vecteurs est de 1,86, similaire à celui obtenu avec le substrat de silicium et du même ordre de grandeur que la valeur théorique pour un réseau hexagonal. En considérant que les nanoparticules adoptent un arrangement de type hexagonal parfait, on en déduit une distance interparticule de 13,3 nm, proche de la distance mesurée sur le film déposé sur le substrat de silicium (13,2 nm).

Il n'y a pas de modulation de l'intensité dans la direction normale au plan de l'échantillon dans le cliché enregistré sur les SAM. En effet, la couche d'or déposées sur le substrat de silicium afin de greffer la SAM présente une structure granulaire avec une certaine rugosité ( $rms = 0,8 \pm 0,1$  nm, mesurée par AFM). Cette rugosité doit induire une rugosité également dans le film de nanoparticules qui empêche l'apparition de tâches liées au facteur de forme des nanoparticules, contrairement à ce qui avait été observé sur le film déposé sur le silicium.

La morphologie du film après transfert est donc fortement influencée par la fonctionnalisation du substrat. L'utilisation d'une SAM présentant des groupements méthyles empêche le transfert des nanoparticules sur le substrat, alors que l'utilisation d'une SAM présentant des groupements carboxylates permet d'accroître la densité et l'ordre du film par comparaison aux films transférés sur silicium.

On peut expliquer ce résultat par le fait que les hydroxyles et les groupements carboxylates ont la capacité de former d'interagir avec la surface d'oxyde de fer.<sup>220</sup> De plus, le groupement carboxylate a un pouvoir chélatant, ce qui augmente les interactions entre les nanoparticules et la SAM.

Ces liaisons améliorent la structure du film et stabilisent les nanoparticules à la surface du substrat, par exemple en empêchant la formation de craquelures au moment du séchage du film. Ces trois films ont été obtenus à partir des mêmes nanoparticules préalablement assemblées à l'interface eau-air, et la différence de structure obtenue après transfert indique donc que les nanoparticules sont plus ordonnées à la surface de l'eau que ce qu'on peut observer sur le silicium. La SAM-COOH permet de mieux conserver l'ordre du film au moment du transfert. Rappelons également que la suspension de nanoparticules a été lavée plusieurs fois avant la fabrication du film afin d'éliminer le maximum d'impuretés, et que ce lavage a également pour effet de désorber des molécules d'oléates de la surface des nanoparticules. Les mesures de la quantité de molécule organique greffée à la surface des nanoparticules par analyse thermogravimétrique (ATG) ont montré qu'il y avait moins d'une monocouche d'oléates à la surface des nanoparticules (voir § 2.2.3.2, page 86). Une partie de la surface d'oxyde de fer est donc directement exposée à la couche de molécules autoassemblées sur le substrat, ce qui favorise les interactions.

La technique de Langmuir-Blodgett permet également de déposer plusieurs couches de nanoparticules. Les films multicouches réalisés avec les nanoparticules NP10 seront présentés dans le paragraphe suivant.

### **3.2.4. Films multicouches**

Les films multicouches sont réalisés en immergeant et en tirant plusieurs fois le substrat à travers la même couche de Langmuir. Au travers des différentes expériences que nous avons réalisées, nous avons pu noter que l'élaboration de multicouches était plus difficile. Le transfert des nanoparticules de la surface d'eau sur le substrat ne se fait pas toujours de manière optimale. En effet, après la formation de la première couche, le substrat présente à sa surface les chaînes carbonées des oléates greffés sur les nanoparticules qui limitent l'accrochage de la couche suivante (ce qui est assez similaire à la SAM-CH<sub>3</sub> présentée dans le paragraphe précédent, sur laquelle aucun

dépôt de nanoparticules n'était observé). D'après nos observations, il semble que les nanoparticules ne se déposent que lors de la remontée du film hors de l'eau.

De nombreux paramètres entrent certainement en compte dans la formation des multicouches de nanoparticules. Malgré les nombreux films multicouches élaborés dans des conditions différentes, ces paramètres n'ont pas pu être identifiés avec précision, et la fabrication des multicouches était en général difficilement reproductible d'une suspension à l'autre. Certaines suspensions ont permis de former des multicouches denses et homogènes. A l'inverse, d'autres suspensions (indépendamment de la taille des nanoparticules, de la vitesse de tirage, de la pression de transfert, etc...) ne le permettaient pas, bien que les monocouches formées soient de bonne qualité.

De plus, des comportements contradictoires en fonction de l'évolution de la suspension dans le temps ont été observés : pour certaines suspensions, la fabrication de multicouches est plus facile juste après la synthèse, alors qu'elle n'est plus possible si la suspension date de quelques jours. Pour d'autres suspensions, la fabrication des multicouches est impossible juste après la synthèse, alors qu'elle devient possible si les nanoparticules sont laissées en suspension quelques jours ou quelques semaines. Dans la mesure où les oléates greffés à la surface des nanoparticules sont en équilibre avec les oléates en solution, cette dernière observation suggérerait que la formation des multicouches dépend de la quantité de molécules greffées à la surface des nanoparticules et/ou de la présence de molécules libres en solution. Cependant, ces données sont difficiles à contrôler, et il n'a pas été possible de confirmer cette hypothèse de manière certaine.

Des images de microscopie optique permettant une reconstruction à trois dimensions de la structure d'un échantillon inhomogène ont été réalisées en collaboration avec Nicolas Médard de l'entreprise Nanolane.<sup>382</sup> Les nanoparticules ont été déposées sur des substrats dont le traitement de surface a la propriété de ne pas changer la polarisation de la lumière à la longueur d'onde utilisée. Ainsi, l'épaisseur du film peut être mesurée par microscopie optique en lumière polarisée en analysant le changement de polarisation de la lumière due à la présence de l'échantillon (figure 88a) et en se référant à un étalon. Comme on peut le noter sur la figure 88, les nanoparticules se déposent par plaques de quelques microns à quelques dizaines de microns, avec l'apparition de craquelures caractéristiques de la faible adhésion entre les couches de nanoparticules.

L'observation de ces films inhomogènes à l'échelle du MEB montre que bien que la première couche de nanoparticule présente une structure dense et ordonnée, les couches supérieures sont peu denses avec une structure hétérogène et désordonnée (figure 89).

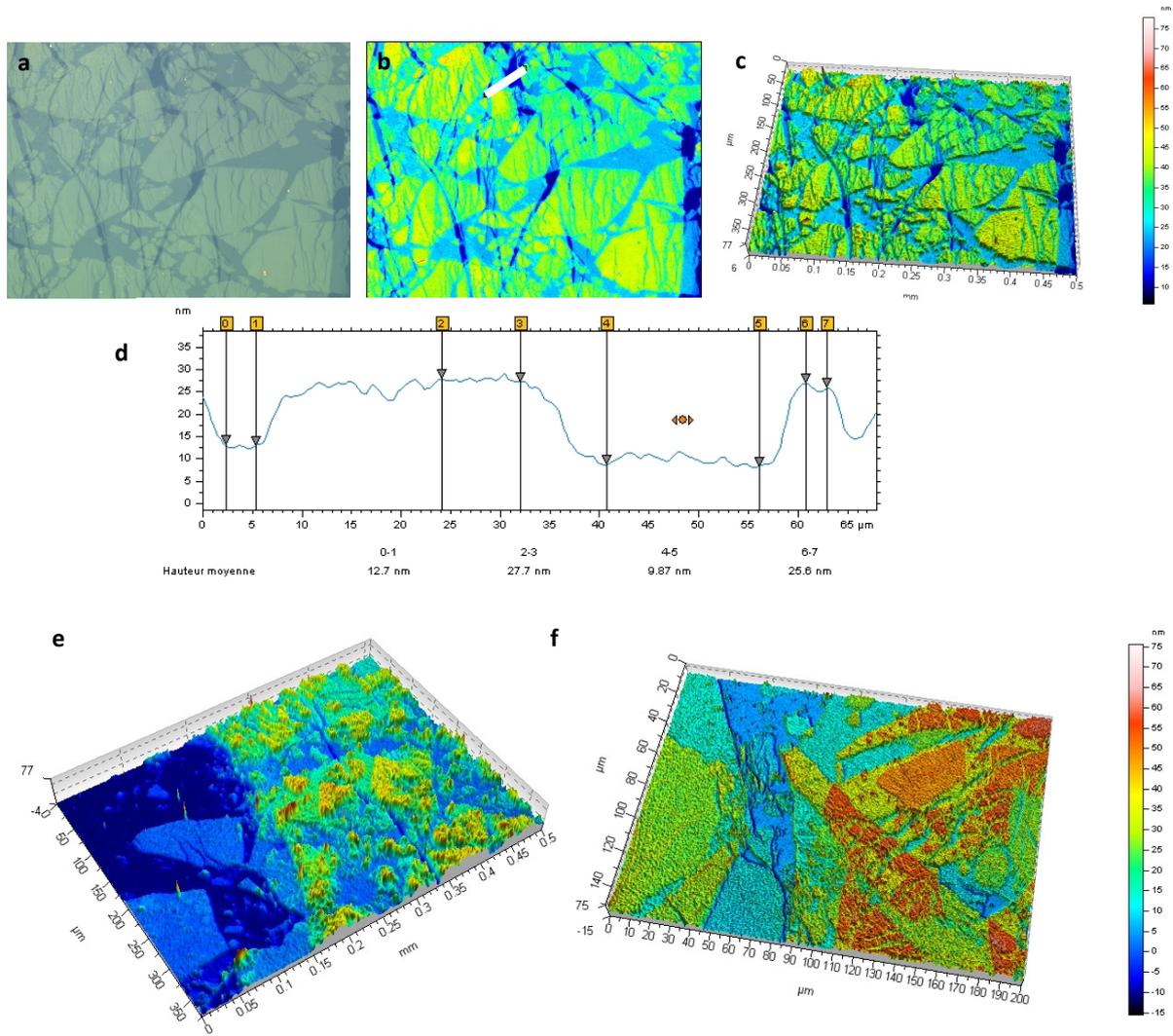


Figure 88 : a) image de microscopie optique en lumière polarisée d'un film multicouche inhomogène de nanoparticules de 10 nm de diamètre, b) reconstruction de l'épaisseur grâce à la variation de polarisation de la lumière réfléchie, c) vue à 3D de l'image b, d) profil de hauteur suivant la ligne blanche tracée sur l'image b, e et f) reconstructions à 3D d'images prises dans d'autres zones de l'échantillon.

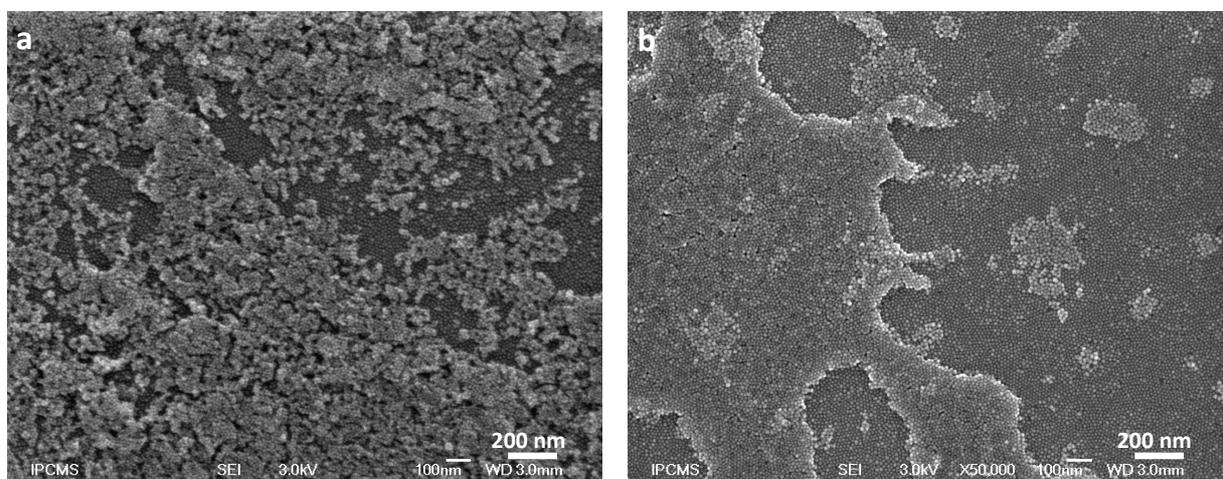


Figure 89 : exemples d'images MEB obtenues sur des films multicouche inhomogènes de nanoparticules.

Cependant, il a été possible de former des multicouches denses et homogènes de nanoparticules avec certains lots de nanoparticules. La figure 90 présente la caractérisation d'un film multicouche obtenu avec les nanoparticules NP10.

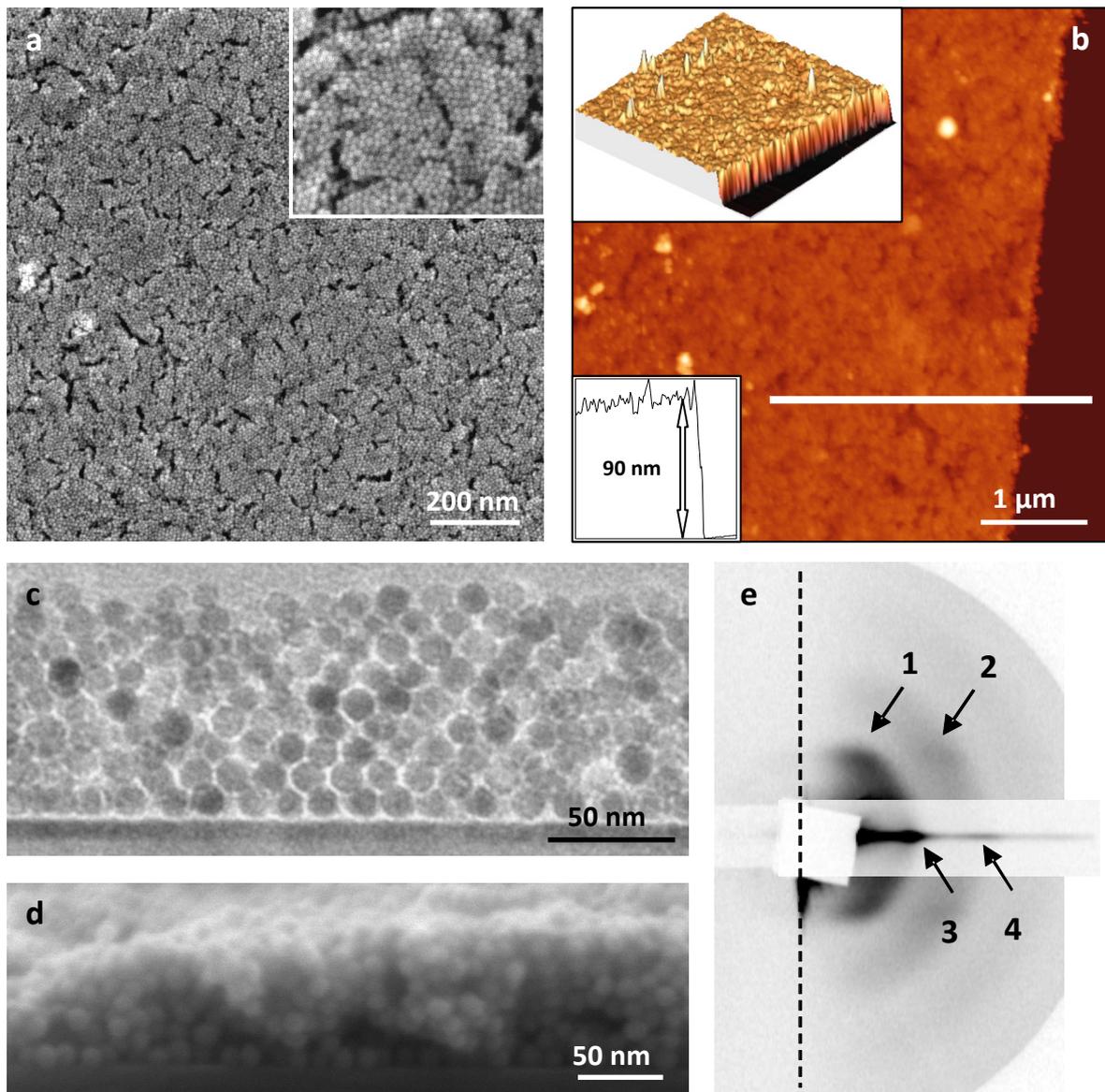


Figure 90 : a) image MEB d'un film de 10 couches de nanoparticules NP10 déposées sur silicium hydrophile vu par le dessus, avec une vue à plus fort grossissement en insert ; b) image AFM du même film, avec la section prise suivant la ligne blanche ; images d'une section du même film, réalisées par c) MET et par d) MEB ; e) cliché de diffraction obtenu sur le même film.

L'image MEB du film de nanoparticules en vue de dessus (figure 90a) montre que le film présente une structure dense par comparaison aux films présentés dans la figure 89. Le film comporte des craquelures qui apparaissent certainement lors du séchage du film. Quelques agrégats, qui apparaissent en blanc sur l'image, sont également visibles.

Le film a également été imagé par microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*). Une fine rayure a été réalisée dans le dépôt à l'aide d'une pointe afin de mettre à nu le substrat et ainsi de pouvoir mesurer l'épaisseur du réseau. Cette rayure apparaît en contraste sombre

sur l'image AFM présentée dans la figure 90b. Le profil de l'épaisseur, mesuré suivant la ligne blanche tracée sur la figure, permet de mesurer que l'épaisseur du film est environ de 90 nm, soit environ huit couches de NP10 recouvertes d'oléates. La rugosité mesurée sur le film de nanoparticules est d'environ 5 nm, soit la moitié du diamètre d'une nanoparticule, ce qui montre que l'épaisseur est assez bien définie.

Le film a également été imagé dans une section par microscopie électronique (figure 90c et d). Le substrat est simplement cassé au milieu du réseau de nanoparticules, avec les difficultés inhérentes à la découpe, et le substrat est placé dans le microscope parallèlement au faisceau d'électrons afin de visualiser directement la section du film. Pour les images MET, une fine tranche du substrat supportant le film est découpée à la scie à fil, et collée dans une matrice de résine, qui est polie mécaniquement jusqu'à ce que l'épaisseur de l'échantillon soit suffisamment faible pour permettre la transmission des électrons.

L'image MET confirme que la première couche est dense et bien arrangée régulièrement sur le substrat. Les nanoparticules présentent un certain degré d'organisation dans la direction normale au plan, bien que la rugosité inhérente à ce type de dépôt fasse que l'ordre se perde au fur et à mesure que des couches supplémentaires sont déposées. Il est également possible que la technique de préparation de l'échantillon assez agressive (en particulier pour le MET, où de fortes contraintes mécaniques sont induites par le polissage de l'échantillon) endommage le film de nanoparticules, et que la structure de l'échantillon soit en réalité plus ordonnée que ce qu'elle apparaît sur les images de MEB et de MET. Conformément à ce qui est observé en AFM, la hauteur de l'échantillon est assez bien définie. L'épaisseur mesurée est de 90 nm, en bon accord avec la mesure de l'épaisseur par AFM, sachant que ces deux techniques sont des techniques d'analyse locales.

La diffraction des rayons X aux petits angles a permis de sonder la structure de ce film à plus grande échelle (figure 90e). Les taches de diffraction caractéristiques de l'ordre d'empilement dans la direction normale au plan de l'échantillon apparaissent en position équatoriale. Une tache intense est observée en position équatoriale à  $\delta q = 0,73 \text{ nm}^{-1}$  avec une demi-largeur à mi-hauteur corrigée de  $\delta q_{\text{HWHM}} = 0,03 \text{ nm}^{-1}$  (noté (3)), suivi d'un deuxième maximum d'intensité plus faible à  $\delta q = 1,23 \text{ nm}^{-1}$  et  $\delta q_{\text{HWHM}} = 0,12 \text{ nm}^{-1}$  (noté (4)). La largeur de la deuxième tache est plus importante que celle de la première, ce qui indique que l'ordre d'empilement des nanoparticules est uniquement local. La période d'empilement ainsi calculée est de 8,8 nm, ce qui est inférieur au diamètre d'une nanoparticule. En supposant un empilement compact, on peut calculer que l'épaisseur d'une couche est égale à  $8,8 \times 2 / (3^{1/2}) = 10,2 \text{ nm}$ , ce qui est proche du diamètre d'une nanoparticule et correspond bien à l'épaisseur totale du film mesurée par AFM et par microscopie électronique.

Concernant l'ordre des nanoparticules dans le plan, les taches de diffractions visibles sur une monocouche (voir les taches notées (4) et (5) sur la figure 81b) sont désormais remplacées par des cercles continus (notés (1) et (2) sur la figure 90e), caractéristiques de couches présentant un ordre local dans chaque couche sans que l'ordre d'une couche soit relié à celui de ses couches voisines. En faisant l'analogie avec la diffraction des rayons X sur les plans atomiques d'un cristal, des cercles sont observés sur un matériau polycristallin, c'est-à-dire dans lequel il existe bien une structure ordonnée, mais où chaque domaine ordonné a une orientation cristallographique propre et aléatoire. Il est probable que l'organisation des nanoparticules dans des premières couches déposées soit proche de celui observé sur la monocouche, et que du fait de l'augmentation de la rugosité avec le nombre de

couches déposées, cet arrangement devienne de moins en moins ordonné dans les couches supérieures.

En conclusion, la formation de multicouches denses et homogènes s'est révélée plus difficile que celle des monocouches. Lorsque des échantillons denses ont été obtenus, l'analyse structurale par microscopie et par SAXS a permis de montrer que les nanoparticules sont localement ordonnées, tant dans le plan que hors du plan.

### **3.2.5. Conclusion**

Des films monocouche et multicouche de nanoparticules de différentes tailles ont été préparés par la technique de Langmuir-Blodgett. Les nanoparticules s'organisent en îlots dès le dépôt de la suspension, et la compression a pour effet de rapprocher ces îlots jusqu'à ce qu'ils entre en contact et fusionnent pour former un film dense, qui peut être transféré sur un substrat.

Il est nécessaire que les suspensions ne contiennent pas de molécules libres afin de former un film dense, et il faut également que les nanoparticules soient monodisperses afin d'obtenir un film homogène. Lorsque ces conditions sont réunies, le réseau de nanoparticules recouvre la totalité du substrat, et les nanoparticules s'arrangent avec un ordre hexagonal local. La séparation entre nanoparticules est de 2,5-3 nm environ.

La fonctionnalisation du substrat par des SAM a permis d'augmenter le degré d'ordre local, en particulier avec la SAM-COOH car le groupement d'acide carboxylique peut former des liaisons chélatantes avec l'oxyde de fer.

La réalisation de multicouche est plus difficile, mais dans certaines conditions, il est possible de former des multicouches denses et homogènes de nanoparticules d'épaisseur contrôlée.

### 3.3. Caractérisation magnétique des films minces de nanoparticules

Dans le chapitre 2, l'effet des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de différentes tailles a été analysé en comparant le comportement des nanoparticules en dispersion dans un polymère et en poudre. Dans ce chapitre, les propriétés magnétiques de ces mêmes nanoparticules assemblées en film par la technique de Langmuir-Blodgett sont présentées.

L'effet de la mise en forme en film mince monocouche et multicouche est détaillé pour les nanoparticules NP9 en comparant l'aimantation mesurée en fonction de la température et en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan du film ou perpendiculairement au plan du film. Dans un deuxième temps, l'effet de la taille des nanoparticules est détaillé en comparant le comportement magnétique des films monocouche de nanoparticules de différentes tailles (NP5, NP9 et NP16). Avant d'aborder les mesures magnétiques, l'influence théorique de la taille des nanoparticules et de leur séparation sur l'énergie d'anisotropie et l'énergie dipolaire est détaillée.

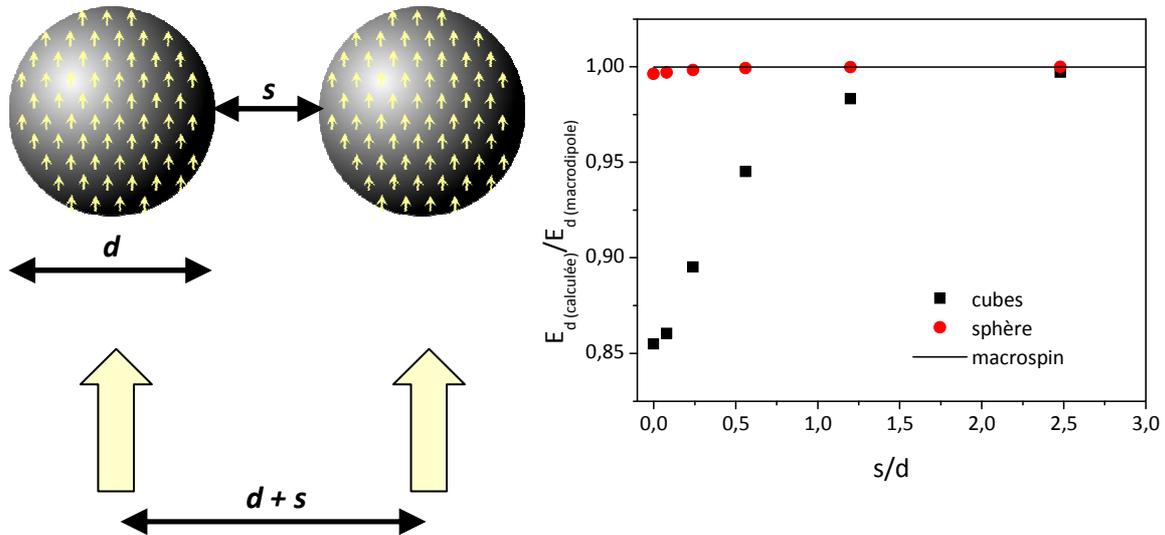
#### 3.3.1. Influence sur l'énergie d'anisotropie et l'énergie dipolaire

Afin de calculer l'interaction dipolaire entre nanoparticules dans un réseau, l'approximation du macrospin (aussi appelée approximation du dipôle ponctuel) est souvent utilisée. Elle consiste à supposer que la somme de l'aimantation de tous les moments atomiques répartis au sein d'une nanoparticule peut être assimilée à une aimantation unique située au centre de celle-ci. Cependant, lorsque deux nanoparticules sont proches, cette approximation n'est pas forcément valide car les moments atomiques sont situés à des distances différentes les uns des autres, et leurs interactions seront donc différentes en fonction de leur position dans la nanoparticule.

Afin de vérifier la validité de cette approximation, l'interaction entre les moments atomiques répartis régulièrement dans deux nanoparticules sphériques ou cubiques a été calculée de deux manières différentes par Fabrice Maingot (IPCMS). Dans un premier cas, l'énergie dipolaire totale est calculée comme la somme de l'énergie d'interaction dipolaire entre un moment et tous les autres sur tous les moments constituant les deux particules. Dans un deuxième cas, correspondant à l'approximation du macrospin, l'énergie dipolaire est celle liée à l'interaction entre deux dipôles situés au centre de chaque nanoparticule, et dont l'aimantation est égale à la somme de tous les moments atomiques compris dans la nanoparticule (figure 91). Les nanoparticules, de diamètre  $d$  (ou de côté  $d$  dans le cas du cube) sont séparées par une distance  $s$ .

La figure 91 présente le rapport des énergies dipolaires calculée suivant les deux méthodes en fonction du rapport entre la séparation entre particules  $s$  et le diamètre (ou le côté du cube)  $d$ . Ces calculs ont été effectués en considérant des moments alignés suivant la droite reliant le centre

des deux particules ou dans la direction perpendiculaire. Les résultats obtenus pour ces deux configurations sont similaires.



**Figure 91 :** représentation schématique des moments atomiques répartis dans deux nanoparticules sphériques de diamètre  $d$  séparées par une distance  $s$ , ainsi que de deux macrospins séparés d'une distance  $d + s$ . Energie dipolaire calculée en faisant la somme des interactions entre tous les moments dans le cas d'une sphère (en rouge) ou d'un cube (en noir), ainsi qu'entre deux macrospins (ligne noire).

Dans le cas de deux cubes, l'énergie calculée en sommant les interactions entre tous les moments est inférieure à celle calculée dans l'approximation du macrospin, et ce d'autant plus que la séparation entre les cubes est faible. La différence est négligeable pour une séparation entre cubes supérieure à deux fois son côté ( $s/d > 2$ ), et elle atteint 15% pour deux cubes en contact. Dans le cas de deux sphères, les deux méthodes de calcul conduisent à des différences négligeables, y compris lorsque la séparation entre particules est faible. L'approximation du macrospin peut donc être considérée comme valable dans le cas des sphères.

Le calcul de l'énergie dipolaire dans un réseau de nanoparticules n'est pas trivial, même en utilisant cette approximation, car l'interaction dipolaire est une interaction de longue portée, et il ne suffit donc pas de sommer les interactions sur les plus proches voisins. En utilisant l'approximation du macrospin, cette énergie a été calculée pour un réseau 2D de nanoparticules arrangées suivant différentes géométries (voir figure 13, page 28).<sup>96</sup> Pour un réseau 2D triangulaire de nanoparticules identiques, on obtient :

$$E_d = 2.8 \frac{\mu^2}{a^3} \quad \text{Équation 38}$$

avec  $\mu$  l'aimantation d'une nanoparticule et  $a$  la distance interparticule. En considérant que l'aimantation  $\mu$  de la nanoparticule est égale au produit de son volume  $V$  ( $v = \pi d^3/6$  pour une sphère) et de l'aimantation volumique  $M_s$ , et en notant que la distance interparticule est égale à la somme du diamètre  $d$  et de la séparation entre particule  $s$  ( $a = d + s$ ), on obtient :

$$E_d = 2.8 \frac{\left( M_s \frac{\pi d^3}{6} \right)^2}{(d + s)^3}$$

Équation 39

De même l'énergie d'anisotropie  $E_a$  d'une nanoparticule de constante d'anisotropie  $K$  peut s'écrire en fonction du diamètre de la nanoparticule :

$$E_a = KV = K \frac{\pi d^3}{6}$$

Équation 40

Le rapport entre l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie vaut alors :

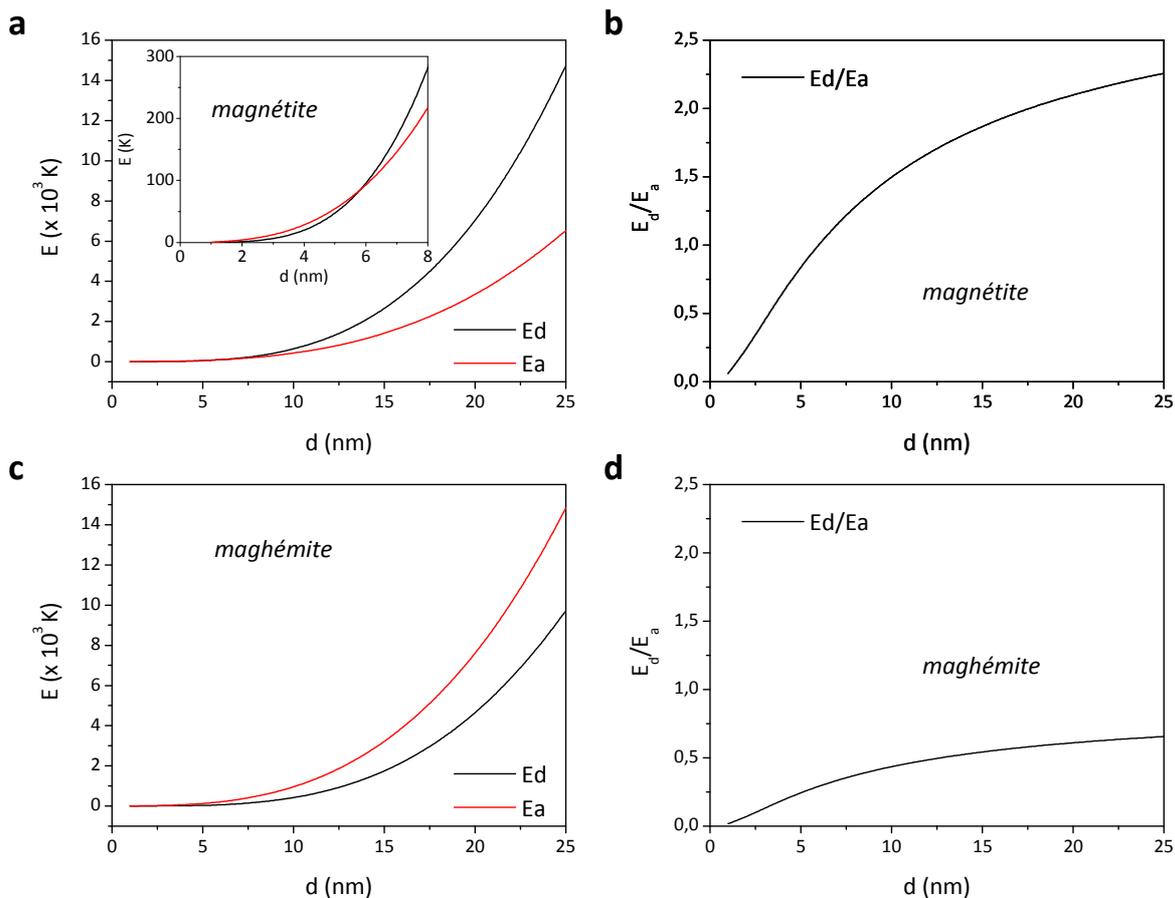
$$\frac{E_d}{E_a} = \frac{2.8\pi M_s^2}{6K} \left( \frac{d}{d + s} \right)^3$$

Équation 41

Quand la séparation  $s$  tend vers zéro (particules en contact), le rapport entre l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie tend vers une valeur qui dépend de l'aimantation à saturation  $M_s$  et de la constante d'anisotropie  $K$ .

La variation de l'énergie dipolaire et de l'énergie d'anisotropie, ainsi que du rapport entre ces deux énergies en fonction du diamètre de la particule sont données dans la figure 92, en prenant la valeur de l'aimantation à saturation  $M_s$  et la constante d'anisotropie magnétocristalline  $K$  de la maghémite massive (respectivement  $M_s = 390 \text{ emu/cm}^3$  et  $K = 2,5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ) et de la magnétite massive (respectivement  $M_s = 480 \text{ emu/cm}^3$  et  $K = 1,1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ). Une séparation entre nanoparticules  $s = 2,8 \text{ nm}$  a été considérée pour ces calculs, c'est-à-dire la moyenne entre la séparation mesurée sur les images MEB de la monocouche de nanoparticules NP9 ( $s = 2,5 \text{ nm}$ , voir §3.2.1.1, page 126) et celle mesurée par SAXS sur ce même film ( $s = 3,1 \text{ nm}$ , voir §3.2.1.2, page 127).

Dans le cas de la magnétite, l'énergie dipolaire est supérieure à l'énergie d'anisotropie pour un diamètre supérieur à 6 nm, et elle devient prédominante pour des nanoparticules de diamètre important. A l'inverse, dans le cas de la maghémite, l'énergie dipolaire est inférieure à l'énergie d'anisotropie quelque soit le diamètre des nanoparticules.



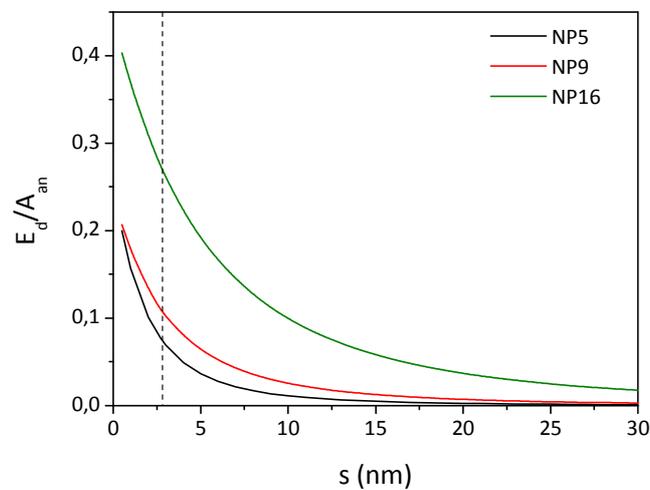
**Figure 92 :** a et c) variation de l'énergie dipolaire  $E_d$  (en noir) et de l'énergie d'anisotropie  $E_a$  (en rouge) en fonction du diamètre  $d$  de la nanoparticule (les énergies sont normalisée par la constante de Boltzmann et données en Kelvin), l'insert de la figure (a) représente la variation de  $E_a$  et de  $E_d$  pour les petits diamètres ; b et d) variation du rapport entre l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie en fonction du diamètre  $d$  de la nanoparticule. Les figures (a) et (b) sont tracées en prenant la constante d'anisotropie et l'aimantation à saturation de la magnétite massive et les figures (c) et (d) les valeurs de la maghémite massive.

Ces calculs ont été réalisés en prenant les valeurs de la constante d'anisotropie magnétocristalline et de l'aimantation à saturation des matériaux massifs. Dans la pratique, l'aimantation à saturation des nanoparticules diminue quand la taille des nanoparticules diminue, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie dipolaire. De plus, la constante d'anisotropie a tendance à augmenter en diminuant la taille des nanoparticules à cause de l'anisotropie de surface qui devient non négligeable. Cet effet a tendance à augmenter l'énergie d'anisotropie lorsque la taille des nanoparticules diminue. Enfin, les nanoparticules synthétisées sont de composition intermédiaire entre celle de la magnétite et celle de la maghémite, et on tend vers la forme oxydée lorsque la taille des nanoparticules diminue. L'oxydation des nanoparticules de magnétite a donc tendance à diminuer son aimantation et augmenter l'anisotropie.

Tous ces observations convergent vers une réduction du rapport  $M_s^2/K$  lorsque la taille des nanoparticules diminue. Ainsi, on peut s'attendre à ce que la variation du rapport entre l'énergie dipolaire et l'énergie magnétocristalline soit donc en pratique proche du comportement de la magnétite présenté dans la figure 92b pour le plus grandes tailles, avec une énergie dipolaire qui

domine l'énergie d'anisotropie. En diminuant la taille, le rapport entre les deux énergies va se rapprocher de celui de la maghémite, et même atteindre des valeurs inférieures au rapport  $E_d/E_a$  de la maghémite pour les plus petites tailles.

Une autre approche consiste à évaluer l'influence sur les interactions dipolaires de la séparation entre nanoparticule en partant de la constante d'anisotropie et de l'aimantation à saturation réelle de nanoparticules déterminées dans le chapitre 2 (voir tableau 13, page 102 pour l'aimantation à saturation et tableau 18, page 110 pour la constante d'anisotropie). La constante d'anisotropie déterminée pour les nanoparticules NP12 est entachée d'une très grande incertitude, et les calculs n'ont donc pas été effectués pour cette taille. La figure 93 présente la variation du rapport entre l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie pour les nanoparticules NP5, NP9 et NP16, en utilisant les valeurs de l'aimantation à saturation et de la constante d'anisotropie réelles.



**Figure 93 : rapport entre l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie en fonction de la séparation  $s$  entre les nanoparticules NP5, NP9 et NP16. La ligne pointillée indique la séparation mesurée sur le film de nanoparticules NP9 ( $s = 2,8$  nm).**

Le rapport entre l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie augmente quand la taille augmente pour les films de nanoparticules NP5, NP9 et NP16. Le rapport réel entre les deux énergies considérées est très inférieur à celui calculé avec les paramètres du matériau massif, ce qui s'explique par l'augmentation de l'anisotropie et la diminution de l'aimantation à saturation quand le diamètre diminue. Pour ces échantillons, l'énergie dipolaire est inférieure à l'énergie d'anisotropie quelle que soit la séparation entre les particules.

Pour la séparation mesurée sur le film de nanoparticules NP9 ( $s = 2,8$  nm), le rapport est égal à 7% pour NP5, 11% pour NP9 et 27% pour NP16. De plus, la séparation pour laquelle les interactions dipolaires deviennent négligeable (en supposant que c'est le cas quand  $E_d/E_a < 5\%$ ) est respectivement de 4 nm, 6 nm et 16 nm pour NP5, NP9 et NP16.

Ces quelques calculs simples montrent dans quelle mesure la taille des nanoparticules et leur séparation influencent l'intensité des interactions dipolaires. On peut donc s'attendre à ce que l'effet des interactions sur les propriétés magnétiques varie en conséquence, et que les effets soient plus importants pour les films de nanoparticules de plus grandes tailles.

Le paragraphe suivant est consacré à l'étude de l'effet des interactions dipolaires sur les cycles d'hystérèse et sur l'aimantation en fonction de la température pour le film monocouche et multicouche de nanoparticules NP9.

### **3.3.2. Nanoparticules de 9 nm**

Les films minces monocouche et multicouche de nanoparticules analysés dans ce paragraphe présentent une structure similaire à celle présentée pour les films de nanoparticules NP10 dans le paragraphe précédent. Une première caractérisation consiste à mesurer l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures. Le protocole de mesure est similaire à celui décrit dans le chapitre 2 (voir §2.3.2.1, page 90). L'aimantation a été mesurée en appliquant le champ soit dans le plan du substrat, soit dans la direction perpendiculaire au substrat.

#### ***3.3.2.1. Cycles d'aimantation***

Les cycles d'aimantation des nanoparticules assemblées en monocouche et en multicouche ne présentent pas d'ouverture de cycle à température ambiante, ce qui est caractéristique d'un comportement superparamagnétique à température ambiante. Le cycle d'aimantation s'ouvre en abaissant la température, et est caractérisé par un champ coercitif  $H_c$  et un rapport  $M_r/M_s$  qui augmentent (figure 94).

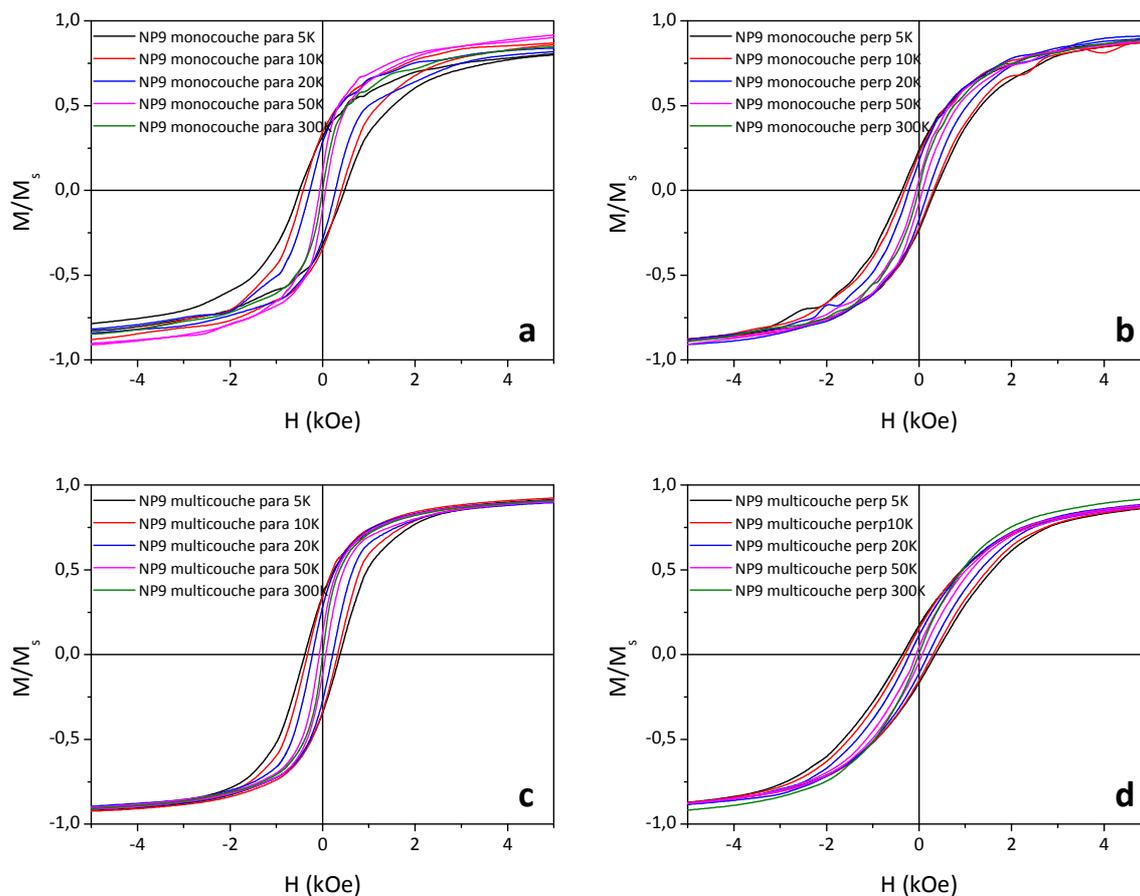


Figure 94 : aimantation des nanoparticules NP9 assemblées en film monocouche (a et b) et en film multicouche (c et d) en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan du film (a et c, notés « para ») et dans la direction perpendiculaire au film (b et d, notés « perp »).

La figure 95 représente la variation du champ coercitif  $H_c$  et du rapport  $M_r/M_s$  en fonction de la température mesurés sur les cycles d'aimantation présentés dans la figure 94.

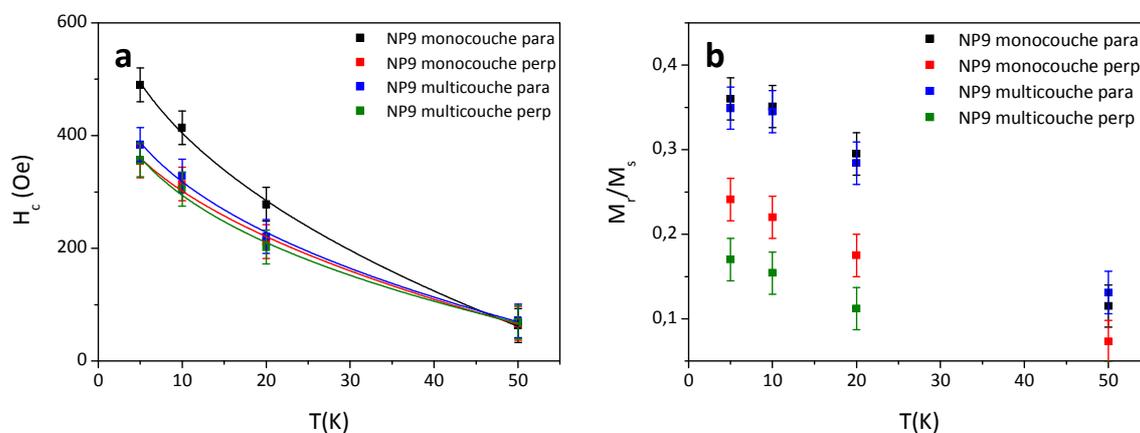


Figure 95 : a) champ coercitif et b) rapport  $M_r/M_s$  des nanoparticules NP9 assemblées en film monocouche et multicouche en fonction de la température, mesurés en appliquant le champ magnétique dans le plan du film (notés « para ») et dans la direction perpendiculaire au plan du film (notés « perp »).

Le champ coercitif des nanoparticules dans la monocouche est supérieur quand le champ magnétique est appliqué dans le plan du film par comparaison à celui mesuré avec le champ appliqué dans la direction perpendiculaire au film. Les champs coercitifs de la multicouche mesurés avec le champ magnétique appliqué dans le plan du film et dans la direction perpendiculaire sont similaires aux incertitudes de mesures près, bien qu'il semblerait que le champ coercitif avec le champ magnétique appliqué dans le plan du film soit légèrement supérieur à celui mesuré avec le champ magnétique appliqué perpendiculairement au film. Le champ coercitif de la monocouche est globalement plus élevé que celui de la multicouche.

D'autre part, les rapports  $M_r/M_s$  des nanoparticules assemblées en monocouche et en multicouche avec le champ magnétique appliqué dans le plan du film sont quasiment égaux. De plus, ils sont supérieurs aux rapports  $M_r/M_s$  mesurés en appliquant le champ perpendiculairement au plan du film. Contrairement à ce qui a été observé pour le champ coercitif, les rapports  $M_r/M_s$  avec le champ appliqué dans le plan du film sont très proches pour la monocouche et la multicouche, et très différents lorsque le champ est appliqué perpendiculairement au film. Dans ce dernier cas, le rapport  $M_r/M_s$  de la monocouche est supérieur à celui de la multicouche.

De manière générale, les cycles sont plus fermés en appliquant le champ magnétique dans la direction perpendiculaire au plan du film que dans le plan du film. Ceci indique que les aimantations des nanoparticules sont orientées préférentiellement dans le plan du film du fait de la mise en forme en film mince. En effet, le champ démagnétisant résultant des interactions dipolaires est plus important quand les aimantations sont orientées hors du plan du film que dans le plan du film.

Cependant, l'évolution du champ coercitif et celle du rapport  $M_r/M_s$  sont contradictoires : le champ coercitif de la multicouche de nanoparticules est identique en appliquant le champ perpendiculairement ou parallèlement au plan du film, ce qui tendrait à indiquer que le caractère anisotrope induit par la mise en forme en film mince est perdu lorsqu'il y a plusieurs couches de nanoparticules. A l'inverse, le rapport  $M_r/M_s$  des nanoparticules avec le champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan du film est inférieur pour la multicouche par comparaison avec la monocouche. Cette dernière observation tendrait à indiquer que l'effet du champ démagnétisant est plus important dans la multicouche que dans la monocouche, ce qui ne devrait pas être le cas.

La comparaison avec le champ coercitif et le rapport  $M_r/M_s$  de la poudre ne parvient pas à lever cette contradiction (voir figure 63, page 92). Si le caractère bidimensionnel de la mise en forme est perdu dans l'échantillon multicouche, ce dernier devrait présenter un comportement similaire à celui de la poudre. Cependant, le champ coercitif mesuré sur la poudre des nanoparticules NP9 ( $H_c = 560$  Oe à 5 K) est largement supérieur à celui de la multicouche, et même légèrement supérieur à celui de la monocouche. De plus, le rapport  $M_r/M_s$  de la poudre ( $M_r/M_s = 0,29$  à 5 K) est intermédiaire à celui de la monocouche et celui de la multicouche.

Cette difficulté à tirer des conclusions claires est due à la complexité des contributions dont dépendent le champ coercitif et l'aimantation rémanente. En effet, le champ coercitif dépend de toutes les sources d'anisotropies : anisotropie magnétocristalline, anisotropie de surface, anisotropie de forme, et anisotropie induite par le couplage dipolaire entre les aimantations des nanoparticules. Les mesures sur les nanoparticules diluées ont permis de mesurer la contribution de l'anisotropie des nanoparticules isolées, qui se limite en première approximation à l'anisotropie magnétocristalline et

à l'anisotropie de surface. Cependant, il est très difficile de distinguer les effets de chaque source d'anisotropie et de quantifier l'importance de chacune d'entre elles dans le comportement global de l'échantillon. La variation de l'aimantation rémanente indique clairement que l'anisotropie de forme a une influence sur le comportement de l'aimantation. La formation de domaines avec les aimantations des nanoparticules couplées entre elles constitue une source d'anisotropie supplémentaire, qui, combinée aux autres sources d'anisotropie, peut masquer les effets sur le champ coercitif de l'anisotropie due à la mise en forme à deux dimensions.

De la même manière à ce qui avait été fait pour les nanoparticules NP9 sous forme de poudre et dispersées dans le PMMA, la variation du champ coercitif en fonction de la température a été ajustée avec l'équation 28 (page 93) afin d'extraire le champ d'anisotropie. La valeur de l'exposant  $\alpha$  obtenue pour tous les films est proche (aux incertitudes près) de la valeur théorique  $\alpha = 0,5$ , comme c'était le cas pour les nanoparticules NP9 dispersées et en poudre. Les valeurs des champs d'anisotropie déduites de l'ajustement pour les films monocouche et multicouche sont données dans le tableau 22, avec également à titre de comparaison les valeurs mesurées sur la poudre et la dispersion des nanoparticules NP9 présentées dans le §2.3.3.2 (page 94).

**Tableau 22 : champ d'anisotropie  $H_K$  et constante d'anisotropie déduits de l'ajustement de la variation du champ coercitif en fonction de la température avec l'équation 28.**

Echantillon	$H_K$ (Oe)	$K$ ( $\times 10^5$ erg.cm <sup>-3</sup> )
monocouche (H // plan)	1575 ± 256	2,0 ± 0,5
monocouche (H ⊥ plan)	1074 ± 284	1,4 ± 0,5
multicouche (H // plan)	1322 ± 368	1,7 ± 0,7
multicouche (H ⊥ plan)	1325 ± 526	1,7 ± 0,9
Dispersion	1980 ± 650	2,6 ± 1,1
Poudre	1492 ± 320	1,9 ± 0,6

Le champ d'anisotropie mesuré suit la même tendance que ce qui a été décrit précédemment concernant le champ coercitif: la valeur pour la monocouche avec le champ magnétique appliqué dans le plan de l'échantillon est supérieure aux valeurs mesurées sur la monocouche avec le champ magnétique appliqué dans la direction perpendiculaire au plan du film et aux valeurs mesurées sur la multicouche, quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué. Les constantes d'anisotropies effectives ont été déduites du champ d'anisotropie ( $HK = 2K/M_s$ , avec  $K$  la constante d'anisotropie et  $M_s$  l'aimantation à saturation des nanoparticules). Les valeurs obtenues sont inférieures à celle mesurée pour les nanoparticules diluées, ce qui peut être attribué aux fortes interactions dipolaires entre les nanoparticules assemblées en films minces.

En conclusion, la comparaison des cycles d'hystérèse en fonction de la mise en forme de l'échantillon est assez problématique. Il apparaît que du fait des interactions dipolaires, l'aimantation des nanoparticules en monocouche se met sans ambiguïté préférentiellement dans le plan du film. La variation du champ coercitif dépend de toutes les sources d'anisotropies présentes dans l'échantillon, et les tendances observées peuvent donc avoir de multiples origines. En particulier,

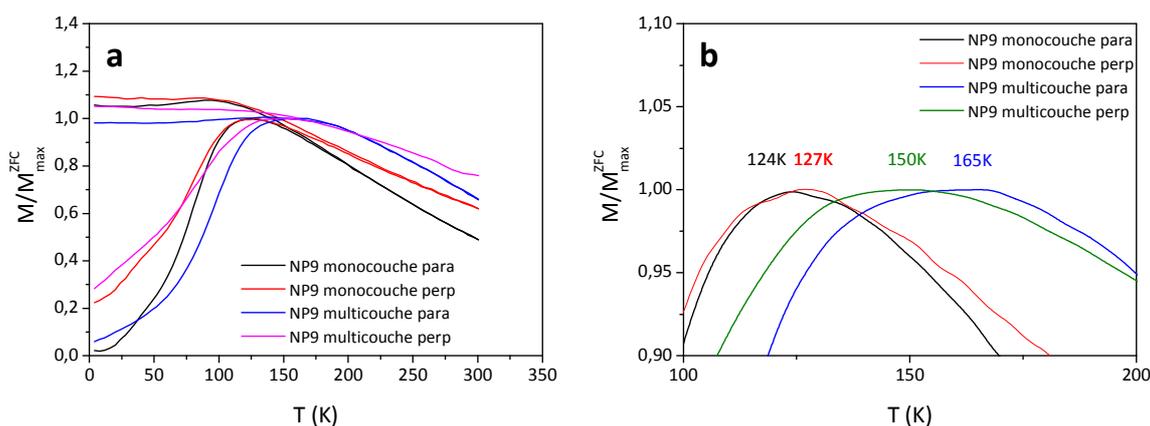
l'interaction dipolaire peut coupler les aimantations des nanoparticules suivant un ordre de type ferromagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin, avec la présence de parois et de domaines dont la modélisation analytique est impossible.

Les interactions dipolaires influent non seulement sur l'aimantation en fonction du champ magnétique, mais également sur l'aimantation en fonction de la température, qui est présentée dans le paragraphe suivant.

### 3.3.2.2. Aimantation en fonction de la température

#### 3.3.2.2.1. Aimantation sous un champ statique

L'aimantation en fonction de la température sous un champ statique de 75 Oe des nanoparticules organisées en film monocouche et multicouche (courbe ZFC/FC) est présentée dans la figure 96. Les courbes sont tracées avec l'aimantation normalisée par rapport au maximum de l'aimantation de la courbe ZFC.



**Figure 96 :** a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température pour les nanoparticules organisées en monocouche et en multicouche avec le champ magnétique appliqué dans le plan du film (noté « para ») et dans la direction perpendiculaire au plan du film (noté « perp »). b) détail des courbes ZFC autour du maximum de l'aimantation.

Les températures du maximum de la courbe ZFC  $T_{\max}^{\text{ZFC}}$  relevées dans la figure 96 sont données dans le tableau 23, avec également à titre de comparaison les températures mesurées pour les mêmes nanoparticules dispersées dans le PMMA et sous forme de poudre (voir figure 64, page 94).

**Tableau 23 : températures du maximum de la courbe ZFC  $T_{\max}^{\text{ZFC}}$  pour les nanoparticules NP9 assemblées en monocouche, en multicouche, dispersées dans le PMMA et sous forme de poudre.**

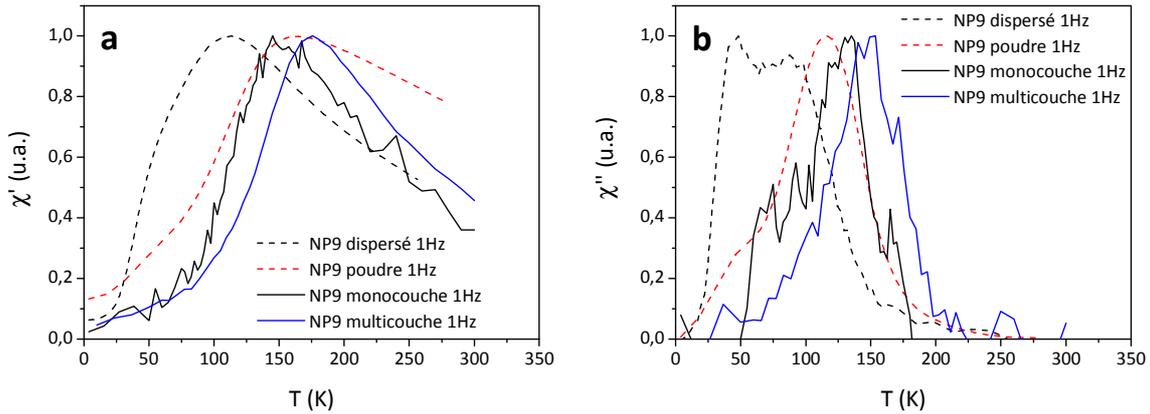
<b>Echantillon</b>	<b><math>T_{\max}^{\text{ZFC}}</math> (K)</b>
monocouche (H // plan)	124
monocouche (H $\perp$ plan)	127
multicouche (H // plan)	150
multicouche (H $\perp$ plan)	165
Dispersion	103
Poudre	145

Le maximum de la courbe ZFC varie entre 124 K et 165 K pour les nanoparticules assemblées en film. La température du maximum de la courbe ZFC des multicouches est supérieure à celle des monocouches, ce qui indique que les interactions dipolaires entre nanoparticules sont plus fortes dans la multicouche que dans la monocouche. Les aimantations à basse température enregistrées après avoir refroidi l'échantillon sans champ appliqué (courbe ZFC) et avec un champ magnétique appliqué (courbe FC) sont inférieures quand le champ magnétique est appliqué dans le plan du film par comparaison au cas où le champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire au plan du film.

Enfin, le maximum de la ZFC des multicouches est à peu près égal à celui de la poudre. Ceci suggérerait que les multicouches présentent un comportement proche de celui de la poudre, et donc que l'effet de l'anisotropie clairement observé dans la monocouche est, au moins en partie, perdu dans la multicouche. Cependant, l'allure de la ZFC/FC à basse température dépend de la direction d'application du champ, montrant qu'il existe bien encore une anisotropie de forme dans les multicouches.

#### **3.3.2.2.2. Aimantation sous un champ alternatif**

Les aimantations des nanoparticules en fonction de la température et sous un champ alternatif de 3,5 Oe appliqué à une fréquence de 1 Hz dans le plan du film pour les nanoparticules NP9 organisées en monocouche et en multicouche sont présentées dans la figure 97. Les aimantations des nanoparticules en dispersion dans le PMMA et sous forme de poudre, qui ont été discutées dans le §2.3.3.2.2 (page 95) sont également représentées.



**Figure 97 : a) partie réelle et b) partie imaginaire de la susceptibilité en fonction de la température pour les nanoparticules NP9 organisées en monocouche et en multicouche mesurée sous un champ magnétique de 3,5 Oe appliqué à une fréquence de 1 Hz.**

Les températures du maximum de la partie réelle  $T_{\max}^{\chi'}$  et de la partie imaginaire  $T_{\max}^{\chi''}$  relevées dans la figure 97 sont données dans le tableau 24, avec également à titre de comparaison les températures mesurées pour les mêmes nanoparticules dispersées dans le PMMA et sous forme de poudre (voir figure 65, page 95).

**Tableau 24 : températures du maximum de la partie réelle  $T_{\max}^{\chi'}$  et de la partie imaginaire  $T_{\max}^{\chi''}$  pour les nanoparticules NP9 assemblées en monocouche, en multicouche, dispersées dans le PMMA et sous forme de poudre.**

Echantillon	$T_{\max}^{\chi'}$ (K)	$T_{\max}^{\chi''}$ (K)
monocouche (H // plan)	156	50
multicouche (H // plan)	177	115
Dispersion	112	127
Poudre	164	147

Le maximum de  $\chi'$  de la multicouche apparaît à une température supérieure à celui de la monocouche. La température du maximum de  $\chi'$  de la poudre est intermédiaire à celles de la multicouche et de la monocouche, comme c'était également le cas pour la température du maximum de la ZFC. La température du maximum de  $\chi''$ , qui est égale à la température de blocage des nanoparticules, est plus élevée pour la multicouche que pour la monocouche, elle-même plus élevée que pour la poudre. L'augmentation de la température de blocage est due à l'augmentation des interactions dipolaires,<sup>98, 111, 120</sup> et ces observations montrent que les interactions dipolaires entre nanoparticules dans la multicouche sont plus fortes que celles dans la monocouche, elles-mêmes plus fortes que les interactions dipolaires entre nanoparticules dans la poudre. Ce comportement est différent de celui rapporté par Poddar *et al.* sur des monocouches et multicouches de nanoparticules d'oxyde de fer de 8,5 nm de diamètre. Ces auteurs observent en effet que la température de blocage

des nanoparticules en multicouche est inférieure à celle des nanoparticules en monocouche (voir figure 18, page 33).

### **3.3.2.3. Conclusion**

La mise en forme des nanoparticules dans un film mince induit sans aucun doute une anisotropie qui se manifeste par une baisse de l'aimantation rémanente lorsque le champ est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon.

La détermination de l'influence des interactions dipolaires entre nanoparticules sur les cycles d'hystérèse suivant la mise en forme à deux dimensions ou trois dimensions est cependant complexe : la variation du champ coercitif dépend de beaucoup de paramètres qui ne peuvent être quantifiés précisément, et il est donc difficile d'interpréter les variations observées. La variation de l'aimantation en fonction de la température conduit aussi à des résultats difficiles à interpréter.

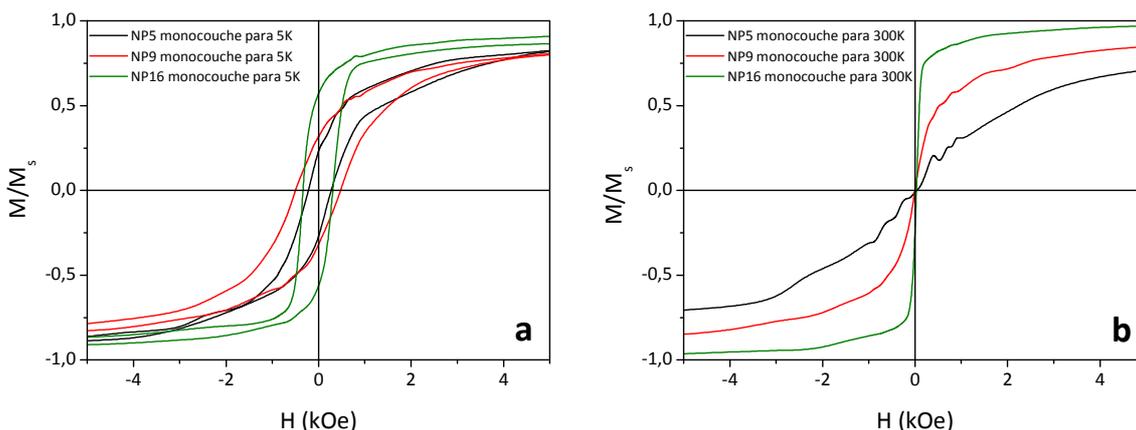
Il apparaît que le couplage entre les aimantations des nanoparticules est complexe, en particulier dans la multicouche. Les aimantations peuvent s'arranger de manière plus ou moins corrélées dans des domaines de taille variable et il est en pratique impossible de prédire quelle configuration sera stabilisée par les interactions dipolaires, dans la multicouche en particulier.

### **3.3.3. Influence de la taille des nanoparticules**

L'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie dépendent toutes deux de la taille des nanoparticules. L'influence de la taille des nanoparticules assemblées en film sur leurs propriétés magnétiques sera évaluée en comparant les cycles d'aimantation et l'aimantation en fonction de la température pour les films monocouche de NP5, NP9, et NP16.

#### **3.3.3.1. Influence sur les cycles d'aimantation**

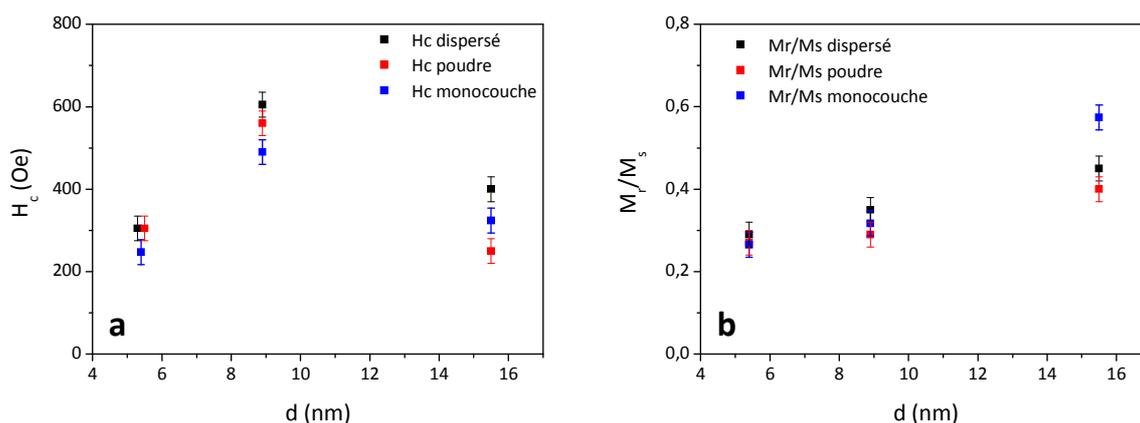
L'influence des interactions dipolaires sur les propriétés des nanoparticules de différentes tailles assemblées en films monocouches sera abordée *via* l'influence de la taille des nanoparticules sur les cycles d'aimantation à 5 K et 300 K (figure 98).



**Figure 98 :** cycle d'aimantation des nanoparticules NP5, NP9, NP12 et NP16 assemblées en monocouches en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan du film à a) 5K et b) 300K.

Les courbes d'aimantation à 300 K sont caractéristiques de nanoparticules superparamagnétiques au dessus de la température de blocage. L'aimantation approche de la saturation d'autant plus rapidement que la taille des nanoparticules augmente, conformément à ce qui avait été observé avec les mêmes nanoparticules sous forme de poudre et dispersées dans le PMMA.

Les courbes d'aimantation à 5 K sont caractéristiques de nanoparticules en dessous de leur température de blocage, avec un champ coercitif  $H_c$  et un rapport  $M_r/M_s$  non nuls. Les valeurs du champ coercitif  $H_c$  et du rapport  $M_r/M_s$  à 5 K ont été tracés en fonction de la taille des nanoparticules dans la figure 99, ainsi que celles des nanoparticules sous forme de dispersion et de poudre détaillées dans la figure 69 (page 102).



**Figure 99 :** a) champ coercitif  $H_c$  et b) rapport  $M_r/M_s$  à 5 K des nanoparticules NP5, NP9 et NP16 à l'état de dispersion (en noir), de poudre (en rouge) et assemblées en monocouche (en bleu) en fonction de leur diamètre.

La variation du champ coercitif en fonction de la taille des nanoparticules est similaire pour la monocouche et la dispersion. Le champ coercitif des nanoparticules assemblées en monocouche est inférieur à celui des nanoparticules à l'état de dispersion quel que soit le diamètre des

nanoparticules. Le rapport  $M_r/M_s$  des nanoparticules dans la monocouche est légèrement inférieur à celui des nanoparticules en dispersion pour NP5, similaire pour NP9 et il est supérieur pour NP16.

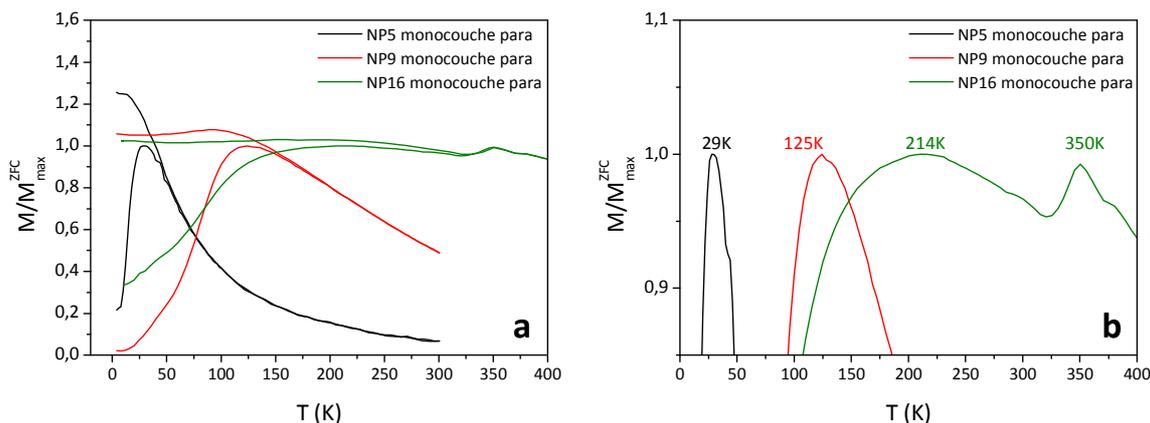
Kechrakos et Trohidou ont simulé par la méthode de Monte-Carlo les cycles d'aimantation de nanoparticules ferromagnétiques arrangées en réseau hexagonal dans une monocouche. Ils notent une diminution du champ coercitif et une augmentation du rapport  $M_r/M_s$  avec l'augmentation des interactions entre nanoparticules.<sup>143, 158</sup> Ces calculs correspondent à ce qui est observé pour la variation entre l'échantillon NP9 et NP16, qui est celui dans lequel les interactions dipolaires entre nanoparticules sont les plus fortes. La diminution du rapport  $M_r/M_s$  avec l'augmentation des interactions par rapport à l'échantillon dispersé observée pour les échantillons NP5 et NP9 est en accord avec la tendance observée pour ces mêmes nanoparticules en poudre et en dispersion.

La distance entre nanoparticules dans la poudre et dans les films est *a priori* comparable. Cependant, la poudre peut être considérée comme un assemblage tridimensionnel de nanoparticules avec un arrangement aléatoire, alors que les nanoparticules en film sont assemblées suivant un arrangement bidimensionnel avec un ordre hexagonal local. Cette différence dans l'ordre et la dimensionnalité de l'assemblage ne semble pas avoir d'influence (du point de vue qualitatif) sur l'effet des interactions dipolaires sur les cycles d'aimantation des nanoparticules NP5 et NP9. En effet, autant dans le cas de la poudre que dans le cas de la monocouche, les interactions d'intensité modérée ont pour effet de diminuer le champ coercitif et le rapport  $M_r/M_s$  par comparaison aux nanoparticules dispersées. A l'inverse, lorsque les interactions dipolaires sont importantes, comme c'est le cas pour l'échantillon NP16, un arrangement aléatoire des nanoparticules comme dans la poudre induit une diminution du rapport  $M_r/M_s$ , alors qu'un arrangement hexagonal à deux dimensions entraîne une augmentation du rapport  $M_r/M_s$ .

### **3.3.3.2. Influence sur l'aimantation en fonction de la température**

L'influence des interactions dipolaires sur l'aimantation des nanoparticules de différentes tailles assemblées en monocouche en fonction de la température sera abordée dans ce paragraphe. L'aimantation a été mesurée sous un champ magnétique statique (courbes ZFC/FC) ou alternatif appliqué dans le plan de la monocouche.

La figure 100 présente les courbes ZFC/FC des nanoparticules assemblées en monocouche pour les nanoparticules NP5, NP9 et NP16.



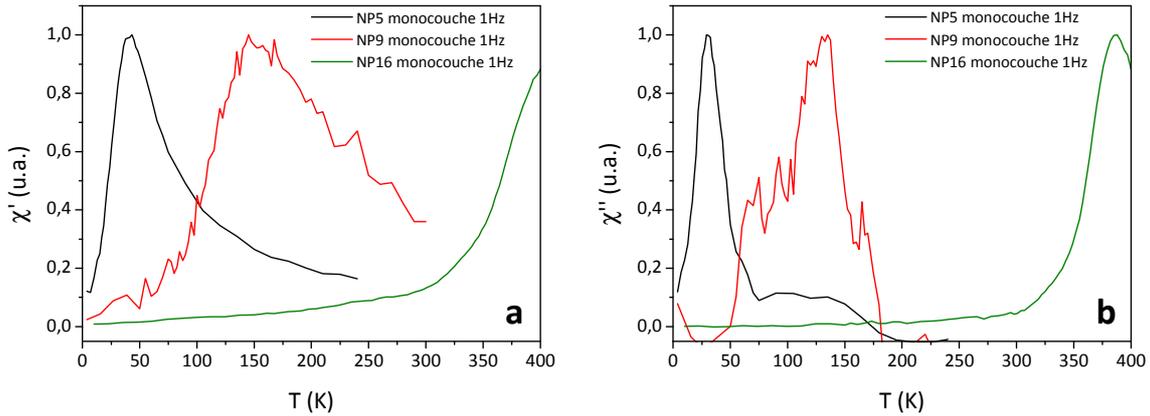
**Figure 100 :** a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température pour les nanoparticules NP5, NP9 et NP16 assemblées en monocouche avec le champ magnétique appliqué dans le plan du substrat ; b) détail autour du maximum de l'aimantation.

De manière générale, la température du maximum de la ZFC augmente quand la taille des nanoparticules augmente. Cette évolution confirme que l'intensité des interactions dipolaires dans les monocouches augmente quand la taille des nanoparticules augmente. Cependant, la ZFC de NP16 présente un maximum très large autour de 214 K, et un deuxième pic plus étroit à 350 K, qui est aussi présent dans la FC. De plus, l'aimantation ne diminue que très faiblement en augmentant la température au dessus de la température du maximum de la courbe ZFC. La courbe FC présente un quasi-plateau sur toute la gamme de température mesurée. Ce comportement peut être le signe de l'existence d'un ordre superferromagnétique pour les nanoparticules NP16 lorsqu'elles sont assemblées en monocouche. Le pic à 350 K serait alors la température d'ordre superferromagnétique, assimilable à une température de Curie en faisant l'analogie avec le ferromagnétisme.

Dans le cas où il existe un ordre superferromagnétique, on ne devrait pas observer de température de blocage en dessous de la température de Curie. En effet, les aimantations sont déjà gelées par les interactions dipolaires, et le phénomène de blocage de l'aimantation dû à l'anisotropie des nanoparticules isolées ne peut donc pas être distingué.

Enfin, la courbe ZFC des nanoparticules NP16 présente un épaulement vers 120 K et vers 50 K qui pourraient être dus à la transition de Verwey de la magnétite.<sup>8</sup> Cette transition est très sensible à la déviation de stœchiométrie, ce qui explique qu'elle ne soit pas visible pour les plus petites nanoparticules, qui sont oxydées. Les nanoparticules NP16 ont une composition proche de la magnétite stœchiométrique, comme le suggère le paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X, ce qui explique que la transition de Verwey soit uniquement visible dans cet échantillon.

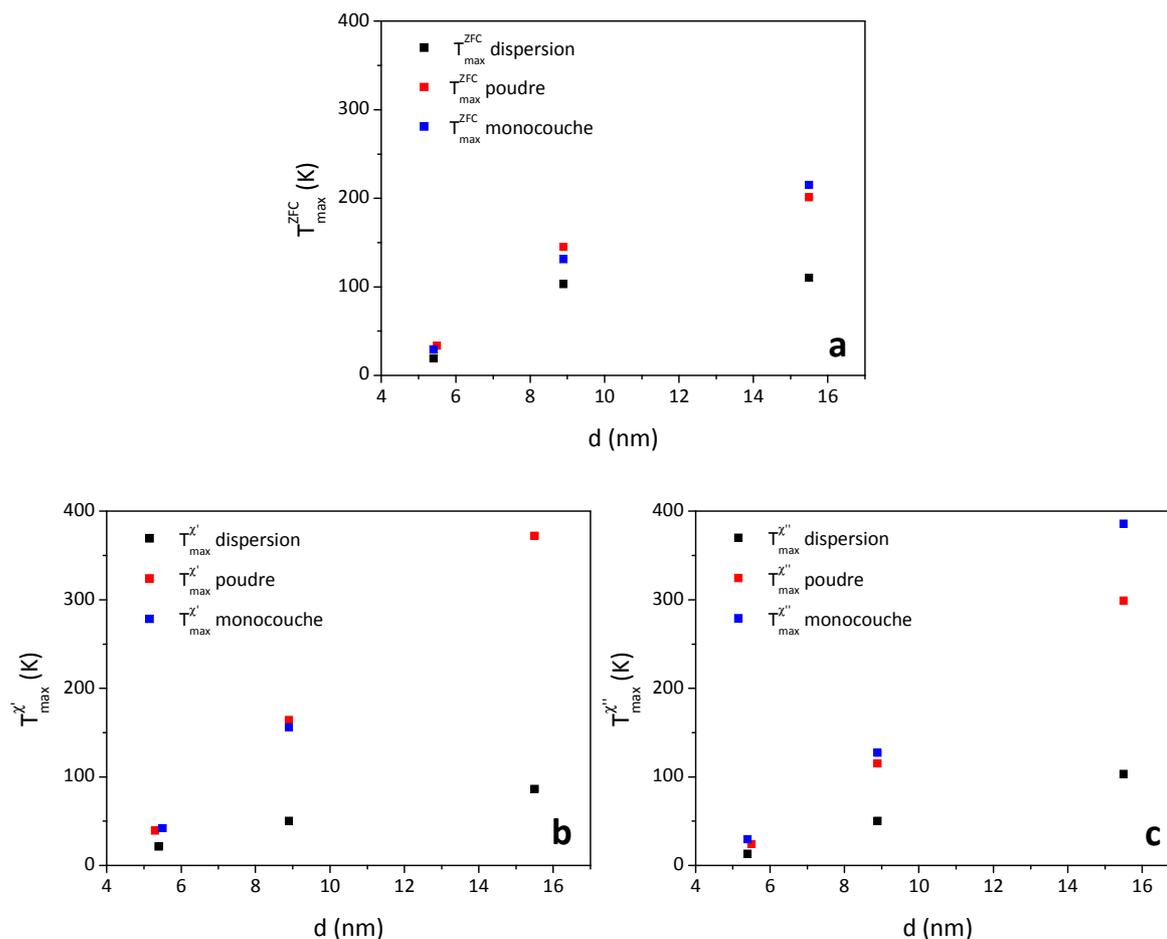
La figure 101 présente la variation de la partie réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité des nanoparticules assemblées en monocouche en fonction de la température pour les différentes tailles de nanoparticules enregistrées sous un champ de 3,5 Oe appliqué dans le plan de l'échantillon à une fréquence de 1 Hz.



**Figure 101 : a) partie réelle  $\chi'$  et b) partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité des nanoparticules assemblées en monocouche en fonction de la température pour les différentes tailles de nanoparticules enregistrées sous un champ de 3,5 Oe appliqué dans le plan de l'échantillon à une fréquence de 1 Hz.**

La variation de la température du maximum de la partie réelle et de la partie imaginaire de la susceptibilité observée est identique à celle constatée pour la température du maximum de la ZFC. La température du maximum de la partie réelle de la susceptibilité des nanoparticules NP16 est supérieure à 400 K, et elle n'a pas pu être mesurée car la température de mesure du SQUID que nous avons utilisé est limitée à 400 K. Contrairement à ce qui a été observé pour la ZFC des nanoparticules NP16, un seul pic est visible sur la susceptibilité en fonction de la température dans la gamme de températures accessibles. Ce pic peut, comme celui de la ZFC des nanoparticules NP16, être attribué à la température de Curie superferromagnétique.

Les températures des maxima de la ZFC ( $T_{\max}^{\text{ZFC}}$ ), de la partie réelle ( $T_{\max}^{\chi'}$ ) et de la partie imaginaire ( $T_{\max}^{\chi''}$ ) de la susceptibilité pour les nanoparticules sous forme de dispersion, de poudre et assemblées en monocouche sont tracées en fonction de leur diamètre dans la figure 102.



**Figure 102 : températures des maxima a) de la ZFC ( $T_{\max}^{\text{ZFC}}$ ), b) de la partie réelle ( $T_{\max}^{X'}$ ) et c) de la partie imaginaire ( $T_{\max}^{X''}$ ) de la susceptibilité pour les nanoparticules NP5, NP9 et NP16 sous forme de dispersion (en noir), de poudre (en rouge) ou assemblées en monocouche (en bleu) en fonction de leur diamètre.**

Les températures des maxima de la ZFC, de la partie réelle et de la partie imaginaire de la susceptibilité sont plus élevées pour les nanoparticules dans la monocouche que dans la poudre, elles-mêmes plus élevées que celles dans la dispersion pour NP5, NP9 et NP16.

Toutes ces observations concordent à montrer que l'effet des interactions dipolaires entre nanoparticules est plus important dans la monocouche que dans les nanoparticules sous forme de poudre, ce qui se traduit par une augmentation de la température de blocage (ou l'apparition d'un ordre superferromagnétique dans le cas des nanoparticules NP16).

La distance moyenne entre nanoparticules dans la poudre n'a pas été mesurée, contrairement à ce qui a été fait pour les nanoparticules assemblées en monocouche. Cependant, la séparation entre nanoparticule doit être assez proche de celle mesurée dans la monocouche, et il est donc probable que l'intensité des interactions soit assez proche dans ces deux systèmes. La différence dans le décalage de la température de blocage vient donc de la mise en forme de l'échantillon : les nanoparticules dans la poudre sont désordonnées et distribuées à trois dimensions, alors qu'elles sont ordonnées en monocouche avec un ordre hexagonal local dans le film.

Poddar et al. ont observé que la température de blocage de nanoparticules ordonnées en multicouche était inférieure à celle des mêmes particules en monocouche.<sup>107</sup> Le raisonnement que ces auteurs tiennent afin d'expliquer la différence de température de blocage observée entre les nanoparticules en monocouche et en multicouche peut être étendu à la comparaison entre les particules en monocouche et en poudre. A une température inférieure à la température de blocage des particules, les moments sont gelés dans la direction qui leur est énergétiquement la plus favorable. Cette configuration dépend essentiellement des interactions dipolaires entre nanoparticules, et ces dernières ont tendance à aligner les aimantations dans le plan du film pour la monocouche. Dans la monocouche, le retournement de l'aimantation passe par une rotation des moments dans le plan du film, ce qui induit une barrière d'énergie assez élevée. A l'inverse, dans la poudre, les interactions dipolaires entre nanoparticules n'imposent pas de direction privilégiée à l'aimantation, ce qui réduit la barrière énergétique pour le retournement de l'aimantation.

### **3.3.3.3. Conclusion**

Les interactions dipolaires ont pour effet d'augmenter la température de blocage des nanoparticules. Ces interactions ont un effet plus prononcé dans la monocouche du fait de la mise en forme à deux dimensions des nanoparticules.

De plus, les interactions dipolaires augmentant avec la taille des nanoparticules, le système dans lequel ces interactions sont les plus fortes est la monocouche des nanoparticules NP16. De fait, la ZFC/FC suggère l'apparition d'un ordre superferromagnétique qui n'est évident ni pour les autres tailles de nanoparticules, ni pour la poudre des nanoparticules NP16.





**Chapitre 4:**  
**propriétés de transport électronique**  
**des films minces de nanoparticule**



La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est un matériau conducteur avec une forte polarisation de spin des électrons au niveau de Fermi,<sup>299</sup> ce qui devrait en théorie conduire à une magnétorésistance élevée. Cependant, les valeurs de magnétorésistance obtenues sur des couches minces de magnétite élaborées par voie physique ne sont pas très élevées,<sup>179</sup> alors que des valeurs beaucoup plus importantes ont été obtenues avec des réseaux de nanoparticules.<sup>165, 177</sup>

Le transport électronique dans des réseaux de nanoparticules est très résistif car les électrons doivent passer la barrière isolante entre les nanoparticules. De plus, il faut assurer un bon contact entre les électrodes et les nanoparticules. Afin de réduire la résistance totale du circuit, une solution consiste à mesurer le transport à travers un petit nombre de nanoparticules, c'est-à-dire entre deux électrodes séparées par une courte distance, et à travers plusieurs chemins en parallèle, c'est-à-dire en utilisant des électrodes d'une grande longueur. Le fait de mesurer le transport en sommant les contributions de plusieurs chemins permet d'atténuer les effets des irrégularités, comme par exemple la distribution des distances interparticules ou les différences de contact entre les électrodes et les particules.

Les nanoparticules ont été déposées entre deux électrodes par la technique de Langmuir-Blodgett et les propriétés de transport électronique à travers le réseau de nanoparticules ont été mesurées en fonction de la tension appliquée, de la température et du champ magnétique. Dans un premier temps, la fabrication des électrodes sera présentée, puis l'évolution de la résistance en fonction de la température et de la tension appliquée sera détaillée. Enfin, les propriétés de transport sous champ magnétique seront présentées et discutées.

## 4.4. Elaboration du dispositif

Différentes configurations d'électrodes ont été testées dans la littérature (voir § 1.4.3.1, page 54). Nous proposons d'utiliser une configuration développée à l'IPCMS par Jean-François Dayen dans l'équipe de Bernard Doudin. Il s'agit de longues électrodes séparées par une faible distance. Cette configuration se rapproche de celle proposée par Taub *et al.*<sup>297</sup> qui ont utilisé une configuration proche de la notre (avec cependant des électrodes moins longues) et qui ont obtenus des résultats qui montrent que cette configuration est bien adaptée à notre type de système. Une représentation schématique du dispositif est donnée en figure 103, avec quelques chemins possibles pour le transport électronique d'une électrode vers l'autre à travers le réseau de nanoparticules

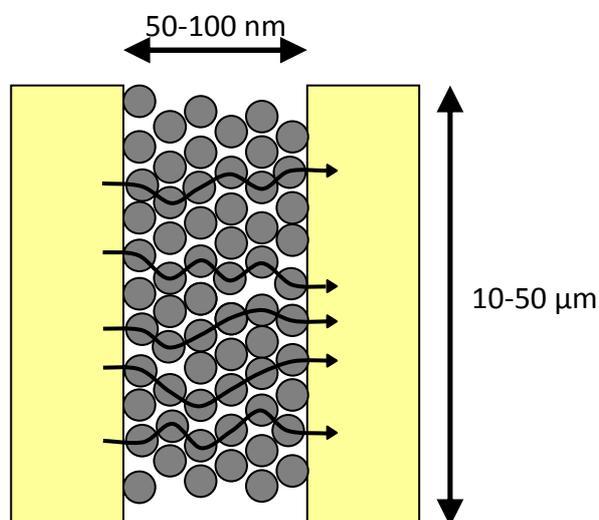
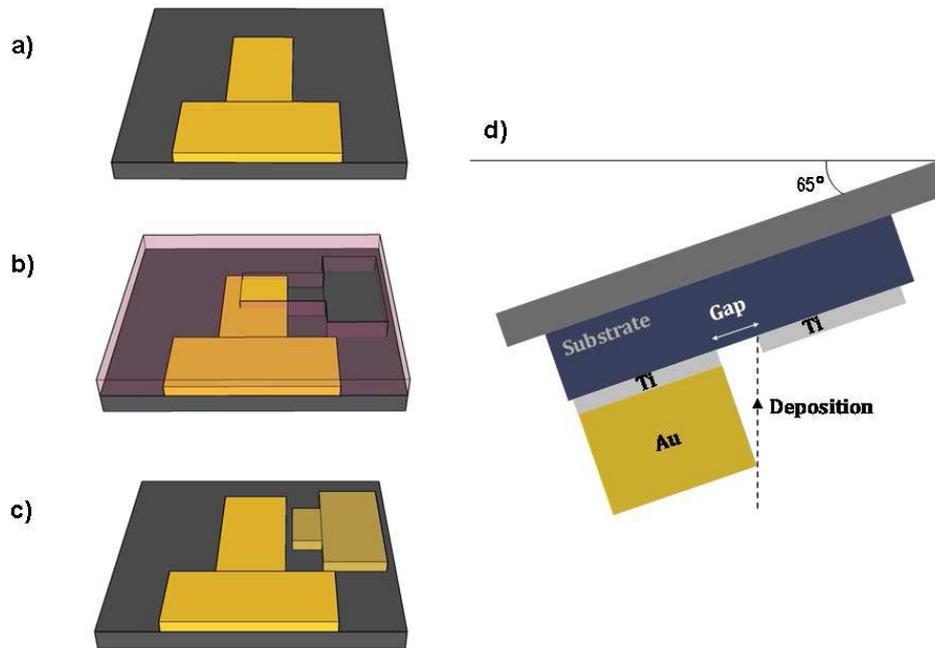


Figure 103 : représentation schématique des nanoparticules déposées entre deux électrodes, avec quelques chemins possibles pour le transport électronique entre l'électrode de gauche et celle de droite.

J'ai fabriqué par lithographie optique en salle blanche des électrodes de 50 µm de long séparées par une distance inférieure à 100 nm. Les nanoparticules ont ensuite été déposées entre ces électrodes par la technique Langmuir-Blodgett.

### 4.4.1. Fabrication des électrodes

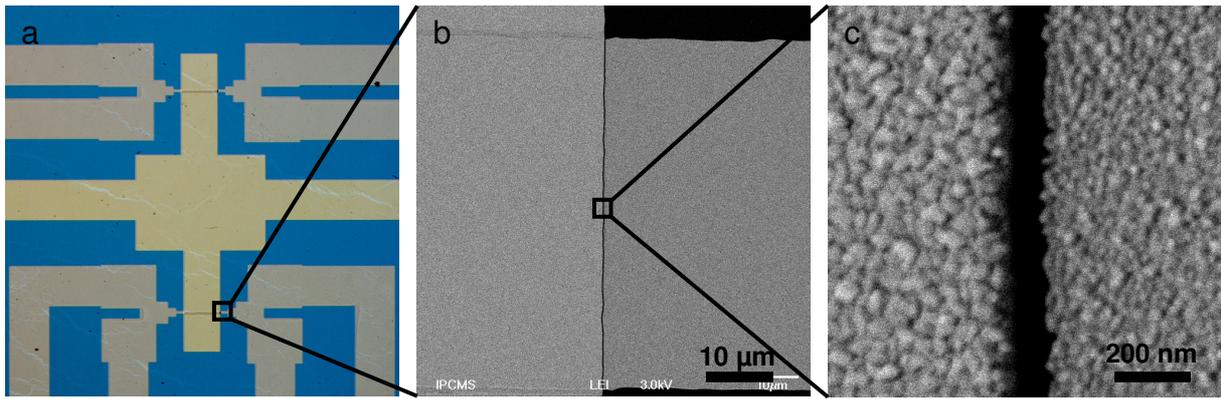
Les électrodes sont fabriquées par lithographie optique en utilisant un procédé original à seulement deux étapes. En théorie, la lithographie optique ne peut produire des motifs avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres, et généralement la lithographie électronique est plutôt utilisée. Ce procédé est beaucoup plus long et coûteux que la lithographie optique. Ce problème est contourné en fabriquant les électrodes en deux étapes successives : après le dépôt de la première électrode, le dépôt de la deuxième électrode se fait sous angle, la tranchée entre les deux électrodes étant créée par un effet d'ombrage de la première électrode (figure 104).<sup>383</sup>



**Figure 104** : représentation schématique du procédé de lithographie utilisé : (a) un premier motif est fabriqué par lithographie optique, suivi de l'évaporation d'une couche métallique et lift-off, (b) le second motif est défini de la même manière, perpendiculairement au premier motif, (c) dépôt d'une couche métallique avec l'échantillon incliné d'un certain angle afin de former la tranchée entre les deux électrodes. (d) représentation du dépôt sous angle de la deuxième électrode, qui permet de former la tranchée par un effet d'ombrage. D'après Dayen *et al.*<sup>383</sup>

Le dépôt de la première électrode se fait par un procédé de lithographie optique classique (figure 104a). Un substrat de silicium oxydé est recouvert d'une fine couche de résine photosensible par spin-coating, cette résine est insolée à travers un masque, puis développée. Une couche métallique, composée de 3 nm de titane et 40 nm d'or, est déposée par évaporation, un lift-off est effectué pour éliminer la résine. Le titane sert de couche d'adhésion entre l'or et le SiO<sub>2</sub>.

La seconde électrode est déposée perpendiculairement à la première électrode, en suivant les mêmes étapes que pour la première électrode (figure 104b et figure 104c). La seule différence est que le dépôt du métal de la deuxième électrode se fait sous angle, ce qui a pour effet de créer une tranchée entre les deux électrodes par un effet d'ombrage (figure 104d). La largeur de la tranchée est déterminée par la hauteur de la première électrode et par l'angle de dépôt utilisé. Dans notre cas, nous avons utilisé des électrodes d'environ 40 nm d'épaisseur, et effectué un dépôt sous un angle de 65°, ce qui conduit à une tranchée d'environ 80 nm.



**Figure 105 :** (a) image par microscopie optique des électrodes, (b) image par microscopie électronique à balayage (MEB) de deux électrodes de 50  $\mu\text{m}$  de long séparées par une tranchée de 80 nm et (c) image MEB de la tranchée de 80 nm séparant les deux électrodes.

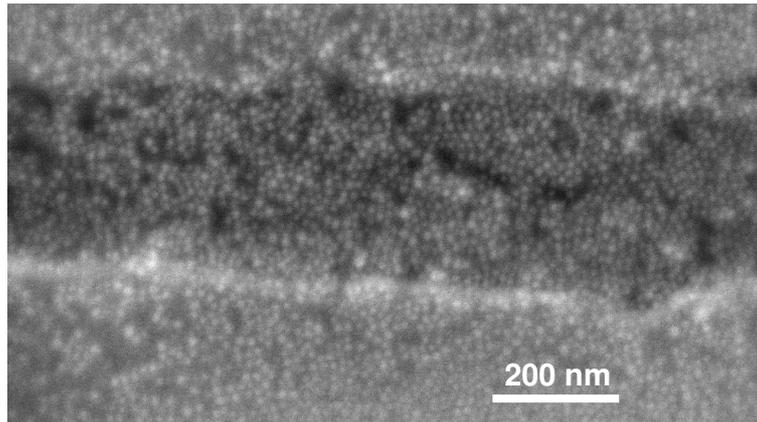
Le procédé de dépôt sous angle fait que seule la moitié des électrodes sont séparées par une tranchée. Par exemple les deux électrodes de droite sur la figure 105a sont séparées de l'électrode centrale par une tranchée alors que l'électrode centrale et les électrodes de gauche sont court-circuitées. Les tranchées formées ont une largeur et une longueur bien définies (figure 105b et c).

#### 4.4.2. Dépôt des nanoparticules

Les nanoparticules ont été déposées en multicouches par la technique de Langmuir-Blodgett sur le substrat après lithographie des électrodes afin de remplir la tranchée et de former un réseau dense de nanoparticules entre les électrodes.

Les premiers dépôts que nous avons effectués avec des nanoparticules de 12 nm de diamètre (NP12) conduisent à des résistances très élevées, de l'ordre de quelques dizaines de gigaOhm à température ambiante. Cette forte résistivité exclut de faire des mesures à plus basse température car la résistance augmente fortement lorsque la température diminue.

Plusieurs causes sont possibles à cette forte résistance mesurée : premièrement, il est nécessaire que le contact entre les électrodes et les nanoparticules soit optimal, et que le gap soit bien rempli d'un réseau dense de nanoparticules. Les dépôts multicouches effectués sur les électrodes avec les nanoparticules NP12 ne remplissaient pas bien le gap, et comportaient un certain nombre de défauts, comme le montre la figure 106.



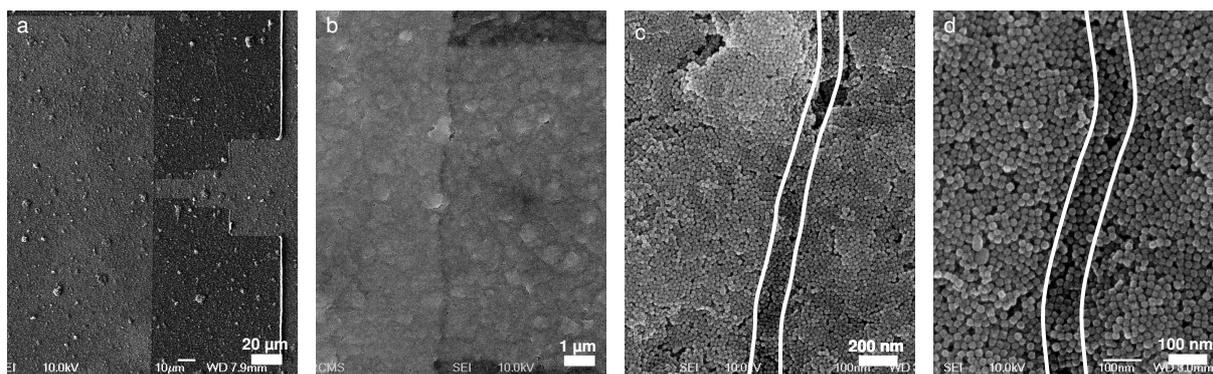
**Figure 106 : image MEB de la tranchee comprise entre deux electrodes d'or remplies de nanoparticules de 12 nm de diametre. Les craquelures visibles dans le film ne permettent pas un bon transport électronique à travers le reseau de nanoparticules.**

De plus, la resistance d'un reseau de nanoparticules separees par une couche de molecules isolantes ou par du vide est *a priori* dominee par les barrieres isolantes entre les nanoparticules.<sup>310, 320</sup> La largeur de la tranchee etant fixe, plus les nanoparticules sont de taille importante, plus le nombre de nanoparticules dans la tranchee sera faible, et plus le nombre de barriere isolante sera faible.

Il a aussi ete demontre dans le chapitre 2 que la deviation de stoechiometrie et la sensibilite à l'oxydation des nanoparticules augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue. Hors, il est important pour les mesures de transport électronique que les nanoparticules aient une composition proche de la magnetite et soient le moins oxydees possible, car la magnetite est conductrice alors que la maghemite est isolante. Enfin, la spectroscopie Mössbauer sous champ a montre que les NP12 presentent un *canting* de spin important sur une epaisseur de 2 nm, contrairement aux NP16.

Nous avons donc choisi de centrer la suite de cette etude sur les nanoparticules NP16, dont le parametre de maille mesure par DRX est tres proche de celui de la magnetite stoechiometrique. Afin d'ameliorer au maximum la qualite des contacts entre les electrodes et les particules et entre les differentes particules adjacentes et ainsi de minimiser la resistance globale, les electrodes sont nettoyees avec un plasma  $H_2/O_2$  avant le depot des nanoparticules et apres le depot des nanoparticules. Ce nettoyage a pour effet d'eliminer les pollutions presentes à la surface des electrodes d'or et d'eliminer, au moins en grande partie, la couche d'oléates en surface des nanoparticules.

Les electrodes ont ete imagees par microscopie électronique à balayage apres depot des nanoparticules afin de s'assurer de la qualite des films formes (figure 107). Les images ne sont acquises qu'apres avoir fait les mesures de transport afin de ne pas modifier le reseau de nanoparticules.



**Figure 107 : images de microscopie électronique à balayage (MEB) des électrodes après dépôt de nanoparticules de 16 nm à faible grandissement (a) et plus fort grandissement (b, c et d). Les traits blancs sur les images (c) et (d) sont rajoutés afin de souligner l'emplacement de la tranchée.**

Afin d'assurer un bon contact entre les électrodes, une quinzaine de couches de nanoparticules sont déposées, ce qui explique que les électrodes soient difficilement discernables à fort grandissement sous le réseau de nanoparticules (figure 107c et figure 107d). Cependant, les nanoparticules étant séparées par une couche isolante, le transport électronique se fait par les chemins les moins résistifs, a priori les plus courts, et donc seules les couches inférieures participent significativement au transport électronique.

Le réseau de nanoparticules présente le même type d'arrangement entre les électrodes que sur des substrats de silicium sans électrodes. La séparation entre les nanoparticules mesurée sur les images de microscopie électronique à balayage est d'environ 2,5 nm, ce qui est proche de la séparation mesurée sur les films fabriqués sur substrats de silicium (voir § 3.2, page 126). La distance entre les nanoparticules ne semble pas être modifiée par le nettoyage avec le plasma  $H_2/O_2$ .

La résistance dépend fortement de la qualité du dépôt, y compris avec les mêmes nanoparticules. L'échantillon présenté dans la figure 107 remplit au mieux les conditions nécessaires à l'obtention d'une résistance faible (film dense, couvrant la totalité du gap, et constitué de nanoparticules faiblement oxydées), et présente donc une résistance inférieure au gigaOhm à température ambiante. Toutes les mesures de transport électronique qui seront présentées dans la suite de ce chapitre ont été effectuées sur cet échantillon, c'est à dire sur un réseau d'une quinzaine de couches de nanoparticules de 16 nm déposées entre des électrodes de 50  $\mu m$  de long séparées par une distance de 80 nm.

## 4.5. Transport électronique sans champ magnétique appliqué

### 4.5.1. Résistance en fonction de la température

Une première caractérisation consiste à mesurer la résistance en fonction de la température sous une tension appliquée constante. Après avoir contacté les électrodes, l'échantillon est placé dans un cryostat, une tension constante de 200 mV est appliquée et le vide est fait. Le courant est enregistré au cours du temps.

Au cours du pompage, la résistance augmente fortement pour atteindre plusieurs centaines de mégaOhm. En effet, le pompage élimine les molécules d'eau présentes entre les nanoparticules, qui facilitaient le transport électronique d'une particule à l'autre. Lorsque la résistance est stabilisée à température ambiante, la température est réduite de 300 K à 100 K et la résistance de l'échantillon est mesurée sous une tension constante de 200 mV en fonction de la température (figure 108).

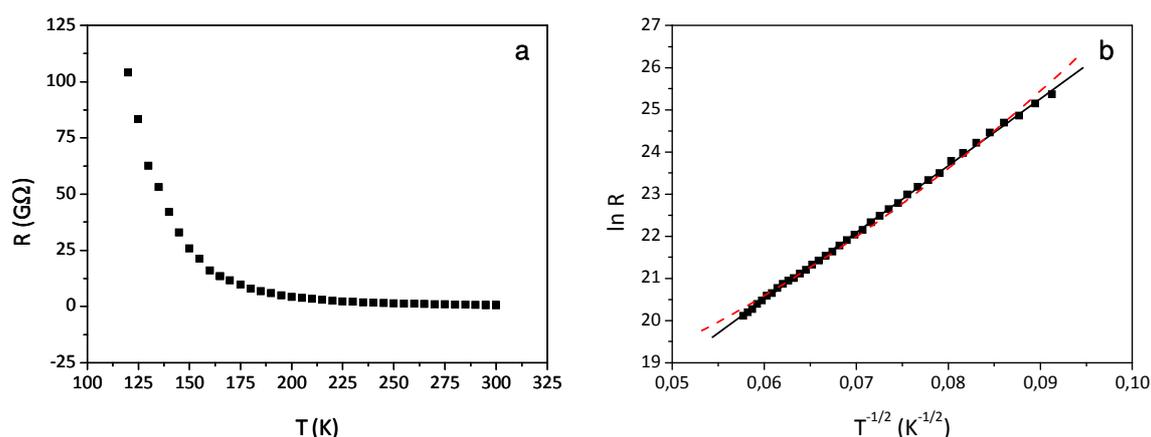


Figure 108 : (a) résistance  $R$  en fonction de la température  $T$  enregistrée entre 300 et 120 K sous une tension de 200 mV, et (b) tracé de  $\ln R$  en fonction de  $T^{-1/2}$ , les points correspondent aux données expérimentales, la droite noire à l'ajustement de  $\ln R$  à  $T^{-1/2}$  et la courbe en pointillés rouges à un ajustement de  $\ln R$  à  $T^{-1}$ .

La résistance augmente fortement lorsque l'on réduit la température, passant de 540 MΩ à 300 K à 100 GΩ à 120 K (figure 108a). Le transport électronique dans un réseau de nanoparticules peut se faire par différents mécanismes, par exemple par effet tunnel, *hopping*, ou *co-tunneling*.<sup>312</sup> Dans le cas d'un mécanisme de transport dominé par l'effet tunnel entre les nanoparticules à travers une barrière isolante, la variation de la résistance en fonction de la température d'un réseau de nanoparticules est décrite par :<sup>316</sup>

$$R = R_0 \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right] \quad \text{Équation 42}$$

avec  $R_0$  la résistance à haute température,  $T_0$  la température d'activation et  $\alpha$  un paramètre lié à l'ordre du réseau ( $\alpha = 1$  pour un réseau parfaitement ordonné et  $\alpha = 1/2$  pour un réseau désordonné). Le logarithme de  $R$  est égal à :

$$\ln R = \ln R_0 + \left( \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \quad \text{Équation 43}$$

Afin de déterminer  $T_0$ , nous avons tracé  $\ln R$  en fonction de  $T^{-1}$  et en fonction de  $T^{-1/2}$  et effectué un ajustement linéaire. Il apparaît clairement que  $\ln R$  varie en  $T^{-1/2}$  (figure 108b). A titre de comparaison, l'ajustement de  $\ln R$  en fonction de  $T^{-1}$  est également représenté sur la figure 108b. On a donc  $\alpha = 1/2$ , ce qui correspond à la théorie pour un réseau de nanoparticules désordonné.<sup>316</sup> Le désordre peut venir de variations dans la distance interparticules ou d'une distribution d'énergie de charge due à la distribution de taille des particules ou à la présence de charges résiduelles sur les particules. De plus, C'est également la variation qui est généralement observée dans la littérature pour un transport dominé par l'effet tunnel entre nanoparticules,<sup>312</sup> par exemple par Zeng *et al.*<sup>165</sup> ou par Taub *et al.*<sup>297</sup> La pente de la droite  $\ln R = f(T^{-1/2})$  est égale à  $T_0^{1/2}$ , et nous obtenons ainsi une température d'activation de  $2,5 \times 10^4$  K, du même ordre de grandeur que ce qui est rapporté dans la littérature. Zeng *et al.* obtiennent une valeur de  $4,7 \times 10^4$  K pour des nanoparticules de 6 nm<sup>165</sup> et Rybchenko *et al.* trouvent une valeur de  $1,9 \times 10^4$  K pour des nanoparticules de 9 nm.<sup>311</sup>

La conduction à l'intérieur d'une nanoparticule de magnétite se fait par *hopping* d'électrons entre les  $\text{Fe}^{2+}$  et les  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites octaédriques. La résistance varie alors en  $T^{-1/4}$ .<sup>310</sup> Le fait que nous observions une variation en  $T^{-1/2}$  montre que le transport est limité par l'effet tunnel entre les nanoparticules plutôt que par le transport à l'intérieur des nanoparticules. Ceci explique également que la transition de Verwey, qui se manifeste par une variation brutale de la conductivité à l'intérieur de la nanoparticule, ne soit pas observée.

La variation de la résistance en fonction de la température est bien décrite par l'équation 24 (page 53), et le transport dépend alors d'une énergie d'activation  $k_B T_0$ , qui dépend des caractéristiques du réseau de nanoparticules. Sheng *et al.* ont montré que la résistance d'un film granulaire peut s'écrire :<sup>384</sup>

$$R = R_0 \exp \left[ \left( \frac{8\chi s E_c}{k_B T} \right)^{1/2} \right] \quad \text{Équation 44}$$

En comparant avec l'équation 24, on obtient :

$$T_0 = \frac{8\chi s E_c}{k_B} \quad \text{Équation 45}$$

avec  $s$  la largeur de la barrière isolante (2 nm),  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $E_c$  l'énergie de charge d'une nanoparticule et  $\chi \approx 10 \text{ nm}^{-1}$ .<sup>165</sup> On obtient ainsi  $E_c/k_B = 158$  K.

De plus, il est possible d'estimer l'énergie de charge  $E_c$  à partir des caractéristiques du réseau de nanoparticules,<sup>165</sup> avec :

$$E_c = \frac{e^2}{2C} \quad \text{Équation 46}$$

où  $e$  est la charge d'un électron et  $C$  la capacité du condensateur formé par deux particules séparées par une barrière isolante. Cette capacité est égale à<sup>385</sup> :

$$C = N\pi\epsilon\epsilon_0 d \ln\left(1 + \frac{d}{s}\right) \quad \text{Équation 47}$$

avec  $d$  le diamètre des particules,  $s$  la séparation,  $\epsilon$  la permittivité relative de la barrière isolante,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $N$  le nombre de plus proches voisins. En considérant qu'afin de minimiser la résistance du circuit, le transport se fait essentiellement à deux dimensions, on a  $N = 6$ . En prenant  $d = 16$  nm,  $s = 2$  nm et en prenant comme permittivité de la barrière isolante la permittivité d'une barrière composée de molécules organiques ( $\epsilon = 2,2$ ),<sup>320</sup> on obtient une valeur de l'énergie de charge  $E_c/k_B \approx 72$  K.

La valeur de  $E_c$  mesurée ( $E_c/k_B = 158$  K) est supérieure à l'énergie de charge d'une nanoparticule calculée d'après les paramètres structuraux du réseau ( $E_c/k_B = 72$  K). On peut supposer que l'énergie de charge réelle soit supérieure à celle calculée dans la mesure où nous avons ici considéré dans le calcul que la barrière isolante était uniquement constituée de la couche de molécules organiques à la surface des nanoparticules, alors que cette barrière est plus épaisse car il faudrait également prendre en compte la couche oxydée isolante à la surface des nanoparticules qui introduit une barrière supplémentaire. De plus nous avons ici considéré la résistance à 200 mV, alors que les équations utilisées ici sont valables pour  $dV/dI$  à  $V = 0$ , ce qui introduit une incertitude supplémentaire sur la mesure. Enfin, les équations utilisées ne donnent qu'un ordre de grandeur de l'énergie de charge, et l'énergie de charge calculée d'après les paramètres structuraux du réseau sont dans le bon ordre de grandeur par rapport à l'énergie de charge mesurée.

En conclusion, on constate que l'échantillon mesuré présente une résistance importante, qui augmente de manière exponentielle lorsque la température diminue. La tendance de cette évolution en fonction de la température ( $R \propto \exp(T^{-0,5})$ ) est conforme à la théorie et à ce qui est obtenu dans la littérature pour un réseau de nanoparticules présentant du désordre. L'énergie de charge obtenue à partir de l'ajustement de la courbe  $R(T)$  est du même ordre de grandeur que l'énergie de charge calculée à partir des caractéristiques du réseau de nanoparticules.

#### 4.5.2. Intensité en fonction de la tension appliquée

Une deuxième caractérisation consiste à mesurer le courant circulant entre les deux électrodes en fonction de la tension appliquée. Le courant a été enregistré en variant la tension entre 0 V et +6 V, puis entre +6 V et -6 V, puis entre -6 V et 0 V (figure 109).

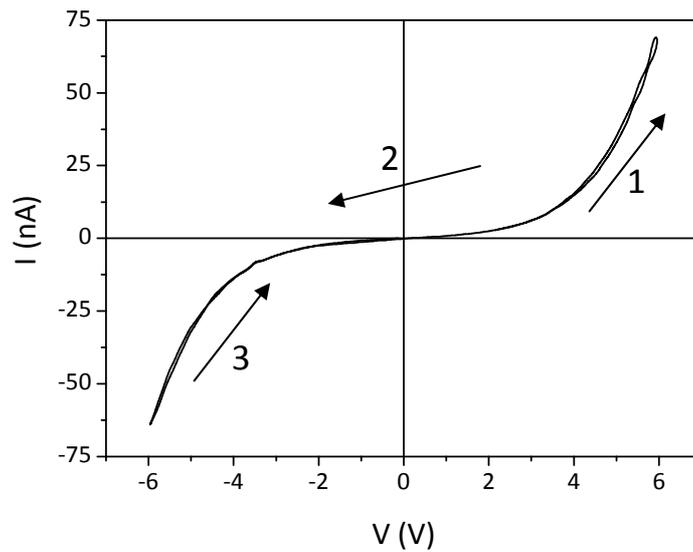


Figure 109 : courbe  $I(V)$  complète : le courant est enregistré en faisant varier la tension 0 V et +6 V (étape 1), puis entre +6 V et -6 V (étape 2), puis entre -6 V et 0 V (étape 3).

La branche enregistrée en augmentant la tension (figure 109, étape 1 et 3) et celle enregistrée en diminuant la tension (figure 109, étape 2) se superposent parfaitement, et nous allons donc utiliser dans la suite de ce chapitre uniquement la tension entre +6 V et -6 V (figure 109, étape 2). La figure 110 représente l'intensité du courant circulant entre les électrodes en fonction de la tension appliquée (courbe  $I(V)$ ) à différentes températures entre +6 V et -6 V.

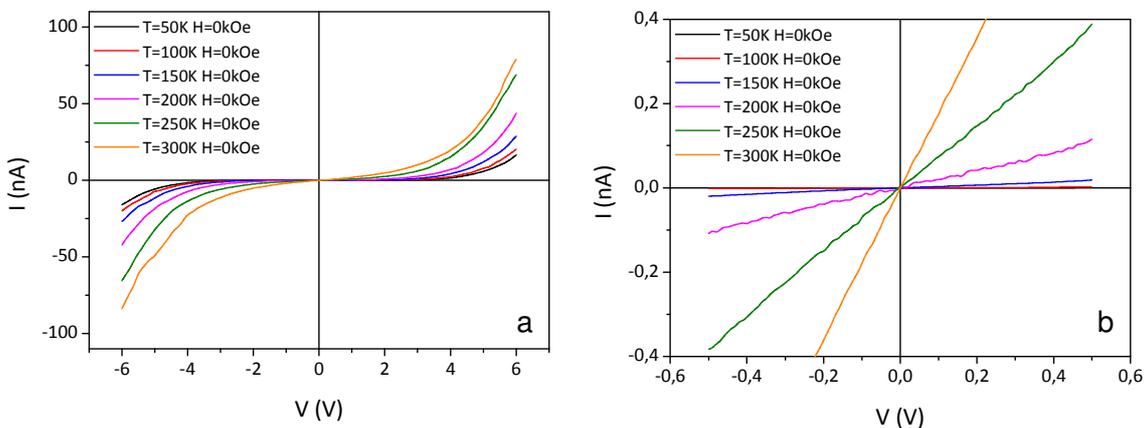


Figure 110 : courbes de l'intensité mesurée en fonction de la tension appliquée à différentes températures (a) entre -6 V et +6 V et (b) entre -0,5 V et +0,5 V.

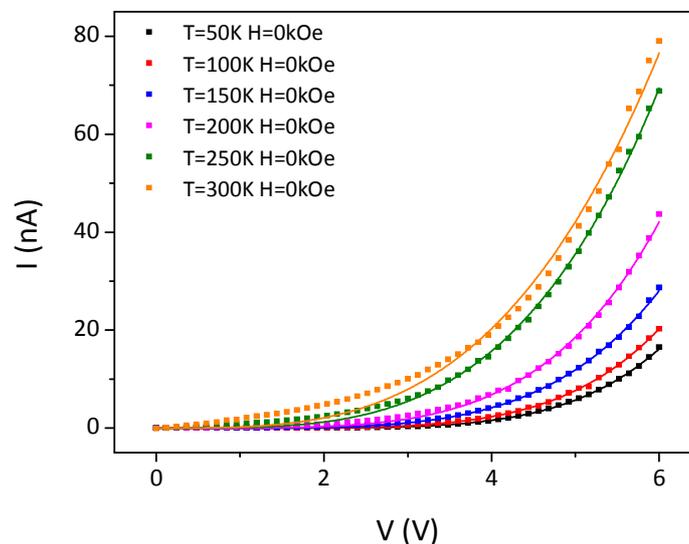
De manière générale, pour une même tension appliquée, le courant augmente quand la température augmente, conformément aux mesures de résistance en fonction de la température présentées précédemment (voir §4.5, page 171). Les courbes  $I(V)$  entre -6 V et +6 V (figure 110a) présentent un comportement non linéaire qui est caractéristique du phénomène de blocage de Coulomb. L'intensité à faible tension est très faible, et elle augmente au dessus d'une certaine

tension seuil  $V_{th}$ . En considérant le courant enregistré entre -0,5 V et +0,5 V (figure 110b), on constate que le courant n'est totalement nul que pour les plus faibles températures (à 50 K,  $I < 100$  fA pour  $V = 0,5$  V). Pour les températures supérieures à 150 K, le courant est proportionnel à la tension, avec une résistance qui diminue quand on augmente la température.

Ces courbes  $I(V)$  sont caractéristiques du régime de blocage de Coulomb, et elles peuvent être décrites par le modèle de Middleton et Wingreen.<sup>314, 386</sup> Ce modèle a été développé en 1993 pour décrire la conduction dans un réseau de plots métalliques séparés par une barrière tunnel :

$$I \propto \left( \frac{V}{V_{th}} - 1 \right)^\zeta \quad \text{Équation 48}$$

avec  $I$  le courant enregistré en fonction de la tension appliquée  $V$ ,  $V_{th}$  la tension seuil en dessous de laquelle on observe un courant nul et  $\zeta$  un paramètre dépendant de la dimensionnalité du transport. Les courbes  $I(V)$  ont été ajustées avec cette loi pour les tensions positives (figure 111).



**Figure 111 : courbes  $I(V)$  à différentes températures : les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux ajustements avec la loi de Middleton-Wingreen.**

On constate que ce modèle explique bien les courbes  $I(V)$  aux plus faibles températures (jusqu'à  $T = 150$  K), mais le courant aux faibles tensions n'est pas bien ajusté par ce modèle pour les températures supérieures à 150 K. L'ajustement conduit à une tension seuil  $V_{th} = 0,31 \pm 0,15$  V à 50 K. Pour toutes les autres températures, la tension seuil est nulle ( $V_{th} = 0$  V). L'exposant  $\zeta$  à 50 K est égal à  $5,4 \pm 0,2$ . On attend dans le cadre du modèle Middleton-Wingreen  $\zeta = 1$  pour un transport à 1D et  $\zeta = 5/3$  pour un transport 2D. Il n'y a pas de valeur théorique pour un transport à 3D, mais on s'attend à ce que  $\zeta$  soit supérieur à 2,<sup>320</sup> ce qui est le cas ici.

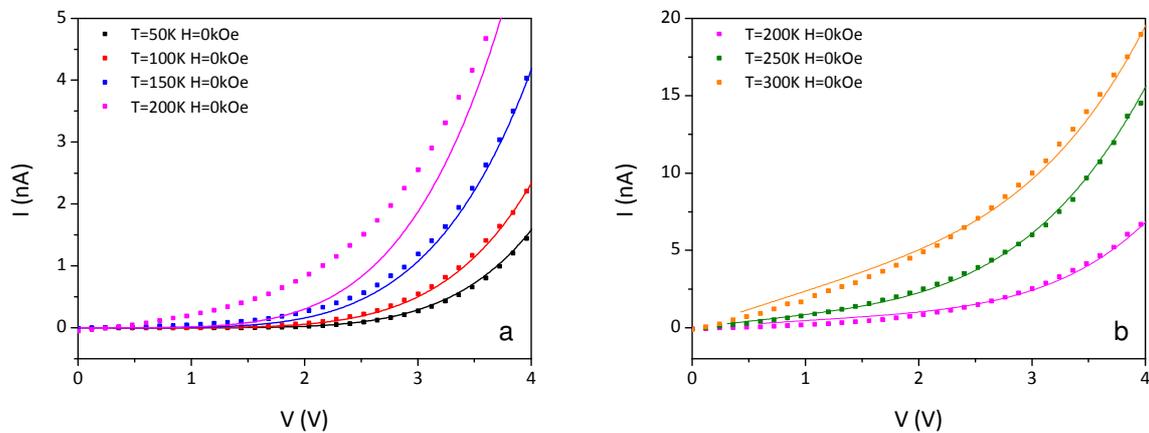
Le modèle de Middleton-Wingreen a été développé pour une gamme de température telle que  $k_B T \ll E_c$ . Lorsque cette condition n'est pas remplie, il existe un certain nombre de chemins pour lesquels l'énergie thermique sera suffisante pour permettre à un électron de passer d'une nanoparticule à l'autre par un effet tunnel thermiquement activé. Le nombre de ces chemins

augmente quand la température augmente, ce qui explique que le courant dans la zone de blocage de Coulomb augmente quand la température augmente. La déviation des courbes  $I(V)$  à ce modèle devient significative à partir de 150 K, c'est-à-dire pour des températures du même ordre que l'énergie de charge déterminée précédemment.

Les courbes  $I(V)$  aux températures supérieures à 150 K ont été ajustées avec le modèle de Middleton-Wingreen, auquel j'ai ajouté une contribution du courant proportionnelle à la tension appliquée représentant la part thermiquement activée du transport :

$$I \propto (G_{MW} + G_{V=0})V = \left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^\zeta + G_{V=0}V \quad \text{Équation 49}$$

avec  $G_{MW}$  la conductance dépendant de la tension et  $G_{V=0}$  une conductance arbitraire, constante en fonction de la tension, et qui augmente avec la température.



**Figure 112 :** (a) courbes  $I(V)$  pour  $50 < T < 200$  K : les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux ajustements avec la loi de Middleton-Wingreen (équation 48). (b) courbes  $I(V)$  pour  $200 < T < 300$  K : les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux ajustements avec la loi de Middleton-Wingreen plus une composante proportionnelle à la tension appliquée (équation 49).

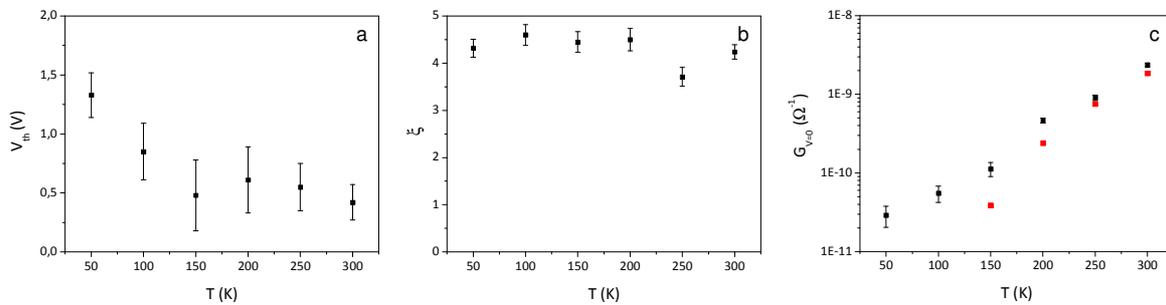
Le modèle de Middleton-Wingreen décrivant les courbes  $I(V)$  est bien adapté pour des températures inférieures à 150 K. La déviation à ce modèle est significative pour  $T > 200$  K (figure 112a). Les courbes  $I(V)$  sont bien ajustées pour  $T > 200$  K (figure 112b) si une contribution proportionnelle à la tension appliquée à la conductance est ajoutée (équation 49).

En effet, dans le mécanisme de transport tunnel thermiquement activé, les électrons peuvent franchir la barrière tunnel grâce à l'énergie apportée par l'application d'une tension ou grâce à l'énergie thermique. A défaut d'un modèle complet prenant en compte ces deux sources d'énergies, une conductance arbitraire proportionnelle à la tension a été utilisée pour modéliser la part due à l'activation thermique. Cependant, la part du transport électronique dépendant de l'énergie thermique représentée par la conductance  $G_{V=0}$  correspond aux mesures de  $R(T)$  présentées précédemment (figure 108). Le tableau 25 résume les paramètres des ajustements obtenus avec l'équation 49 :

**Tableau 25 : tension seuil  $V_{th}$ , exposant  $\zeta$  et conductance  $G_{V=0}$  obtenus en ajustant les courbes  $I(V)$  avec l'équation 49.**

T (K)	$V_{th}$ (V)	$\zeta$	$G_{V=0}$ ( $\times 10^{-11} \Omega^{-1}$ )
50	$1,3 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,9$
100	$0,9 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	$5,5 \pm 1,3$
150	$0,5 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$	$11,3 \pm 2,3$
200	$0,6 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$	$46 \pm 4$
250	$0,6 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	$90 \pm 8$
300	$0,4 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$240 \pm 15$

La figure 113 représente la variation de ces paramètres en fonction de la température.



**Figure 113 : (a) tension seuil  $V_{th}$ , (b) exposant  $\zeta$  et (c) conductance  $G_{V=0}$  obtenus en ajustant les courbes  $I(V)$  avec l'équation 49, tracés en fonction de la température. Les points rouges sur la figure c correspondent à la conductance mesurée lors des mesures  $R(T)$  sous une tension de 200 mV constante (figure 108).**

La tension seuil  $V_{th}$  diminue quand on augmente la température (figure 113a). Rappelons que pour faire circuler un électron entre deux nanoparticules séparées par une barrière isolante, il est nécessaire de lui fournir une énergie supérieure à l'énergie de charge  $E_c$  de la nanoparticule, avec :

$$E_c = \frac{e^2}{2C}$$

Équation 50

où  $e$  est la charge de l'électron et  $C$  la capacitance de la barrière isolante. Cette énergie peut être d'origine thermique ou apportée par la tension appliquée aux électrodes. Quand la température diminue, l'énergie thermique fournie aux électrons diminue, ce qui explique que la tension seuil  $V_{th}$  qu'il faille appliquer aux électrons pour qu'ils puissent passer la barrière isolante augmente. Cette variation de  $V_{th}$  en fonction de la température est souvent observée dans la littérature.<sup>387-390</sup>

L'exposant lié à la dimensionnalité du transport est à peu près constant en fonction de la température, avec  $3,7 < \zeta < 4,6$ . La théorie prédit que  $\zeta = 1$  pour un transport 1D et  $\zeta = 5/3$  pour un transport 2D.<sup>314</sup> Aucune valeur n'a été calculée pour un transport à 3D, mais on peut s'attendre à une valeur supérieure à 2.<sup>320</sup> Cependant, les valeurs que nous obtenons sont supérieures à ce qui est obtenu dans la littérature pour des réseaux tridimensionnels de nanoparticules. Par exemple, Beecher *et al.* ont mesuré des valeurs de  $\zeta$  entre 2,2 et 2,8 pour un réseau tridimensionnel de

nanoparticules de  $\text{CoPt}_3$ ,<sup>391</sup> Black *et al.* obtiennent des valeurs entre 2,2 et 2,7 sur des nanoparticules de Co,<sup>320</sup> Romero *et al.* des valeurs entre 2,1 et 2,6 pour des nanoparticules de  $\text{PbSe}$ <sup>390</sup> et Lebreton *et al.* obtiennent  $\zeta = 3,5$  pour des nanoparticules de Pd.<sup>392</sup>

Enfin, la conductance de la composante linéaire que nous avons attribuée à la part du transport activée thermiquement augmente avec la température. A titre de comparaison, nous avons également représenté la conductance mesurée sous une tension constante de 200 mV en fonction de la température, et les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur.

Le mécanisme de transport dominant dans le réseau de nanoparticules est le transport tunnel thermiquement activé, avec la présence d'un phénomène de blocage de Coulomb. La composante due à l'énergie thermique devient non négligeable pour des températures supérieures à 150 K.

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'application d'un champ magnétique sur les propriétés de transport électronique.

## 4.1. Transport électronique sous un champ magnétique

### 4.1.1. Magnétorésistance en fonction du champ magnétique appliqué

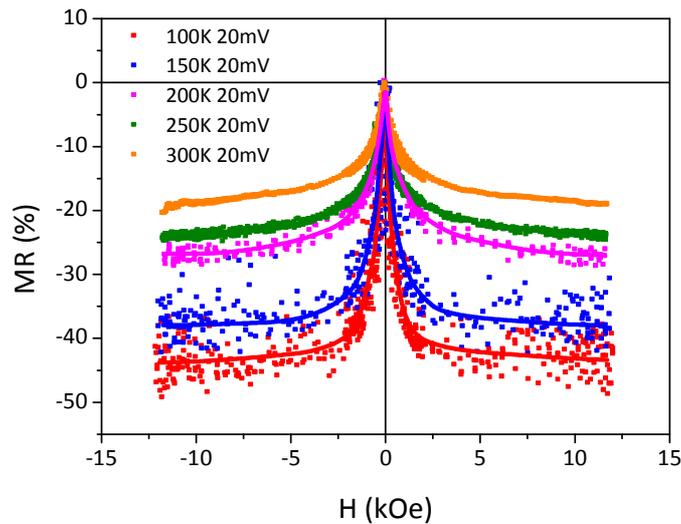
La magnétorésistance MR mesure l'influence du champ magnétique sur la résistance, et peut être définie de plusieurs manières. Nous avons utilisé pour la magnétorésistance la différence entre la résistance sous champ et la résistance sans champ appliqué, normalisée par la résistance sans champ magnétique appliqué. Ainsi, MR est définie comme :

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0}$$

Équation 51

Avec  $R_H$  la résistance mesurée sous un champ magnétique appliqué et  $R_0$  la résistance sous un champ nul. Nous avons imposé une tension constante de 20 mV à l'échantillon et mesuré le courant circulant entre les deux électrodes en faisant varier le champ magnétique plusieurs fois entre -12,2 et +12,2 kOe. Le champ était toujours orienté dans le plan du film, perpendiculairement à la tranchée entre les électrodes.

Nous avons enregistré la magnétorésistance sous une tension faible de 20 mV, c'est-à-dire dans la zone où le blocage de Coulomb prédomine, et les courants enregistrés sont donc extrêmement faibles, en particulier à basse température. On mesure par exemple des courants de l'ordre du picoampère ( $10^{-12}$  A) à 100 K, ce qui est proche de la limite de l'appareillage utilisé. Cette faible intensité mesurée explique que les mesures de magnétorésistances présentent un bruit important.



**Figure 114 :** magnétorésistance enregistrée sous une tension de 20 mV en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures entre 100 et 300 K. Les points représentent les données enregistrées, et les courbes en trait plein à 100, 150 et 200 K sont des guides pour l’œil tracés « à main levée ».

On observe une magnétorésistance négative, ce qui signifie que l’application d’un champ magnétique réduit la résistance globale du réseau de nanoparticules. La magnétorésistance augmente fortement (en valeur absolue) pour des champs magnétiques faibles, puis atteint un quasi-plateau pour les champs plus intenses. La magnétorésistance augmente (en valeur absolue) quand la température diminue, passant de 19% sous un champ de 12,2 kOe à 300 K à environ 43% sous le même champ à 50 K. Ces valeurs sont plus importantes que celles reportées dans la littérature pour des réseaux de nanoparticules d’oxyde de fer auto-assemblées entre des électrodes : Zeng *et al.* obtiennent au maximum une MR de 35% à 60 K avec des nanoparticules de 6 nm,<sup>165</sup> Rybchenko *et al.* présentent une valeur maximale de 30% à 75 K pour des nanoparticules de 9 nm,<sup>311</sup> Taub *et al.* rapportent une valeur maximale de 25% à 220 K pour des nanoparticules de 10 nm<sup>297</sup> et Jang *et al.* obtiennent au maximum une valeur de 18% à 50K pour des nanoparticules de 6 nm.<sup>310</sup>

Inoue et Maekawa ont développé un modèle pour expliquer la magnétorésistance dans un réseau de nanoparticules magnétiques.<sup>344</sup> En prenant en compte le fait que l’effet tunnel est dépendant de l’angle entre les aimantations de deux nanoparticules adjacentes, ces auteurs aboutissent à :

$$MR \propto \frac{P^2 m^2}{1 + P^2 m^2} \tag{Équation 52}$$

avec P la polarisation de spin des électrons au niveau de fermi et  $m = M/M_s$  l’aimantation relative de la nanoparticule.

Lorsqu’il n’y a pas de champ magnétique externe appliqué, les aimantations m des nanoparticules sont désordonnées, et une forte résistance est observée. Lorsqu’un champ magnétique est appliqué, les aimantations m sont alignées, et une résistance plus faible est observée (figure 115).

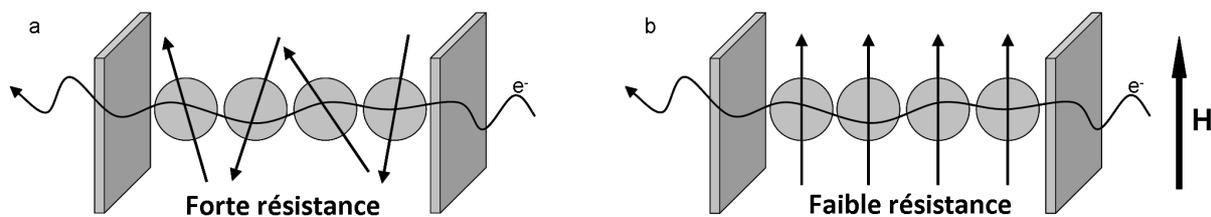


Figure 115 : Représentation schématique du principe de la magnétorésistance dans un ensemble de nanoparticules. (a) sans champ magnétique, les aimantations sont désordonnées, et la résistance est élevée, et (b) avec un champ magnétique externe, les aimantations sont alignées, et la résistance est faible. D'après Taub et al.<sup>297</sup>

Si  $P$  est suffisamment petit, l'équation 52 peut se simplifier en :

$$MR \propto P^2 m^2 \quad \text{Équation 53}$$

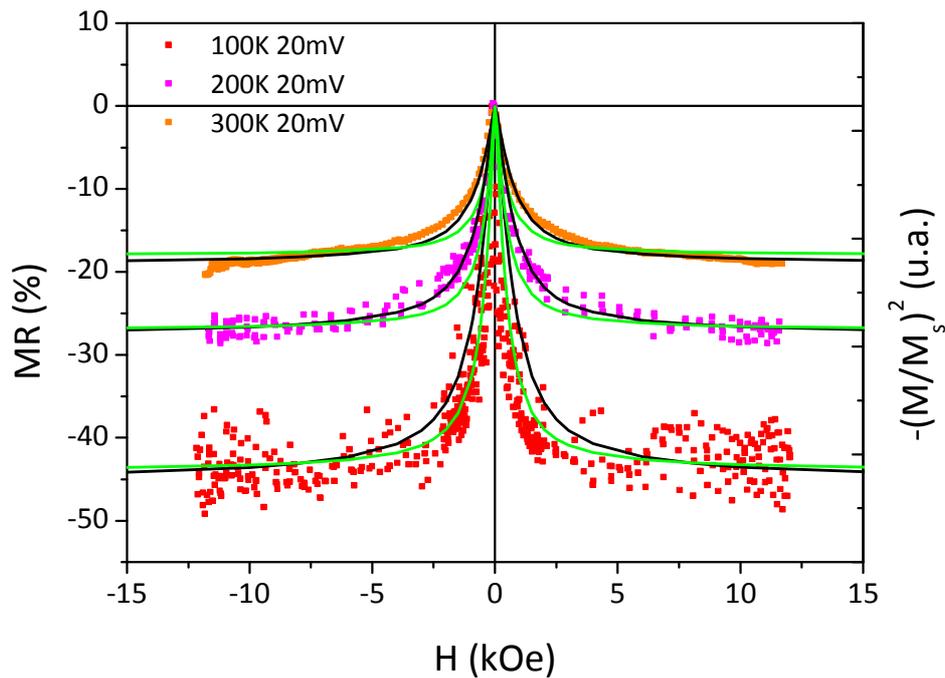
Dans le cas d'une polarisation de spin  $P$  faible on aboutit à :

$$MR = -Am^2 \quad \text{Équation 54}$$

avec  $A$  un facteur de proportionnalité positif arbitraire. Dans le cas d'une polarisation de spin égale à 1, on a :

$$MR = -B \frac{m^2}{1+m^2} \quad \text{Équation 55}$$

avec  $B$  un facteur de proportionnalité positif arbitraire. Afin de vérifier si la magnétorésistance que nous avons enregistrée suit cette loi, nous avons tracé en figure 116 : la courbe  $MR(H)$  pour trois températures en superposant l'évolution attendue pour une polarisation de spin faible (équation 54) et dans le cas d'une polarisation de spin  $P = 1$  (équation 55) :



**Figure 116 :** magnétorésistance en fonction du champ magnétique appliqué à 100 K, 200 K et 300 K, avec le tracé de l'évolution attendue dans le cas d'une polarisation de spin faible (en noir, équation 54) et dans le cas d'une polarisation de spin égale à 1 (en vert, équation 55).

En première approximation, les courbes MR(H) suivent bien la tendance attendue dans le cadre du modèle Inoue-Maekawa. On constate que la magnétorésistance à 300 K peut être décrite par ce modèle, mais avec quelques déviations. En particulier, la magnétorésistance n'est pas totalement saturée 12 kOe, alors que l'aimantation est proche de la saturation pour ce champ magnétique appliqué. A 200 K, la courbe MR(H) semble mieux décrite par la courbe correspondant à une polarisation de spin faible que par la courbe correspondant à une polarisation de spin  $P = 1$ . A l'inverse, à 100 K, la courbe MR(H) semble mieux décrite par la courbe correspondant à une polarisation de spin  $P = 1$  que par une polarisation de spin faible, mais les mesures comportent trop de bruit pour pouvoir conclure de manière certaine quant à la valeur de la polarisation de spin. En considérant ces résultats, on peut dire qu'en première approximation, la magnétorésistance suit bien le modèle Inoue-Maekawa, et que la polarisation de spin semble augmenter lorsque la température diminue.

En considérant l'évolution de la magnétorésistance calculée en fonction de l'aimantation des nanoparticules (équation 52), on s'attend à ce que la magnétorésistance sature quand l'aimantation arrive à saturation. Cependant, la magnétorésistance que nous mesurons ne semble pas atteindre la saturation, même pour les champs magnétiques importants, alors que l'aimantation est visiblement très proche de la saturation (figure 116). Cet effet est cependant beaucoup moins prononcé dans notre cas que dans les mesures de magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour des nanoparticules d'oxyde de fer présentées dans la littérature (figure 117).

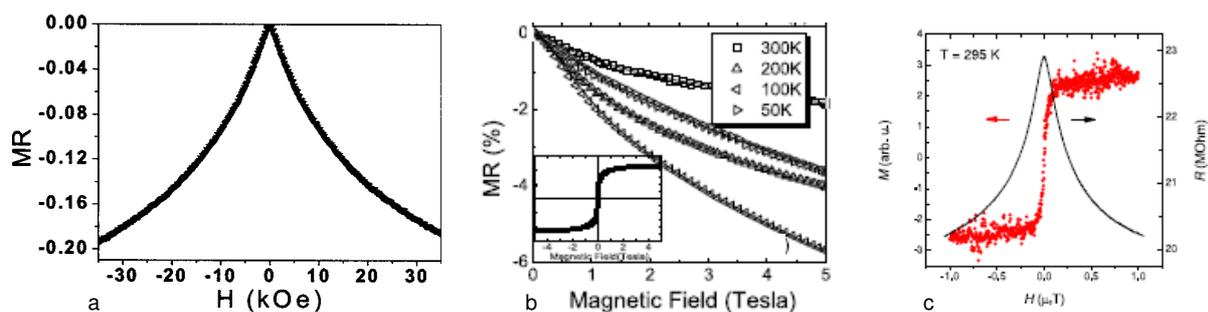


Figure 117 : exemples de courbes de magnétorésistance en fonction du champ magnétique appliquée présentées dans la littérature (a) sur des nanoparticules de 6 nm par Zeng *et al.*<sup>165</sup>, (b) sur des nanoparticules de 6 nm présentées par Jang *et al.*<sup>310</sup>, et (c) sur des nanoparticules de 9 nm présentées par Rybchenko *et al.*<sup>311</sup>

Le fait que la magnétorésistance ne sature pas peut s'expliquer par le fait que la magnétorésistance est due à l'effet tunnel dépendant du spin entre deux nanoparticules, et que cet effet tunnel se passe essentiellement entre la surface d'une nanoparticule vers la surface de la nanoparticule suivante. La magnétorésistance dépend donc beaucoup plus de l'aimantation de la couche de surface de la nanoparticule que du cœur, alors que les courbes d'aimantations mesurent l'aimantation du cœur et de la surface indistinctement, et la contribution du cœur est majoritaire pour un diamètre de 16 nm. La surface des nanoparticules magnétiques présente souvent une couche magnétiquement désordonnée à sa surface, qui est beaucoup plus difficile à saturer, ce qui explique que les courbes de magnétorésistance ne présentent pas de saturation même pour des champs de 5 T (voir Figure 117b). Nos mesures ne montrent pas de saturation complète de la magnétorésistance, mais la magnétorésistance semble quand même proche de la saturation, ce qui indique que la couche magnétiquement désordonnée est moins importante dans notre cas que dans les exemples de la littérature présentés ci-dessus. Ces résultats confirment le faible *canting* de spin constaté sur les nanoparticules NP16 par spectroscopie Mössbauer (voir §2.2.2.4, page 80). Les particules utilisées dans la littérature sont de tailles plus faibles ( $6 < d < 9$  nm) que les particules que nous avons utilisé ( $d = 16$  nm), ce qui pourrait expliquer cet effet.

L'évolution de la magnétorésistance en fonction du champ magnétique appliqué présente donc bien le comportement attendu pour un réseau de nanoparticules magnétiques. La valeur maximale que nous obtenons ( $MR \approx 45\%$  à 100 K) est supérieure aux valeurs reportées dans la littérature pour des nanoparticules d'oxyde de fer. De plus, la MR sature quasiment pour les champs magnétiques intenses, conformément à ce qui est attendu. Nous supposons que les valeurs plus élevées que nous obtenons en comparaison à la littérature sont dues à la taille des nanoparticules qui est plus grande, et qui permet d'avoir une fraction de  $Fe^{2+}$  plus élevée que dans des nanoparticules de plus petite taille.

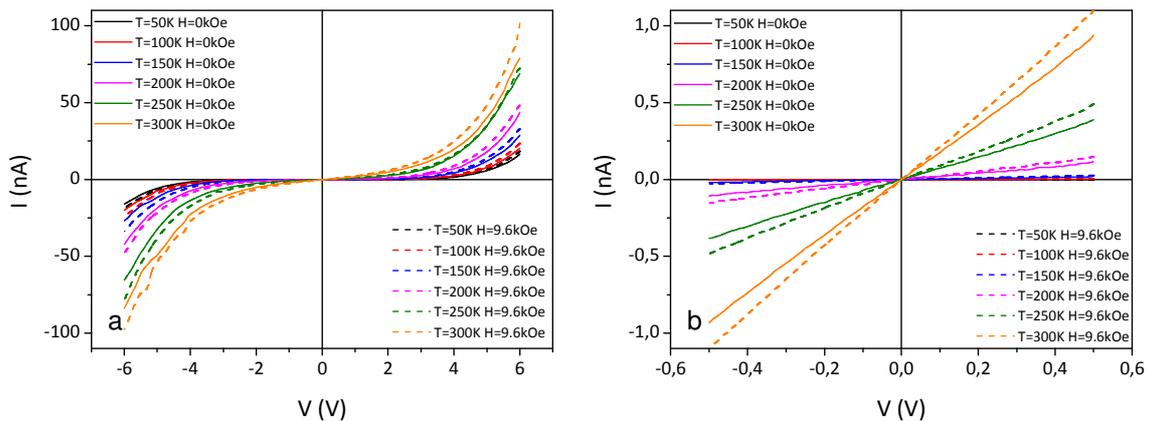
#### 4.1.2. Magnétorésistance en fonction de la tension appliquée

Nous avons vu dans le paragraphe précédent l'effet du champ magnétique appliqué sur la magnétorésistance enregistrée sous une tension constante de 20 mV. Nous allons maintenant examiner l'effet de la tension appliquée sur la magnétorésistance enregistrée sous un champ

magnétique constant de 9,6 kOe. La magnétorésistance peut être calculée à partir des courbes I(V) enregistrées sous champ magnétique et sans champ magnétique. En effet :

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{U/I_H - U/I_0}{U/I_0} = \frac{I_0 - I_H}{I_H} \quad \text{Équation 56}$$

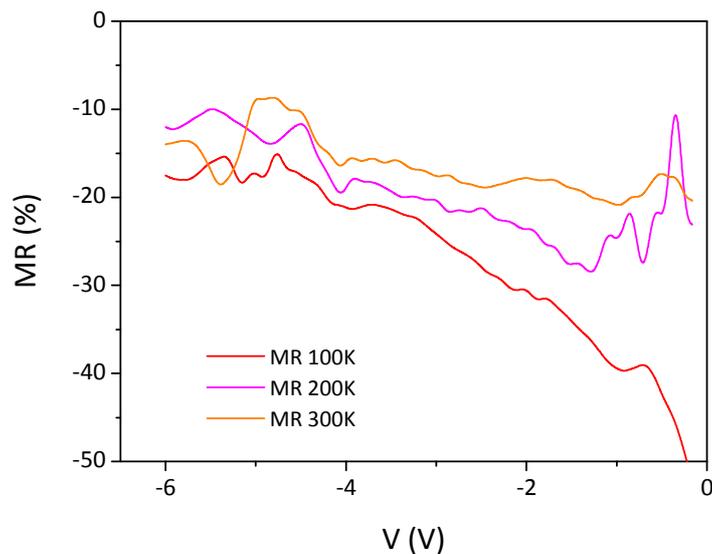
avec  $I_H$  l'intensité mesurée avec le champ magnétique appliqué et sous une tension  $U$  et  $I_0$  l'intensité mesurée sous un champ nul et sous la même tension  $U$ . Les courbes I(V) enregistrées sans champ magnétique et avec un champ magnétique appliqué sont présentées en figure 118.



**Figure 118 : courbes I(V) à différentes températures sans champ appliqué (trait plein) et sous un champ de 9,6 kOe (trait pointillé) (a) entre -6 V et +6 V et (b) entre -0,5 V et +0,5 V.**

Les courbes I(V) avec un champ magnétique ont la même allure que celles sans champ magnétique, dont l'analyse a été détaillée précédemment (voir §4.5.2 et figure 110, page 174). Comme nous l'avons vu précédemment, l'application d'un champ magnétique a pour effet de réduire la résistance du circuit, ce qui se traduit par une hausse du courant circulant entre les deux électrodes, comme on peut l'observer sur la figure 118.

La magnétorésistance sous un champ de 9,6 kOe en fonction de la tension appliquée (figure 119) a été calculée à partir des données présentées figure 118a et de l'équation 56.



**Figure 119 : magnétorésistance sous un champ de 9,6 kOe en fonction de la tension appliquée à 100, 200 et 300 K.**

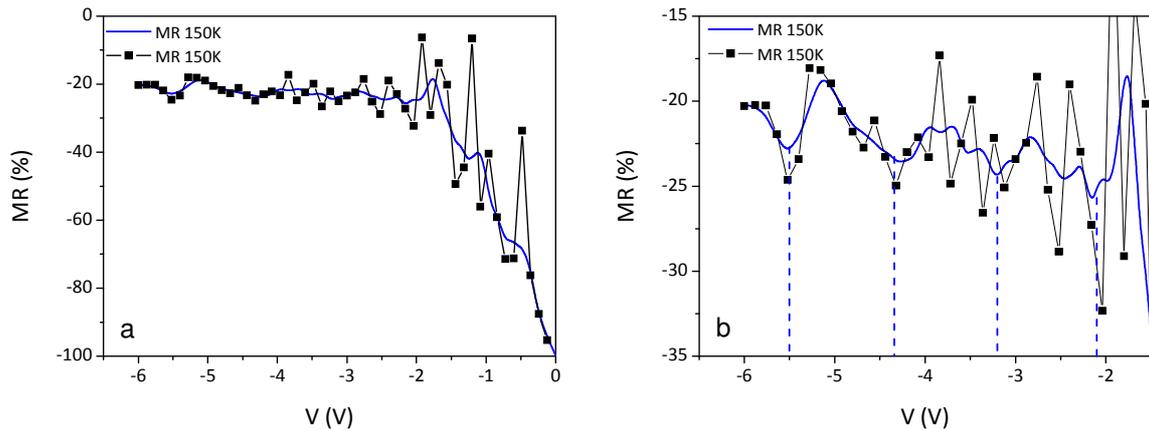
Les mesures de  $I(V)$  ont été effectuées avec un nombre de points relativement faibles, et les données ont donc été traitées en faisant une interpolation des courbes  $I(V)$ , puis un lissage de cette interpolation.

La tendance générale est à ce que la magnétorésistance soit plus importante à des faibles tensions (en valeur absolue), et qu'elle diminue lorsque la tension augmente. La dépendance de la magnétorésistance avec la tension augmente lorsque la température diminue, car la part thermiquement activée du transport, qui est indépendante de l'aimantation des nanoparticules, diminue quand la température diminue.

Barnas et Fert,<sup>393</sup> ainsi que Majumdar et Hershfield,<sup>394</sup> ont étudié la magnétorésistance d'un grain ferromagnétique compris entre deux électrodes ferromagnétiques en fonction de la tension appliquée. Ces auteurs prédisent que du fait de la coexistence du blocage de Coulomb et de la magnétorésistance tunnel, les courbes  $MR(V)$  devraient présenter un maximum de la magnétorésistance à la tension seuil du blocage de Coulomb  $V_{th}$ , ainsi que des oscillations de la courbe  $MR(V)$ . Ces oscillations ont depuis été observées expérimentalement, par exemple sur des nanoparticules de cobalt diluées dans une matrice isolante de d'oxyde d'aluminium.<sup>322, 324, 395</sup>

La tension  $V_{th}$  que nous avons mesuré sur les courbes  $I(V)$  est comprise entre 0,4 V et 1,3 V (tableau 25, page 177). Le courant mesuré dans cette gamme de tension est très faible, et la magnétorésistance que l'on en déduit n'est pas assez fiable dans cette gamme de tension pour pouvoir distinguer un pic dans la courbe  $MR(V)$ .

Il semblerait que les courbes  $MR(V)$  présentent des oscillations entre 2 et 6 V. La figure 120 représente la magnétorésistance en fonction de la tension à 150 K pour les tensions négatives, car c'est sur cette courbe que les oscillations semblent les plus marquées.



**Figure 120 : courbes MR(V) à 150 K, (a) entre -6 V et 0 V et (b) entre -6 V et -2 V. les points représentent les données expérimentales, la ligne bleue le lissage de l'interpolation, les traits pointillés sur la figure (b) soulignent la période des oscillations.**

La figure 120a confirme l'allure de la courbe MR(V) décrite précédemment, avec l'augmentation de la magnéto-résistance quand la tension diminue. La figure 120b est un agrandissement de la courbe MR(V) à 150 K entre -6 et -2 V. Il semblerait que des oscillations d'une période d'environ 1,1 V soient visibles. Cependant, les mesures n'ont pas été faites avec nombre de points suffisant pour pouvoir être certain que les oscillations que l'on peut distinguer soient bien réelles et qu'elles ne soient pas dues à un artefact de mesure dû au bruit du signal. Des mesures complémentaires plus précises seraient nécessaires pour pouvoir conclure.

En conclusion, les propriétés de transport électronique d'un réseau de nanoparticules d'oxyde de fer assemblées entre deux électrodes ont été mesurées en fonction de la température, de la tension appliquée et du champ magnétique. Le transport électronique est dominé par l'effet tunnel thermiquement activé entre nanoparticules, ce qui se traduit par une variation caractéristique de la résistance en fonction de la température et par l'apparition d'un gap de coulomb dans les courbes I(V). Le transport électronique dépend également fortement du champ magnétique appliqué, et des valeurs de magnéto-résistance importantes ont pu être mesurées.





## **Conclusion générale**



L'objectif de cette thèse était d'étudier les propriétés magnétiques et de magnéto-transport d'assemblages de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer organisées en film mince par la technique de Langmuir-Blodgett. Des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques de différentes tailles ont été synthétisées et caractérisées microstructuralement et magnétiquement. Puis leurs conditions de dépôt en films monocouche ou multicouche par la technique de Langmuir-Blodgett ont été optimisées et les propriétés magnétiques résultant de cette organisation ont été étudiées. Enfin les propriétés de transport au travers de réseaux ont été évaluées.

La méthode de synthèse qui a été choisie pour former des nanoparticules d'oxyde de fer de différentes tailles est la décomposition thermique d'un précurseur organique car elle permet d'obtenir des suspensions de nanoparticules stables et monodisperses en solvant organique, paramètres très importants pour une organisation ultérieure. L'ajustement des conditions de décomposition thermique du stéarate de fer en présence d'acide oléique dans un solvant organique a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques d'oxyde de fer de taille variable et contrôlée entre 5 et 16 nm, avec une faible distribution de taille. La composition des nanoparticules a été déterminée en combinant la microscopie électronique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie Mössbauer. Il en résulte que la composition des particules est intermédiaire à celle de la magnétite et celle de la maghémite, et la proportion de magnétite augmente avec la taille des nanoparticules. Les particules sont recouvertes d'acide oléique en surface qui assure leur stabilité en suspension. La quantité d'acide oléique greffée en surface est inférieure à une monocouche, et varie en fonction du lavage des nanoparticules.

Ces nanoparticules ont été assemblées en films monocouche et multicouche par la technique de Langmuir-Blodgett. Il est nécessaire de partir de suspensions ne présentant pas de molécules libres afin d'obtenir un réseau dense de nanoparticules. De plus, l'homogénéité du film est conditionnée par la distribution de taille étroite des nanoparticules. L'utilisation de substrats fonctionnalisés avec une monocouche autoassemblée de molécules présentant comme groupement terminal un acide carboxylique a permis d'améliorer sensiblement l'ordre des nanoparticules. Sous certaines conditions, des monocouches denses et homogènes d'épaisseur contrôlées ont pu être formées. La combinaison de la microscopie électronique à balayage et de la diffraction des rayons X aux petits angles a permis de déterminer la longueur de corrélation (qui peut aller jusqu'à 9 fois le diamètre de la nanoparticule) ainsi que la séparation entre les nanoparticules (2,5-3 nm) résultant de la présence d'acide oléique à la surface des nanoparticules.

Les propriétés magnétiques des nanoparticules organisées en films, sous forme de poudre ou dispersées dans une matrice polymère ont ensuite été comparées. Les interactions dipolaires se sont avérées avoir une influence importante sur les propriétés magnétiques des nanoparticules. Ces interactions varient en fonction de la distance interparticule, ainsi qu'en fonction de leur taille mais aussi en fonction de l'arrangement des nanoparticules. Il apparaît clairement que l'effet des interactions est plus important lorsque la taille des nanoparticules augmente, du fait d'une aimantation par nanoparticule plus importante. L'influence des interactions dipolaires sur les cycles d'hystérèse n'est pas simple : les interactions ont globalement un effet démagnétisant, mais la variation du champ coercitif en fonction de l'intensité des interactions montre des tendances contradictoires selon le système étudié. L'évaluation de l'intensité des interactions dipolaires en considérant le champ coercitif et l'aimantation rémanente  $M_r$  n'est donc pas triviale car ces

paramètres sont complexes et résultent de différentes contributions. L'effet le plus spectaculaire est l'augmentation importante de la température de blocage des nanoparticules avec l'augmentation des interactions. Même des interactions *a priori* faibles, comme c'est le cas entre les nanoparticules de 5 nm de diamètre induisent une température de blocage deux fois plus élevée lorsque les particules sont assemblées en film mince par comparaison aux mêmes particules dispersées dans un polymère. Lorsque ces interactions sont fortes, ce qui est le cas des nanoparticules de 16 nm de diamètre dont la composition est proche de la magnétite, un comportement tendant vers un comportement superferromagnétique a pu être mis en évidence.

D'une manière générale, les interactions dipolaires les plus faibles ont été observées comme attendu avec les nanoparticules dispersées dans un polymère malgré une dispersion non optimale avec la présence de petits agglomérats. La comparaison des propriétés magnétiques des poudres, des monocouches et des multicouches a montré clairement que l'organisation 2D induisait des interactions dipolaires plus fortes que celle observées dans la poudre. Un effet de la mise en forme a ainsi été clairement mis en évidence avec une aimantation des nanoparticules orientée préférentiellement dans le plan du film. Les interactions dipolaires dans la multicouche semblent plus élevées et plus complexes que dans la monocouche ou la poudre et des analyses supplémentaires seront nécessaires pour pouvoir conclure. Ces résultats montrent l'intérêt d'étudier les interactions dipolaires dans des réseaux de nanoparticules caractérisées par une aimantation plus importante en utilisant des nanoparticules de plus grande taille ou de composition différentes.

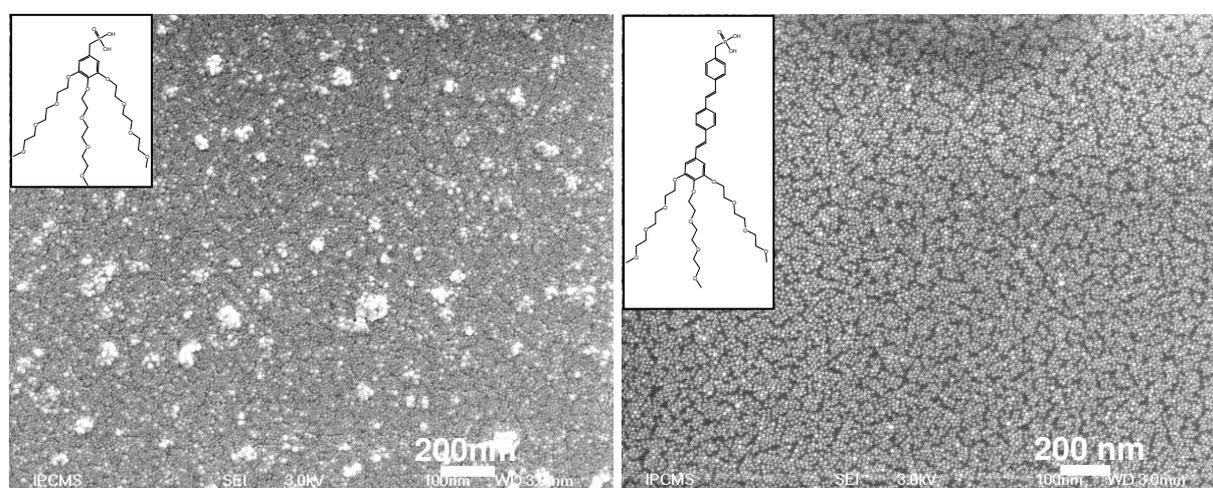
Enfin, les mesures de transport électronique sur des réseaux de nanoparticules de 12 et 16 nm suggèrent que la composition et la structure magnétique des nanoparticules est très certainement un paramètre important. Les mesures effectuées sur un réseau de nanoparticules de 16 nm ont montré que le mécanisme dominant est l'effet tunnel thermiquement activé. Les mesures du courant en fonction de la tension présentent un phénomène de blocage de Coulomb lié à l'énergie de charge des nanoparticules, à laquelle s'ajoute une conduction thermiquement activée qui devient non négligeable au dessus d'une température de 150 K. Des valeurs importantes de magnétorésistance ont été obtenues, jusqu'à 45% à 100 K.

### *Perspectives*

Au niveau de la structuration des nanoparticules en film mince par la technique LB, ce travail a permis de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention d'un film monocouche dense et homogène. Néanmoins la formation des films multicouche s'est révélée plus complexe. L'adhésion entre couches de nanoparticules dépend de l'état de surface des nanoparticules, et il serait intéressant de pouvoir varier de manière contrôlé la quantité et la nature des molécules greffées à la surface des nanoparticules afin d'étudier l'influence que cela peut avoir sur la formation de film multicouche.

De plus, l'application d'un champ magnétique pendant la compression des nanoparticules sur la surface d'eau ou pendant le transfert du film sur le substrat peut améliorer l'ordre et la densité des films. Il est également possible que ce champ magnétique puisse aligner les nanoparticules avec l'axe de facile aimantation pointant dans une même direction, ce qui devrait influencer les propriétés magnétiques de l'assemblage en induisant une source d'anisotropie supplémentaire.

Dans la mesure où les propriétés magnétiques dépendent fortement des interactions dipolaires des nanoparticules, il serait intéressant de pouvoir moduler finement ces interactions via le contrôle de la distance interparticule. Une stratégie pour réduire la séparation entre les nanoparticules est de réaliser des synthèses avec des ligands présentant des chaînes plus courtes. Une autre stratégie consiste à greffer des molécules de plus grande tailles à la surface des nanoparticules, comme des molécules dendrimères. Des essais préliminaires ont été réalisés en fonctionnalisant les nanoparticules par des dendrons par un procédé d'échange de ligands. Les dendrons ont été synthétisés par Bertrand Donnio, Delphine Felder et Daniel Guillon du Département de Chimie des Matériaux Organiques de l'IPCMS. Ils présentent trois chaînes PEG en périphérie et un groupement phosphonate à l'autre extrémité qui assure le greffage à la surface des nanoparticules. Les dendrons greffés et les films LB ainsi obtenus sont donnés dans la figure ci-dessous.

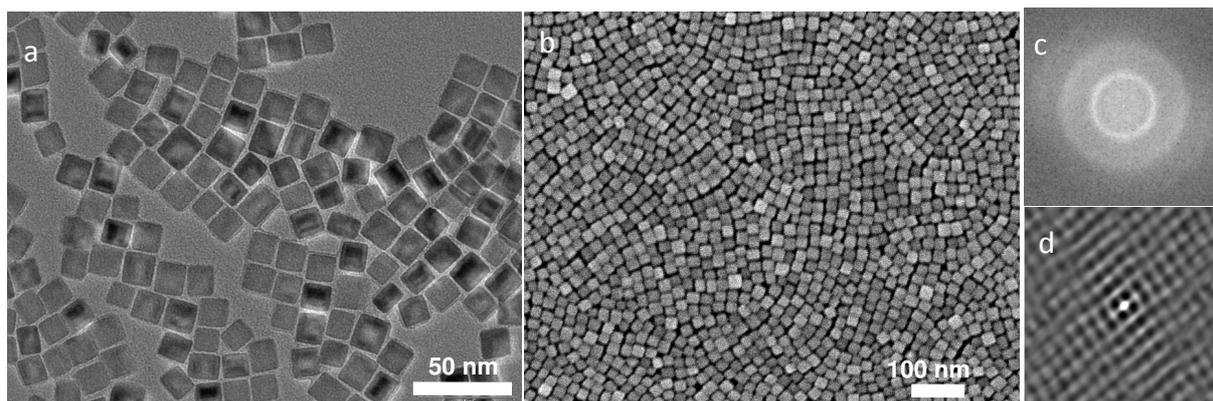


**Figure 121 : films de nanoparticules obtenus avec des nanoparticules dont la surface est partiellement recouverte des molécules représentées.**

Ces expériences montrent que des films peuvent être obtenus avec des nanoparticules fonctionnalisées par d'autres molécules que des acides gras mais les conditions d'échange de ligand, de purification et de dépôt doivent encore être optimisées pour améliorer la qualité des films (éviter la présence d'agglomérats et une structure en domaines).

L'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer avec des tailles plus élevées (donc une composition proche de la magnétite) ou d'autres type de nanoparticules, en particulier des ferrites de cobalt, qui présentent une anisotropie magnétocristalline plus élevée que la magnétite et la maghémite permettrait également de varier la balance entre énergie dipolaire et énergie magnétocristalline.

De nombreuses études ont été centrées sur la synthèse de nanoparticules sphériques avec un contrôle de la taille, de plus en plus d'études maintenant visent à modifier la morphologie des nanoparticules. Il serait également intéressant d'organiser des nanoparticules avec des formes variées : nous avons synthétisé et organisé des nanoparticules de morphologie cubique. Comme le montre la figure ci-dessous, ces nanoparticules ne sont pas organisées en réseau cubique et les films ne sont pas encore homogènes sur de longues distances mais ces premiers résultats sont très encourageants.



**Figure 122 :** a) image MET de cubes d'oxyde de fer de 16 nm de côté, b) image MEB d'une monocouche de cubes assemblés par LB, avec c) la transformé de Fourier et d) le spectre d'autocorrélation correspondant.

Les mesures macroscopiques ne permettent pas de connaître la structure locale de l'aimantation des nanoparticules. Si les interactions sont assez fortes, il est possible que des domaines dans lesquels les aimantations sont couplées se forment, à l'image de ce qui se passe entre les moments atomiques dans un matériau ferro- ou ferrimagnétique. Il serait intéressant de pouvoir visualiser ces domaines, par microscopie à force magnétique ou par holographie électronique par exemple.

Concernant les mesures de transport, les mesures n'ont pu être effectuées que sur une seule taille de nanoparticules, et il sera intéressant de mesurer l'évolution des propriétés de transport en fonction de la taille des nanoparticules, en particulier avec des tailles conduisant à une composition proche de la magnétite. La principale difficulté de ces mesures provient de la très forte résistivité, qui devrait en théorie augmenter en réduisant la taille des nanoparticules. Cette résistance globale peut être réduite en diminuant la distance interparticule par exemple, et en contrôlant l'état d'oxydation des nanoparticules. Il est également possible d'imaginer d'autres géométries de mesures, ou plus simplement d'augmenter la longueur des électrodes de mesure. Les mesures présentées ont été effectuées sur un grand nombre de nanoparticules, et il serait intéressant de pouvoir mesurer les propriétés de transport d'une nanoparticule unique, ou de quelques nanoparticules, en utilisant par exemple un microscope à force atomique équipé d'une pointe conductrice. Cette mesure permettrait par exemple de confirmer ou d'infirmer la présence d'oscillations dans les courbes  $MR(V)$  qui semblent être présentes dans nos mesures.

Enfin, des mesures préliminaires de la dynamique de désaimantation aux temps courts ont été effectuées à l'IPCMS par Valérie Halté dans l'équipe de Jean-Yves Bigot. La technique utilisée repose sur l'effet Kerr magnéto-optique résolu dans le temps en utilisant une configuration pompe-sonde. L'échantillon est placé dans un champ magnétique, et l'aimantation est momentanément détruite par la pompe. La dynamique de désaimantation et de ré-aimantation est mesurée grâce au laser sonde avec des résolutions temporelles pouvant aller jusqu'à quelques femtosecondes.<sup>396</sup> En comparant les nanoparticules dispersées dans une matrice et les films multicouche de nanoparticules, l'effet des interactions dipolaires sur la dynamique ultrarapide de l'aimantation peut être mesurée.





# Références

1. Mornet, S. Synthèse et modification chimique de surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales. Université de Bordeaux I, Bordeaux, 2002.
2. Cornell, R. M.; Schwertmann, U., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley VCH: 1996.
3. Morales, M. P.; Pecharrroman, C.; Carreñ, T. G.; Serna, C. J., Structural Characteristics of Uniform  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Particles with Different Axial (Length/Width) Ratios. *J. Solid State Chem.* **1994**, *108* (1), 158-163.
4. Shmakov, A. N.; Kryukova, G. N.; Tsybulya, S. V.; Chuvilin, A. L.; Solovyeva, L. P., Vacancy Ordering in  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Synchrotron X-ray Powder Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy Studies. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 141-145.
5. Morales, M. P.; Andres-Vergés, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M. I.; Serna, C. J., Structural effects on the magnetic properties of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *203* (1-3), 146-148.
6. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds*. 4<sup>th</sup> ed.; Wiley: New York, 1986.
7. Tartaj, P.; Morales, M. D.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C. J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2003**, *36* (13), R182-R197.
8. Daou, T. J.; Pourroy, G.; Begin-Colin, S.; Greneche, J. M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legare, P.; Bernhardt, P.; Leuvrey, C.; Rogez, G., Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (18), 4399-4404.
9. Zhang, Z.; Satpathy, S., Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (24), 13319.
10. Dunlop, D. J.; Özdemir, Ö., *Rock Magnetism :Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press: Cambridge, 1997; Vol. 3.
11. Han, D. H.; Wang, J. P.; Luo, H. L., Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles. *J. Magn. Magn. Mater.* **1994**, *136* (1-2), 176.
12. Di Marco, M.; Port, M.; Couvreur, P.; Dubernet, C.; Ballirano, P.; Sadun, C., Structural Characterization of Ultrasmall Superparamagnetic Iron Oxide (USPIO) Particles in Aqueous Suspension by Energy Dispersive X-ray Diffraction (EDXD). *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10054-10059.
13. Novák, P.; Stepankova, H.; Englich, J.; Kohout, J.; Brabers, V. A. M., NMR in magnetite below and around the Verwey transition. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (2), 1256.
14. Antonov, V. N.; Harmon, B. N.; Antropov, V. P.; Perlov, A. Y.; Yaresko, A. N., Electronic structure and magneto-optical Kerr effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Mg}^{2+}$ - or  $\text{Al}^{3+}$ - substituted  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (13), 134410.
15. Cabot, A.; Puentes, V. F.; Shevchenko, E.; Yin, Y.; Balcells, L. s.; Marcus, M. A.; Hughes, S. M.; Alivisatos, A. P., Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (34), 10358-10360.
16. Walz, F., The Verwey transition - a topical review. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14* (12), R285.
17. Verwey, E. J.; Haayman, P. W.; Romeijn, F. C., Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15* (4), 181-187.
18. Garcia, J.; Subias, G., The Verwey transition : a new perspective. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16* (7), R145.
19. Leonov, I.; Yaresko, A. N., On the Verwey charge ordering in magnetite. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, (2), 021001.
20. Iizumi, M.; Koetzle, T. F.; Shirane, G.; Chikazumi, S.; Matsui, M.; Todo, S., Structure of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) below the Verwey transition temperature. *Acta Cryst.* **1982**, *38* (8), 2121-2133.
21. Otsuka, N.; Sato, H., Observation of the verwey transition in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by high-resolution electron microscopy. *J. Solid State Chem.* **1986**, *61* (2), 212-222.
22. Özdemir, Ö.; Dunlop, D. J.; Moskowitz, B. M., The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite. *Geophys. Res. Lett.* **1993**, *20* (16), 1671.
23. Guigue-Millot, N.; Keller, N.; Perriat, P., Evidence for the Verwey transition in highly nonstoichiometric nanometric Fe-based ferrites. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (1), 012402.

24. Mi, W. B.; Jiang, E. Y.; Bai, H. L., Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ratio controlled magnetic and electrical transport properties of polycrystalline Fe<sub>3(1-δ)</sub>O<sub>4</sub> films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, (10), 105007.
25. Massart, R., Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, 17 (2), 1247.
26. Lee, Y.; Lee, J.; Bae, C. J.; Park, J. G.; Noh, H. J.; Park, J. H.; Hyeon, T., Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15 (3), 503-509.
27. Frenz, L.; El Harrak, A.; Pauly, M.; Bégin-Colin, S.; Griffiths, A. D.; Baret, J.-C., Droplet-Based Microreactors for the Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (36), 6817-6820.
28. Abou-Hassan, A.; Bazzi, R.; Cabuil, V., Multistep Continuous-Flow Microsynthesis of Magnetic and Fluorescent γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (39), 7180-7183.
29. Abou-Hassan, A.; Sandre, O.; Neveu, S.; Cabuil, V., Synthesis of Goethite by Separation of the Nucleation and Growth Processes of Ferrihydrite Nanoparticles Using Microfluidics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (13), 2342-2345.
30. Chen, D.; Xu, R., Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders. *Mater. Res. Bull.* **1998**, 33 (7), 1015.
31. Cannas, C.; Gatteschi, D.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Sangregorio, C., Structural and Magnetic Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Dispersed over a Silica Matrix. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (40), 7721.
32. Wan, J.; Cai, W.; Meng, X.; Liu, E., Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging. *Chem. Commun.* **2007**, (47), 5004-5006.
33. Daou, T. J. Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2007.
34. Gupta, A. K.; Gupta, M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **2005**, 26 (18), 3995.
35. Pauly, M.; Pichon, B. P.; Demortiere, A.; Delahaye, J.; Leuvrey, C.; Pourroy, G.; Bégin-Colin, S., Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir-Blodgett technique. *Superlattices Microstruct.* **2009**, 46 (1-2), 195-204.
36. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (19), 8706.
37. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P., Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (21), 5343.
38. O'Brien, S.; Brus, L.; Murray, C. B., Synthesis of Monodisperse Nanoparticles of Barium Titanate: Toward a Generalized Strategy of Oxide Nanoparticle Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (48), 12085.
39. Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T., Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (25), 4630-4660.
40. Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B., Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Magnetite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (51), 12798.
41. Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P., Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Science* **2004**, 303 (5659), 821-823.
42. Puntès, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P., Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science* **2001**, 291 (5511), 2115-2117.
43. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, 287 (5460), 1989-1992.
44. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Festin, Å. r.; Svedlindh, P.; Haase, M.; Weller, H., Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt<sub>3</sub> Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (30), 9090.
45. Desvaux, C.; Amiens, C.; Fejes, P.; Renaud, P.; Respaud, M.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Chaudret, B., Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles. *Nat Mater* **2005**, 4 (10), 750.
46. Rui, S.; Ya-Wen, Z.; Li-Ping, Y.; Chun-Hua, Y., Rare-Earth Oxide Nanopolyhedra, Nanoplates, and Nanodisks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (21), 3256-3260.
47. Seo, W. S.; Jo, H. H.; Lee, K.; Park, J. T., Preparation and Optical Properties of Highly Crystalline, Colloidal, and Size-Controlled Indium Oxide Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2003**, 15 (10), 795-797.
48. Yin, M.; O'Brien, S., Synthesis of Monodisperse Nanocrystals of Manganese Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (34), 10180.
49. Yin, M.; Wu, C.-K.; Lou, Y.; Burda, C.; Koberstein, J. T.; Zhu, Y.; O'Brien, S., Copper Oxide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (26), 9506.

50. Rockenberger, J.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (49), 11595.
51. Park, J.; An, K. J.; Hwang, Y. S.; Park, J. G.; Noh, H. J.; Kim, J. Y.; Park, J. H.; Hwang, N. M.; Hyeon, T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Mater.* **2004**, *3* (12), 891-895.
52. Sun, S.; Zeng, H., Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (28), 8204-8205.
53. Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G., Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (1), 273.
54. Demortière, A.; Panissod, P.; Pichon, B.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Bégin-Colin, S., Size-Dependent Properties of Magnetic Iron Oxide Nanocrystals. *submitted*.
55. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847-4854.
56. Kwon, S. G.; Hyeon, T., Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1696.
57. Kwon, S. G.; Piao, Y.; Park, J.; Angappane, S.; Jo, Y.; Hwang, N.-M.; Park, J.-G.; Hyeon, T., Kinetics of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystal Formation by "Heating-Up" Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (41), 12571.
58. Bronstein, L. M.; Huang, X.; Retrum, J.; Schmucker, A.; Pink, M.; Stein, B. D.; Dragnea, B., Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (15), 3624-3632.
59. Park, J.; Lee, E.; Hwang, N.-M.; Kang, M.; Kim, S. C.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hyeon, T., One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (19), 2872-2877.
60. Jun, Y.-w.; Choi, J.-s.; Cheon, J., Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (21), 3414-3439.
61. Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W., Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (20), 6352.
62. Song, Q.; Zhang, Z. J., Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (19), 6164.
63. Ahniyaz, A.; Sakamoto, Y.; Bergstrom, L., Magnetic field-induced assembly of oriented superlattices from maghemite nanocubes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (45), 17570-17574.
64. Kim, D.; Lee, N.; Park, M.; Kim, B. H.; An, K.; Hyeon, T., Synthesis of Uniform Ferrimagnetic Magnetite Nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131* (2), 454.
65. Guardia, P.; Perez, N.; Labarta, A.; Batlle, X., Controlled Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles over a Wide Size Range. *Langmuir* **2009**, *26* (8), 5843.
66. Shavel, A.; Liz-Marzan, L. M., Shape control of iron oxide nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (19), 3762-3766.
67. Zheng, R. K.; Gu, H.; Xu, B.; Fung, K. K.; Zhang, X. X.; Ringer, S. P., Self-Assembly and Self-Orientation of Truncated Octahedral Magnetite Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (18), 2418-2421.
68. Zhang, L.; Wu, J.; Liao, H.; Hou, Y.; Gao, S., Octahedral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their assembled structures. *Chem. Commun.* **2009**, (29), 4378-4380.
69. Li, L.; Yang, Y.; Ding, J.; Xue, J., Synthesis of Magnetite Nanooctahedra and Their Magnetic Field-Induced Two-/Three-Dimensional Superstructure. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (10), 3183.
70. Cozzoli, P. D.; Snoeck, E.; Garcia, M. A.; Giannini, C.; Guagliardi, A.; Cervellino, A.; Gozzo, F.; Hernando, A.; Achterhold, K.; Ciobanu, N.; Parak, F. G.; Cingolani, R.; Manna, L., Colloidal Synthesis and Characterization of Tetrapod-Shaped Magnetic Nanocrystals. *Nano Lett.* **2006**, *6* (9), 1966.
71. Park, S.-J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; Char, K.; Hyeon, T., Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (35), 8581.
72. Bao, N.; Shen, L.; An, W.; Padhan, P.; Heath Turner, C.; Gupta, A., Formation Mechanism and Shape Control of Monodisperse Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (14), 3458.
73. Santoyo Salazar, J.; Perez, L.; de Abril, O.; Truonc Phuoc, L.; Ihiawakrim, D.; Vazquez, M.; Greneche, J.-M.; Bégin-Colin, S.; Pourroy, G., Uniform Magnetic Iron oxide nanoparticles in 10-40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio, and effect on the magnetic properties. *Chem. Mater., in press* **2010**.
74. Zeng, H.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Sun, S., Shape-Controlled Synthesis and Shape-Induced Texture of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (37), 11458.
75. Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D., Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (8), 1770-1783.

76. Ge, J.; Hu, Y.; Biasini, M.; Beyermann, W. P.; Yin, Y., Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (23), 4342-4345.
77. Jeong, U.; Teng, X. W.; Wang, Y.; Yang, H.; Xia, Y. N., Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (1), 33-60.
78. Skumryev, V.; Blythe, H. J.; Cullen, J.; Coey, J. M. D., AC susceptibility of a magnetite crystal. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *196-197*, 515.
79. Valstyn, E. P.; Hanton, J. P.; Morrish, A. H., Ferromagnetic Resonance of Single-Domain Particles. *Phys. Rev.* **1962**, *128* (5), 2078.
80. Bedanta, S.; Kleemann, W., Supermagnetism. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42* (1), 013001.
81. Bødker, F.; Mørup, S.; Linderoth, S., Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72* (2), 282.
82. Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat Mater* **2004**, *3* (12), 891.
83. Néel, L., Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. *Ann. Géophys.* **1949**, *5*, 99-136.
84. Néel, L., Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation des grains ferromagnétiques très fins. *C. R. Acad. Sci.* **1949**, *228*, 664-668.
85. Morales, M. P.; Serna, C. J.; Bødker, F.; Mørup, S., Spin canting due to structural disorder in maghemite. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9* (25), 5461.
86. Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E., Magnetic relaxation in fine-particle systems. In *Adv. Chem. Phys.*, 1997; Vol. 98, pp 283-494.
87. Tronc, E.; Prene, P.; Jolivet, J. P.; Dormann, J. L.; Grenèche, J. M., Spin canting in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Hyperfine Interact.* **1998**, *112* (1-4), 97-100.
88. Tronc, E.; Ezzir, A.; Cherkaoui, R.; Chanéac, C.; Noguès, M.; Kachkachi, H.; Fiorani, D.; Testa, A. M.; Grenèche, J. M.; Jolivet, J. P., Surface-related properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *221* (1-2), 63-79.
89. Shendruk, T. N.; Desautels, R. D.; Southern, B. W.; Lierop, J. v., The effect of surface spin disorder on the magnetism of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle dispersions. *Nanotechnol.* **2007**, (45), 455704.
90. Daou, T. J.; Grenèche, J. M.; Pourroy, G.; Buathong, S.; Derory, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S., Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (18), 5869.
91. Roca, A. G.; Niznansky, D.; Poltiero-Vejpravova, J.; Bittova, B.; Gonzalez-Fernandez, M. A.; Serna, C. J.; Morales, M. P., Magnetite nanoparticles with no surface spin canting. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105* (11), 114309.
92. Wiekhorst, F.; Shevchenko, E.; Weller, H.; Kötzler, J., Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (22), 224416.
93. Kechrakos, D.; Trohidou, K. N., Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (18), 12169.
94. Majetich, S. A.; Sachan, M., Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, (21), R407.
95. Madsen, D. E.; Hansen, M. F.; Mørup, S., The correlation between superparamagnetic blocking temperatures and peak temperatures obtained from ac magnetization measurements. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20* (34), 345209.
96. Panissod, P.; Drillon, M., Magnetic Ordering due to Dipolar Interaction in Low Dimensional Materials. In *Magnetism: Molecules to Materials IV*, Miller, J. S.; Drillon, M., Eds. Wiley VCH: 2003; pp 233-270.
97. Mørup, S.; Bo Madsen, M.; Franck, J.; Villadsen, J.; Koch, C. J. W., A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: "Super-ferromagnetism" or "super-spin-glass" behaviour? *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, *40* (1-2), 163-174.
98. Dormann, J. L.; Bessais, L.; Fiorani, D., A Dynamic Study Of Small Interacting Particles - Superparamagnetic Model And Spin-Glass Laws. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21* (10), 2015-2034.
99. Mørup, S.; Tronc, E., Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72* (20), 3278.
100. Hansen, M. F.; Mørup, S., Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *184* (3), L262.
101. Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E., On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *202* (1), 251.
102. Djurberg, C.; Svedlindh, P.; Nordblad, P.; Hansen, M. F.; Bødker, F.; Mørup, S., Dynamics of an Interacting Particle System: Evidence of Critical Slowing Down. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (25), 5154.

103. Jonsson, T.; Svedlindh, P.; Hansen, M. F., Static Scaling on an Interacting Magnetic Nanoparticle System. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (18), 3976.
104. Luo, W.; Nagel, S. R.; Rosenbaum, T. F.; Rosensweig, R. E., Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67* (19), 2721.
105. O'Grady, K.; El-Hilo, M.; Chantrell, R. W., The characterisation of interaction effects in fine particle systems. *IEEE Trans. Magn.* **1993**, *29* (6), 2608.
106. Zhang, J.; Boyd, C.; Luo, W., Two Mechanisms and a Scaling Relation for Dynamics in Ferrofluids. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (2), 390.
107. Poddar, P.; Telem-Shafir, T.; Fried, T.; Markovich, G., Dipolar interactions in two- and three-dimensional magnetic nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (6), 060403.
108. Goya, G. F.; Berquo, T. S.; Fonseca, F. C.; Morales, M. P., Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94* (5), 3520-3528.
109. Klokkenburg, M.; Vonk, C.; Claesson, E. M.; Meeldijk, J. D.; Erne, B. H.; Philipse, A. P., Direct Imaging of Zero-Field Dipolar Structures in Colloidal Dispersions of Synthetic Magnetite. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (51), 16706.
110. Georgescu, M.; Klokkenburg, M.; Ern e, B. H.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D.; Zeijlman van Emmichoven, P. A., Flux closure in two-dimensional magnetite nanoparticle assemblies. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (18), 184415.
111. Bae, C. J.; Angappane, S.; Park, J. G.; Lee, Y.; Lee, J.; An, K.; Hyeon, T., Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (10), 102502.
112. Knobel, M.; Nunes, W. C.; Winnischofer, H.; Rocha, T. C. R.; Socolovsky, L. M.; Mayorga, C. L.; Zanchet, D., Effects of magnetic interparticle coupling on the blocking temperature of ferromagnetic nanoparticle arrays. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353* (8-10), 743.
113. Urtizbera, A.; Natividad, E.; Arizaga, A.; Castro, M.; Mediano, A., Specific Absorption Rates and Magnetic Properties of Ferrofluids with Interaction Effects at Low Concentrations. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (11), 4916.
114. Barbeta, V. B.; Jardim, R. F.; Kiyohara, P. K.; Effenberger, F. B.; Rossi, L. M., Magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated with oleic and dodecanoic acids. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (7), 073913.
115. Svedlindh, P.; Jonsson, T.; García-Palacios, J. L., Intra-potential-well contribution to the AC susceptibility of a noninteracting nano-sized magnetic particle system. *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *169* (3), 323.
116. Jonsson, T.; Mattsson, J.; Nordblad, P.; Svedlindh, P., Energy barrier distribution of a noninteracting nano-sized magnetic particle system. *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *168* (3), 269.
117. Jonsson, T.; Nordblad, P.; Svedlindh, P., Dynamic study of dipole-dipole interaction effects in a magnetic nanoparticle system. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (1), 497.
118. Dormann, J. L.; Cherkaoui, R.; Spinu, L.; Nogu es, M.; Lucari, F.; D'Orazio, F.; Fiorani, D.; Garcia, A.; Tronc, E.; Jolivet, J. P., From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle assemblies. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *187* (2), L139.
119. Lalatonne, Y.; Motte, L.; Russier, V.; Ngo, A. T.; Bonville, P.; Pileni, M. P., Mesoscopic Structures of Nanocrystals: Collective Magnetic Properties Due to the Alignment of Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (6), 1848.
120. Frankamp, B. L.; Boal, A. K.; Tuominen, M. T.; Rotello, V. M., Direct Control of the Magnetic Interaction between Iron Oxide Nanoparticles through Dendrimer-Mediated Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (27), 9731-9735.
121. Vargas, J. M.; Nunes, W. C.; Socolovsky, L. M.; Knobel, M.; Zanchet, D., Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (18), 184428.
122. Binek, C.; Polisetty, S.; He, X.; Mukherjee, T.; Rajesh, R.; Redepenning, J., Nonextensivity in magnetic nanoparticle ensembles. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (5), 054432.
123. Nunes, W. C.; Cebollada, F.; Knobel, M.; Zanchet, D., Effects of dipolar interactions on the magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in the blocked state. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 08N705.
124. Georgescu, M.; Viota, J. L.; Klokkenburg, M.; Erne, B. H.; Vanmaekelbergh, D.; Emmichoven, P. A. Z. v., Short-range magnetic order in two-dimensional cobalt-ferrite nanoparticle assemblies. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (2), 024423.
125. Malik, R.; Lamba, S.; Kotnala, R. K.; Annapoorni, S., Role of anisotropy and interactions in magnetic nanoparticle systems. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **2010**, *74* (1), 75.

126. Hansen, M. F.; Jonsson, P. E.; Nordblad, P.; Svedlindh, P., Critical dynamics of an interacting magnetic nanoparticle system. *J. Phys.-Condes. Matter* **2002**, *14* (19), 4901-4914.
127. Farrell, D.; Cheng, Y.; McCallum, R. W.; Sachan, M.; Majetich, S. A., Magnetic Interactions of Iron Nanoparticles in Arrays and Dilute Dispersions. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (28), 13409.
128. Russier, V.; Petit, C.; Legrand, J.; Pileni, M. P., Collective magnetic properties of cobalt nanocrystals self-assembled in a hexagonal network: Theoretical model supported by experiments. *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (6), 3910.
129. Allia, P.; Coisson, M.; Tiberto, P.; Vinai, F.; Knobel, M.; Novak, M. A.; Nunes, W. C., Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (14), 144420.
130. Denardin, J. C.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Panissod, P.; Pakhomov, A. B.; Liu, H.; Zhang, X. X., Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  granular films. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (6), 064422.
131. Petit, C.; Russier, V.; Pileni, M. P., Effect of the Structure of Cobalt Nanocrystal Organization on the Collective Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (38), 10333.
132. Russier, V.; Petit, C.; Pileni, M. P., Hysteresis curve of magnetic nanocrystals monolayers: Influence of the structure. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (12), 10001-10010.
133. Nunes, W. C.; Folly, W. S. D.; Sinnecker, J. P.; Novak, M. A., Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (1), 014419.
134. Dumestre, F.; Martinez, S.; Zitoun, D.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Respaud, M.; Serres, A.; Benfield, R. E.; Amiens, C.; Chaudret, B., Magnetic nanoparticles through organometallic synthesis: evolution of the magnetic properties from isolated nanoparticles to organised nanostructures. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 265-278.
135. Nunes, W. C.; Socolovsky, L. M.; Denardin, J. C.; Cebollada, F.; Brandl, A. L.; Knobel, M., Role of magnetic interparticle coupling on the field dependence of the superparamagnetic relaxation time. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (21), 212413.
136. Petit, C.; Wang, Z. L.; Pileni, M. P., Seven-Nanometer Hexagonal Close Packed Cobalt Nanocrystals for High-Temperature Magnetic Applications through a Novel Annealing Process. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15309.
137. Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Fichtner, P. F. P.; Rivas, J., Role of dipolar interactions in a system of Ni nanoparticles studied by magnetic susceptibility measurements. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (18), 184428.
138. Russier, V., Calculated magnetic properties of two-dimensional arrays of nanoparticles at vanishing temperature. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89* (2), 1287-1294.
139. Kechrakos, D.; Trohidou, K. N., Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (24), 4574-4576.
140. Ulrich, M.; García-Otero, J.; Rivas, J.; Bunde, A., Slow relaxation in ferromagnetic nanoparticles: Indication of spin-glass behavior. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (2), 024416.
141. Azeggagh, M.; Kachkachi, H., Effects of dipolar interactions on the zero-field-cooled magnetization of a nanoparticle assembly. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (17), 174410.
142. Kechrakos, D.; Trohidou, K. N.; Vasilakaki, M., Magnetic properties of dense nanoparticle arrays with core/shell morphology. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *316* (2), e291.
143. Kechrakos, D.; Trohidou, K. N., Dipolar Interaction Effects in the Magnetic and Magnetotransport Properties of Ordered Nanoparticle Arrays. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 2929-2943.
144. Figueiredo, W.; Schwarzacher, W., Magnetic properties of interacting nanoparticles in a triangular lattice: Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (10), 104419.
145. Stariolo, D. A.; Billoni, O. V., Dipolar interactions and thermal stability of two-dimensional nanoparticle arrays. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (20), 205010.
146. Russier, V., Spherical magnetic nanoparticles: Magnetic structure and interparticle interaction. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105* (7), 073915.
147. Russier, V., Magnetization in uniaxial spherical nanoparticles: Consequence on the interparticle interaction. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322* (9-12), 1337.
148. Tan, R. P.; Lee, J. S.; Cho, J. U.; Noh, S. J.; Kim, D. K.; Kim, Y. K., Numerical simulations of collective magnetic properties and magnetoresistance in 2D ferromagnetic nanoparticle arrays. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43* (16), 165002.
149. Poddar, P.; Morales, M. B.; Frey, N. A.; Morrison, S. A.; Carpenter, E. E.; Srikanth, H., Transverse susceptibility study of the effect of varying dipolar interactions on anisotropy peaks in a three-dimensional assembly of soft ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104* (6), 063901.

150. Puentes, V. F.; Gorostiza, P.; Aruguete, D. M.; Bastus, N. G.; Alivisatos, A. P., Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy. *Nat Mater* **2004**, *3* (4), 263.
151. Braun, K. F.; Sievers, S.; Albrecht, M.; Siegner, U.; Landfester, K.; Holzapfel, V., Stability of the magnetic domain structure of nanoparticle thin films against external fields. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321* (22), 3719.
152. Snoeck, E.; Gatel, C.; Lacroix, L. M.; Blon, T.; Lachaize, S.; Carrey, J.; Respaud, M.; Chaudret, B., Magnetic Configurations of 30 nm Iron Nanocubes Studied by Electron Holography. *Nano Lett.* **2008**, *8* (12), 4293-4298.
153. Yamamoto, K.; Majetich, S. A.; McCartney, M. R.; Sachan, M.; Yamamuro, S.; Hirayama, T., Direct visualization of dipolar ferromagnetic domain structures in Co nanoparticle monolayers by electron holography. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (8), 082502.
154. Heyderman, L. J.; Solak, H. H.; David, C.; Atkinson, D.; Cowburn, R. P.; Nolting, F., Arrays of nanoscale magnetic dots: Fabrication by x-ray interference lithography and characterization. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (21), 4989-4991.
155. Bedanta, S.; Eimüller, T.; Kleemann, W.; Rhensius, J.; Stromberg, F.; Amaladass, E.; Cardoso, S.; Freitas, P. P., Overcoming the Dipolar Disorder in Dense CoFe Nanoparticle Ensembles: Superferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (17), 176601.
156. Lin, W.-C.; Gai, Z.; Gao, L.; Shen, J.; Hsu, P.-J.; Yen, H.-Y.; Lin, M.-T., Nanoscale magnetic configurations of supported Fe nanoparticle assemblies studied by scanning electron microscopy with spin analysis. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (2), 024407.
157. Chen, C.-F.; Tzeng, S.-D.; Chen, H.-Y.; Lin, K.-J.; Gwo, S., Tunable Plasmonic Response from Alkanethiolate-Stabilized Gold Nanoparticle Superlattices: Evidence of Near-Field Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130* (3), 824.
158. Kechrakos, D.; Trohidou, K. N., Correlation between tunneling magnetoresistance and magnetization in dipolar-coupled nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (5), 054416.
159. Fried, T.; Shemer, G.; Markovich, G., Ordered two-dimensional arrays of ferrite nanoparticles. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (15), 1158-1161.
160. Guo, Q.; Teng, X.; Rahman, S.; Yang, H., Patterned Langmuir-Blodgett Films of Monodisperse Nanoparticles of Iron Oxide Using Soft Lithography. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (3), 630-631.
161. Gao, Y. H.; Bao, Y. P.; Beerman, M.; Yasuhara, A.; Shindo, D.; Krishnan, K. M., Superstructures of self-assembled cobalt nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (17), 3361-3363.
162. Lin, Y.; Boker, A.; He, J.; Sill, K.; Xiang, H.; Abetz, C.; Li, X.; Wang, J.; Emrick, T.; Long, S.; Wang, Q.; Balazs, A.; Russell, T. P., Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures. *Nature* **2005**, *434* (7029), 55.
163. Reiss, G.; Hutten, A., Magnetic nanoparticles - Applications beyond data storage. *Nature Mater.* **2005**, *4* (10), 725-726.
164. Osada, M.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T., Gigantic magneto-optical effects in multilayer assemblies of two-dimensional titania nanosheets. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (3), 295-299.
165. Zeng, H.; Black, C. T.; Sandstrom, R. L.; Rice, P. M.; Murray, C. B.; Sun, S., Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (2), 020402.
166. Richardi, J., Assemblies of Magnetic Nanoparticles. In *Nanomaterials and Nanochemistry*, Bréchnignac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M., Eds. Springer: Berlin, 2007; pp 515-528.
167. Thomson, T.; Abelmann, L.; Groenland, J. P. J., Magnetic data storage: past, present and future. In *Magnetic Nanostructures in Modern Technology*, Azzerboni, B.; Asti, G.; Pareti, L.; Ghidini, M., Eds. Springer: Berlin, 2007; pp 237-306.
168. Kinge, S.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N., Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (1), 20-42.
169. Boal, A. K.; Frankamp, B. L.; Uzun, O.; Tuominen, M. T.; Rotello, V. M., Modulation of spacing and magnetic properties of iron oxide nanoparticles through polymer-mediated "bricks and mortar" self-assembly. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (17), 3252-3256.
170. Courty, A.; Mermet, A.; Albouy, P. A.; Duval, E.; Pileni, M. P., Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals. *Nat Mater* **2005**, *4* (5), 395.
171. Pileni, M. P., Self-organization of inorganic nanocrystals. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18* (13), S67.
172. Pileni, M. P., Self-assembly of inorganic magnetic nanocrystals: a new physics emerges. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (13), 134002.

173. Chappert, C.; Bernas, H.; Ferre, J.; Kottler, V.; Jamet, J. P.; Chen, Y.; Cambriil, E.; Devolder, T.; Rousseaux, F.; Mathet, V.; Launois, H., Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation. *Science* **1998**, *280* (5371), 1919-1922.
174. Weiss, N.; Cren, T.; Epple, M.; Rusponi, S.; Baudot, G.; Rohart, S.; Tejada, A.; Repain, V.; Rousset, S.; Ohresser, P.; Scheurer, F.; Bencok, P.; Brune, H., Uniform magnetic properties for an ultrahigh-density lattice of noninteracting Co nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (15), 157204.
175. Chappert, C.; Fert, A.; Van Dau, F. N., The emergence of spin electronics in data storage. *Nat Mater* **2007**, *6* (11), 813.
176. Tofail, S. A. M.; Rahman, I. Z.; Rahman, M. A., Patterned nanostructured arrays for high-density magnetic recording. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15* (5), 373-382.
177. Poddar, P.; Fried, T.; Markovich, G., First-order metal-insulator transition and spin-polarized tunneling in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (17), 172405.
178. Tan, R. P.; Carrey, J.; Desvaux, C.; Lacroix, L. M.; Renaud, P.; Chaudret, B.; Respaud, M., Magnetoresistance and collective Coulomb blockade in superlattices of ferromagnetic CoFe nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (17), 174428.
179. van der Zaag, P. J.; Bloemen, P. J. H.; Gaines, J. M.; Wolf, R. M.; van der Heijden, P. A. A.; van de Veerdonk, R. J. M.; de Jonge, W. J. M., On the construction of an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based all-oxide spin valve. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *211* (1-3), 301.
180. Fendler, J. H., Self-Assembled Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (8), 1616-1624.
181. Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I., Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *ChemPhysChem* **2000**, *1* (1), 18-52.
182. Colfen, H.; Mann, S., Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (21), 2350-2365.
183. Li, X. M.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N., Reactive self-assembled monolayers on flat and nanoparticle surfaces, and their application in soft and scanning probe lithographic nanofabrication technologies. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (20), 2954-2971.
184. Zirbs, R.; Kienberger, F.; Hinterdorfer, P.; Binder, W. H., Directed assembly of Au nanoparticles onto planar surfaces via multiple hydrogen bonds. *Langmuir* **2005**, *21* (18), 8414-8421.
185. Haryono, A.; Binder, W. H., Controlled arrangement of nanoparticle arrays in block-copolymer domains. *Small* **2006**, *2* (5), 600-611.
186. Lin, C. X.; Liu, Y.; Rinker, S.; Yan, H., DNA tile based self-assembly: Building complex nanoarchitectures. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (8), 1641-1647.
187. Sun, S. H., Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (4), 393-403.
188. Zhang, H.; Edwards, E. W.; Wang, D. Y.; Mohwald, H., Directing the self-assembly of nanocrystals beyond colloidal crystallization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (28), 3288-3299.
189. Boker, A.; He, J.; Emrick, T.; Russell, T. P., Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1231-1248.
190. Ofir, Y.; Samanta, B.; Rotello, V. M., Polymer and biopolymer mediated self-assembly of gold nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1814-1823.
191. Bishop, K. J. M.; Wilmer, C. E.; Soh, S.; Grzybowski, B. A., Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *Small* **2009**, *5* (14), 1600-1630.
192. Mann, S., Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions. *Nature Mater.* **2009**, *8* (10), 781-792.
193. Claridge, S. A.; Castleman, A. W.; Khanna, S. N.; Murray, C. B.; Sen, A.; Weiss, P. S., Cluster-Assembled Materials. *ACS Nano* **2009**, *3* (2), 244-255.
194. Barick, K. C.; Bahadur, D., Self-Assembly of Colloidal Nanoscale Particles: Fabrication, Properties and Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 668-689.
195. Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzà, L. M., Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3591-3605.
196. Motte, L.; Billoudet, F.; Thiaudière, D.; Naudon, A.; Pileni, M. P., Characterization of Ordered 3D Arrays of Ag<sub>2</sub>S Nanocrystallites. *J. Phys. III France* **1997**, *7* (3), 517-527.
197. Motte, L.; Pileni, M. P., Influence of Length of Alkyl Chains Used To Passivate Silver Sulfide Nanoparticles on Two- and Three-Dimensional Self-Organization. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (21), 4104-4109.
198. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H., Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt<sub>3</sub> Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (38), 11480-11485.

199. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Kotov, N. A.; O'Brien, S.; Murray, C. B., Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature* **2006**, *439* (7072), 55.
200. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Murray, C. B.; O'Brien, S., Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (11), 3620-3637.
201. Pileni, M. P., Self-Assembly of Inorganic Nanocrystals: Fabrication and Collective Intrinsic Properties. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (8), 685-693.
202. Shevchenko, E.; Kortright, J.; Talapin, D.; Aloni, S.; Alivisatos, A., Quasi-ternary Nanoparticle Superlattices Through Nanoparticle Design. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (23), 4183-4188.
203. Urban, J. J.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kagan, C. R.; Murray, C. B., Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag<sub>2</sub>Te thin films. *Nat Mater* **2007**, *6* (2), 115-121.
204. Lalatonne, Y.; Richardi, J.; Pileni, M. P., Van der Waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals. *Nat Mater* **2004**, *3* (2), 121-125.
205. Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Respaud, M.; Fejes, P.; Renaud, P.; Zurcher, P., Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (42), 5213-5216.
206. Kahn, M.; Monge, M.; Snoeck, E.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., Spontaneous Formation of Ordered 2D and 3D Superlattices of ZnO Nanocrystals. *Small* **2005**, *1* (2), 221-224.
207. Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Gaponik, N.; Haase, M.; Rogach, A. L.; Weller, H., A New Approach to Crystallization of CdSe Nanoparticles into Ordered Three-Dimensional Superlattices. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (24), 1868-1871.
208. Shevchenko, E.; Talapin, D.; Kornowski, A.; Wiekhorst, F.; Kötzler, J.; Haase, M.; Rogach, A.; Weller, H., Colloidal Crystals of Monodisperse FePt Nanoparticles Grown by a Three-Layer Technique of Controlled Oversaturation. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (4), 287-290.
209. Okamoto, T.; Yamaguchi, I., Optical Absorption Study of the Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles Immobilized onto a Gold Substrate by Self-Assembly Technique. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (38), 10321-10324.
210. Gole, A.; Orendorff, C. J.; Murphy, C. J., Immobilization of Gold Nanorods onto Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers via Electrostatic Interactions. *Langmuir* **2004**, *20* (17), 7117.
211. Goren, M.; Galley, N.; Lennox, R. B., Adsorption of Alkylthiol-Capped Gold Nanoparticles onto Alkylthiol Self-Assembled Monolayers: An SPR Study. *Langmuir* **2005**, *22* (3), 1048-1054.
212. Wang, B.; Li, B.; Zhao, B.; Li, C. Y., Amphiphilic Janus Gold Nanoparticles via Combining "Solid-State Grafting-to" and "Grafting-from" Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (35), 11594-11595.
213. Vakarelski, I. U.; McNamee, C. E.; Higashitani, K., Deposition of silica nanoparticles on a gold surface via a self-assembled monolayer of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2007**, *295* (1-3), 16-20.
214. Grimm, R. L.; Barrentine, N. M.; Knox, C. J. H.; Hemminger, J. C., D<sub>2</sub>O Water Interaction with Mixed Alkane Thiol Monolayers of Tuned Hydrophobic and Hydrophilic Character. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (4), 890-894.
215. Sarathy, K. V.; Thomas, P. J.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R., Superlattices of Metal and Metal-Semiconductor Quantum Dots Obtained by Layer-by-Layer Deposition of Nanoparticle Arrays. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (3), 399-401.
216. Colvin, V. L.; Goldstein, A. N.; Alivisatos, A. P., Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (13), 5221-5230.
217. Mann, J. R.; Watson, D. F., Adsorption of CdSe Nanoparticles to Thiolated TiO<sub>2</sub> Surfaces: Influence of Intralayer Disulfide Formation on CdSe Surface Coverage. *Langmuir* **2007**, *23* (22), 10924-10928.
218. Rizza, R.; Fitzmaurice, D.; Hearne, S.; Hughes, G.; Spoto, G.; Ciliberto, E.; Kerp, H.; Schropp, R., Self-Assembly of Monolayers of Semiconductor Nanocrystallites. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (12), 2969-2982.
219. Sakuragi, N.; Yamamoto, S.; Koide, Y., A Self-Assembled Monolayers Assisted Solid-State Conversion of Boehmite Particles to Aluminum Oxide Film. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (33), 10048-10049.
220. Pichon, B. P.; Demortière, A.; Pauly, M.; Mougou, K.; Derory, A.; Bégin-Colin, S., 2D Assembling of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Promoted by SAMs Used as Well-Addressed Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 9041.
221. Pichon, B. P.; Pauly, M.; Marie, P.; Bégin-Colin, S., Magnetic properties of nanoparticles 2D assemblies tuned by mixed SAMs as well-addressed surfaces. *submitted*.
222. Kotov, N. A.; Dekany, I.; Fendler, J. H., Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (35), 13065-13069.

223. Decher, G., Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277* (5330), 1232-1237.
224. Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Giersig, M.; MÄ¶hlwald, H., Electrostatic Self-Assembly of Silica Nanoparticle-Polyelectrolyte Multilayers on Polystyrene Latex Particles. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (33), 8523-8524.
225. Sun, S.; Anders, S.; Hamann, H. F.; Thiele, J.-U.; Baglin, J. E. E.; Thomson, T.; Fullerton, E. E.; Murray, C. B.; Terris, B. D., Polymer Mediated Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (12), 2884-2885.
226. Shenhar, R.; Jeoung, E.; Srivastava, S.; Norsten, T.; Rotello, V., Crosslinked Nanoparticle Stripes and Hexagonal Networks Obtained via Selective Patterning of Block Copolymer Thin Films. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (18), 2206-2210.
227. DeVries, G. A.; Brunnbauer, M.; Hu, Y.; Jackson, A. M.; Long, B.; Neltner, B. T.; Uzun, O.; Wunsch, B. H.; Stellacci, F., Divalent Metal Nanoparticles. *Science* **2007**, *315* (5810), 358-361.
228. Nakata, K.; Hu, Y.; Uzun, O.; Bakr, O.; Stellacci, F., Chains of Superparamagnetic Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (22), 4294-4299.
229. Seeman, N. C., DNA engineering and its application to nanotechnology. *Trends Biotechnol.* **1999**, *17* (11), 437-443.
230. Niemeyer, C. M., Self-assembled nanostructures based on DNA: towards the development of nanobiotechnology. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4* (6), 609-618.
231. Le, J. D.; Pinto, Y.; Seeman, N. C.; Musier-Forsyth, K.; Taton, T. A.; Kiehl, R. A., DNA-Templated Self-Assembly of Metallic Nanocomponent Arrays on a Surface. *Nano Lett.* **2004**, *4* (12), 2343-2347.
232. Koh, S., Strategies for Controlled Placement of Nanoscale Building Blocks. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2* (11), 519-545.
233. Kumar, A.; Whitesides, G. M., Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63* (14), 2002-2004.
234. Kumar, A.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M., Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science. *Langmuir* **1994**, *10* (5), 1498-1511.
235. Li, X.-M.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N., Reactive self-assembled monolayers on flat and nanoparticle surfaces, and their application in soft and scanning probe lithographic nanofabrication technologies. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (20), 2954-2971.
236. Li, H.-W.; Muir, B. V. O.; Fichet, G.; Huck, W. T. S., Nanocontact Printing: A Route to Sub-50-nm-Scale Chemical and Biological Patterning. *Langmuir* **2003**, *19* (6), 1963-1965.
237. Porter, L. A.; Choi, H. C.; Schmeltzer, J. M.; Ribbe, A. E.; Elliott, L. C. C.; Buriak, J. M., Electroless Nanoparticle Film Deposition Compatible with Photolithography, Microcontact Printing, and Dip-Pen Nanolithography Patterning Technologies. *Nano Lett.* **2002**, *2* (12), 1369-1372.
238. Liu, S.; Maoz, R.; Schmid, G. n.; Sagiv, J., Template Guided Self-Assembly of [Au55] Clusters on Nanolithographically Defined Monolayer Patterns. *Nano Lett.* **2002**, *2* (10), 1055-1060.
239. Wang, W. M.; Stoltenberg, R. M.; Liu, S.; Bao, Z., Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography. *ACS Nano* **2008**, *2* (10), 2135-2142.
240. Sung, M. G.; Lee, T.-Y.; Kim, B.; Kim, T. H.; Hong, S., Uniform Patterning of Sub-50-nm-Scale Au Nanostructures on Insulating Solid Substrate via Dip-Pen Nanolithography. *Langmuir* **2009**, *26* (3), 1507-1511.
241. Li, B.; Lu, G.; Zhou, X.; Cao, X.; Boey, F.; Zhang, H., Controlled Assembly of Gold Nanoparticles and Graphene Oxide Sheets on Dip Pen Nanolithography-Generated Templates. *Langmuir* **2009**, *25* (18), 10455-10458.
242. Lee, W. K.; Dai, Z.; King, W. P.; Sheehan, P. E., Maskless Nanoscale Writing of Nanoparticle-Polymer Composites and Nanoparticle Assemblies using Thermal Nanoprobes. *Nano Lett.* **2009**, *10* (1), 129-133.
243. Liu, S.; Maoz, R.; Sagiv, J., Planned Nanostructures of Colloidal Gold via Self-Assembly on Hierarchically Assembled Organic Bilayer Template Patterns with In-situ Generated Terminal Amino Functionality. *Nano Lett.* **2004**, *4* (5), 845-851.
244. Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39* (9), 1848-1906.
245. Blodgett, K. B., Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57* (6), 1007-1022.
246. Blodgett, K. B.; Langmuir, I., Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties. *Phys. Rev.* **1937**, *51* (11), 964.

247. Petty, M. C., *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*. Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1996.
248. Tao, A. R.; Huang, J.; Yang, P., Langmuir-Blodgett of Nanocrystals and Nanowires. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1662.
249. Gaines, G. L., On the use of filter paper wilhelmy plates with insoluble monolayers. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *62* (1), 191-192.
250. Basu, J. K.; Sanyal, M. K., Ordering and growth of Langmuir-Blodgett films: X-ray scattering studies. *Phys. Rep.* **2002**, *363* (1), 1-84.
251. Roberts, G. G., An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films. *Adv. Phys.* **1985**, *34* (4), 475-512.
252. Swalen, J. D.; Allara, D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T. J.; Murray, R.; Pease, R. F.; et al., Molecular monolayers and films. A panel report for the Materials Sciences Division of the Department of Energy. *Langmuir* **1987**, *3* (6), 932-950.
253. Schwartz, D. K., Langmuir-Blodgett film structure. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27* (7-8), 245-334.
254. Peng, J. B.; Barnes, G. T.; Gentle, I. R., The structures of Langmuir-Blodgett films of fatty acids and their salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *91* (2), 163-219.
255. Reculosa, S.; Ravaine, S., Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir-Blodgett Technique. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (2), 598-605.
256. Reculosa, S.; Masse, P.; Ravaine, S., Three-dimensional colloidal crystals with a well-defined architecture. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *279* (2), 471-478.
257. Masse, P.; Ravaine, S., The Langmuir-Blodgett technique: A powerful tool to elaborate multilayer colloidal crystals. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *270*, 148-152.
258. Reculosa, S.; Ravaine, S., Colloidal photonic crystals obtained by the Langmuir-Blodgett technique. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *246* (4), 409-414.
259. Masse, P.; Ravaine, S., Engineered multilayer colloidal crystals with tunable optical properties. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (16), 4244-4249.
260. Masse, P.; Reculosa, S.; Clays, K.; Ravaine, S., Tailoring planar defect in three-dimensional colloidal crystals. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422* (1-3), 251-255.
261. Masse, P.; Reculosa, S.; Ravaine, S., Elaboration of photonic crystal hetero structures by the Langmuir-Blodgett method. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *284*, 229-233.
262. Reculosa, S.; Perrier-Cornet, R.; Agricole, B.; Heroguez, V.; Buffeteau, T.; Ravaine, S., Langmuir-Blodgett films of micron-sized organic and inorganic colloids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (48), 6385-6390.
263. Masse, P.; Pouclet, G.; Ravaine, S., Periodic distribution of planar defects in colloidal photonic crystals. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (3), 584-+.
264. Mayya, K. S.; Patil, V.; Sastry, M., Lamellar Multilayer Gold Cluster Films Deposited by the Langmuir-Blodgett Technique. *Langmuir* **1997**, *13* (9), 2575-2577.
265. Heath, J. R.; Knobler, C. M.; Leff, D. V., Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: The influence of particle size, size distribution, and surface passivant. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (2), 189-197.
266. Sastry, M.; Mayya, K. S.; Patil, V.; Paranjape, D. V.; Hegde, S. G., Langmuir-Blodgett Films of Carboxylic Acid Derivatized Silver Colloidal Particles: Role of Subphase pH on Degree of Cluster Incorporation. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (25), 4954-4958.
267. Collier, C. P.; Saykally, R. J.; Shiang, J. J.; Henrichs, S. E.; Heath, J. R., Reversible Tuning of Silver Quantum Dot Monolayers Through the Metal-Insulator Transition. *Science* **1997**, *277* (5334), 1978-1981.
268. Xue, C.; Chen, X.; Hurst, S. J.; Mirkin, C. A., Self-assembled monolayer mediated silica coating of silver triangular nanoprisms. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (22), 4071.
269. Dabbousi, B. O.; Murray, C. B.; Rubner, M. F.; Bawendi, M. G., Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites. *Chem. Mater.* **1994**, *6* (2), 216-219.
270. Tian, Y.; Fendler, J. H., Langmuir-Blodgett Film Formation from Fluorescence-Activated, Surfactant-Capped, Size-Selected CdS Nanoparticles Spread on Water Surfaces. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (4), 969-974.
271. Perez, H.; Lisboa de Sousa, R. M.; Pradeau, J. P.; Albouy, P. A., Elaboration and Electrical Characterization of Langmuir-Blodgett Films of 4-Mercaptoaniline Functionalized Platinum Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (5), 1512-1517.
272. Raynal, F.; Etcheberry, A.; Reynaud, C.; Perez, H., Quantitative analysis and thickness dependence study of Langmuir-Blodgett films of functionalized platinum nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *236* (1-4), 198-207.

273. Perez, H.; Noël, V.; Cavaliere-Jaricot, S.; Etcheberry, A.; Albouy, P.-A., Nanocomposite Langmuir-Blodgett films based on crown derivatized platinum nanoparticles: Synthesis, characterization, and electrical properties. *Thin Solid Films* **2008**, *517* (2), 755.
274. Gehl, B.; Fromsdorf, A.; Aleksandrovic, V.; Schmidt, T.; Pretorius, A.; Flege, J. I.; Bernstorff, S.; Rosenauer, A.; Falta, J.; Weller, H.; Baumer, M., Structural and Chemical Effects of Plasma Treatment on Close-Packed Colloidal Nanoparticle Layers. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (16), 2398-2410.
275. Aleksandrovic, V.; Greshnykh, D.; Randjelovic, I.; Fromsdorf, A.; Kornowski, A.; Roth, S. V.; Klinke, C.; Weller, H., Preparation and electrical properties of cobalt-platinum nanoparticle monolayers deposited by the Langmuir-Blodgett technique. *ACS Nano* **2008**, *2* (6), 1123-1130.
276. Greshnykh, D.; Fromsdorf, A.; Weller, H.; Klinke, C., On the Electric Conductivity of Highly Ordered Monolayers of Monodisperse Metal Nanoparticles. *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 473-478.
277. Meldrum, F. C.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H., Preparation of Particulate Mono- and Multilayers from Surfactant-Stabilized, Nanosized Magnetite Crystallites. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (17), 4506-4510.
278. Lefebure, S.; Menager, C.; Cabuil, V.; Assenheimer, M.; Gallet, F.; Flament, C., Langmuir monolayers of monodispersed magnetic nanoparticles coated with a surfactant. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (15), 2733-2738.
279. Kang, Y. S.; Lee, D. K.; Stroeve, P., FTIR and UV-vis spectroscopy studies of Langmuir-Blodgett films of stearic acid/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 541.
280. Kang, Y. S.; Lee, D. K.; Lee, C. S.; Stroeve, P., In situ observation of domain structure in monolayers of arachidic acid/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle complexes at the air/water interface. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (36), 9341-9346.
281. Lee, D. K.; Kang, Y. S.; Lee, C. S.; Stroeve, P., Structure and characterization of nanocomposite Langmuir-Blodgett films of poly(maleic monoester)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle complexes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (29), 7267-7271.
282. Guo, Q.; Teng, X.; Yang, H., Fabrication of Magnetic FePt Patterns from Langmuir-Blodgett Films of Platinum-Iron Oxide Core-Shell Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (15), 1337-1341.
283. Lee, D. K.; Kim, Y. H.; Kang, Y. S.; Stroeve, P., Preparation of a Vast CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Monolayer by Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (31), 14939-14944.
284. Lee, D. K.; Kim, Y. H.; Kim, C. W.; Cha, H. G.; Kang, Y. S., Vast Magnetic Monolayer Film with Surfactant-Stabilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Using Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (31), 9288-9293.
285. Angelov, T.; Radev, D.; Ivanov, G.; Antonov, D.; Petrov, A. G., Hydrophobic magnetic nanoparticles: synthesis and LB film preparation. *J. Optoelectronics & Adv. Mater.* **2007**, *9* (2), 424-426.
286. Mammeri, F.; Le Bras, Y.; Daou, T. J.; Gallani, J. L.; Colis, S.; Pourroy, G.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S., Formation of Ferrimagnetic Films with Functionalized Magnetite Nanoparticles Using the Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (3), 734-738.
287. Zhou, H.-P.; Zhang, C.; Yan, C.-H., Controllable Assembly of Diverse Rare-Earth Nanocrystals via the Langmuir-Blodgett Technique and the Underlying Size- and Symmetry-Dependent Assembly Kinetics. *Langmuir* **2009**, *25* (22), 12914.
288. Yang, P.; Kim, F., Langmuir-Blodgett Assembly of One-Dimensional Nanostructure. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 503-506.
289. Tao, A.; Kim, F.; Hess, C.; Goldberger, J.; He, R.; Sun, Y.; Xia, Y.; Yang, P., Langmuir-Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2003**, *3* (9), 1229-1233.
290. Whang, D.; Jin, S.; Wu, Y.; Lieber, C. M., Large-Scale Hierarchical Organization of Nanowire Arrays for Integrated Nanosystems. *Nano Lett.* **2003**, *3* (9), 1255-1259.
291. Kim, F.; Kwan, S.; Akana, J.; Yang, P., Langmuir-Blodgett Nanorod Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (18), 4360-4361.
292. Wang, D.; Chang, Y.-L.; Liu, Z.; Dai, H., Oxidation Resistant Germanium Nanowires: Bulk Synthesis, Long Chain Alkanethiol Functionalization, and Langmuir-Blodgett Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (33), 11871-11875.
293. Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W.-S.; Dai, H., Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 4890-4891.
294. Li, X.; Zhang, G.; Bai, X.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, E.; Dai, H., Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. *Nat Nano* **2008**, *3* (9), 538-542.
295. Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J., Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131* (3), 1043-1049.

296. Tao, A.; Sinsermsuksakul, P.; Yang, P., Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals. *Nat Nano* **2007**, *2* (7), 435.
297. Taub, N.; Tsukernik, A.; Markovich, G., Inter-particle spin-polarized tunneling in arrays of magnetite nanocrystals. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321* (13), 1933-1938.
298. Telem-Shafir, T.; Markovich, G., Magnetization dynamics in arrays of strongly interacting magnetic nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (20), 204715.
299. Dedkov, Y. S.; Rüdiger, U.; Güntherodt, G., Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by spin-resolved photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (6), 064417.
300. Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; von Molnar, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M., Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science* **2001**, *294* (5546), 1488-1495.
301. Ziese, M., Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides. *Rep. Prog. Phys.* **2002**, *65* (2), 143.
302. Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J., Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61* (21), 2472.
303. Binasch, G.; Grünberg, P.; Saurenbach, F.; Zinn, W., Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* **1989**, *39* (7), 4828.
304. Mott, N. F., The Electrical Conductivity of Transition Metals. *Proc. Roy. Soc. A* **1936**, *153* (880), 699-717.
305. Fert, A.; Campbell, I. A., Two-Current Conduction in Nickel. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21* (16), 1190.
306. Julliere, M., Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A* **1975**, *54* (3), 225.
307. Yuasa, S.; Djayaprawira, D. D., Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(0 0 1) barrier. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40* (21), R337.
308. Coey, J. M. D.; Berkowitz, A. E.; Balcells, L.; Putris, F. F.; Parker, F. T., Magnetoresistance of magnetite. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72* (6), 734-736.
309. Li, X. W.; Gupta, A.; Gang, X.; Gong, G. Q., Transport and magnetic properties of epitaxial and polycrystalline magnetite thin films. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7049-7051.
310. Jang, S.; Kong, W.; Zeng, H., Magnetotransport in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle arrays dominated by noncollinear surface spins. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (21), 212403.
311. Rybchenko, S. I.; Dyab, A. K. F.; Haywood, S. K.; Itskevich, I. E.; Paunov, V. N., Strained arrays of colloidal nanoparticles: conductance and magnetoresistance enhancement. *Nanotechnol.* **2009**, *20* (42).
312. Zabet-Khosousi, A.; Dhirani, A. A., Charge transport in nanoparticle assemblies. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (10), 4072-4124.
313. Vanmaekelbergh, D.; Liljeroth, P., Electron-conducting quantum dot solids: novel materials based on colloidal semiconductor nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (4), 299-312.
314. Middleton, A. A.; Wingreen, N. S., Collective transport in arrays of small metallic dots. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71* (19), 3198.
315. Neugebauer, C. A.; Webb, M. B., Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films. *J. Appl. Phys.* **1962**, *33* (1), 74-82.
316. Müller, K. H.; Herrmann, J.; Raguse, B.; Baxter, G.; Reda, T., Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (7), 075417.
317. Binns, C.; Trohidou, K. N.; Bansmann, J.; Baker, S. H.; Blackman, J. A.; Bucher, J. P.; Kechrakos, D.; Kleibert, A.; Louch, S.; Meiwes-Broer, K. H.; Pastor, G. M.; Perez, A.; Xie, Y., The behaviour of nanostructured magnetic materials produced by depositing gas-phase nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38* (22), R357-R379.
318. Zhang, D.; Chung, R.; Karki, A. B.; Li, F.; Young, D. P.; Guo, Z., Magnetic and Magnetoresistance Behaviors of Solvent Extracted Particulate Iron/Polyacrylonitrile Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *114* (1), 212.
319. Martinez-Boubeta, C.; Li, B.; Valencia, S.; Schmitz, D.; Monty, C.; Martinez, B., Temperature dependence of the magnetoresistance in Fe/MgO core/shell nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (26), 262507.
320. Black, C. T.; Murray, C. B.; Sandstrom, R. L.; Sun, S., Spin-Dependent Tunneling in Self-Assembled Cobalt-Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, *290* (5494), 1131-1134.
321. Rusponi, S.; Weiss, N.; Cren, T.; Epple, M.; Brune, H., High tunnel magnetoresistance in spin-polarized scanning tunneling microscopy of Co nanoparticles on Pt(111). *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (16), 162514.

322. Yakushiji, K.; Ernult, F.; Imamura, H.; Yamane, K.; Mitani, S.; Takanashi, K.; Takahashi, S.; Maekawa, S.; Fujimori, H., Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles. *Nat Mater* **2005**, *4* (1), 57.
323. Miwa, S.; Shiraishi, M.; Tanabe, S.; Mizuguchi, M.; Shinjo, T.; Suzuki, Y., Tunnel magnetoresistance of C<sub>60</sub>-Co nanocomposites and spin-dependent transport in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (21), 214414.
324. Yakushiji, K.; Mitani, S.; Ernult, F.; Takanashi, K.; Fujimori, H., Spin-dependent tunneling and Coulomb blockade in ferromagnetic nanoparticles. *Phys. Rep.* **2007**, *451* (1), 1.
325. Xing, H.; Kong, W. J.; Kim, C. H.; Peng, S.; Sun, S. H.; Xu, Z. A.; Zeng, H., Giant positive magnetoresistance in Co@CoO nanoparticle arrays. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105* (6), 063920.
326. Tan, R. P.; Carrey, J.; Desvaux, C.; Grisolia, J.; Renaud, P.; Chaudret, B.; Respaud, M., Transport in Superlattices of Magnetic Nanoparticles: Coulomb Blockade, Hysteresis, and Switching Induced by a Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (17), 176805.
327. Tan, R. P.; Carrey, J.; Respaud, M., Voltage and temperature dependence of high-field magnetoresistance in arrays of magnetic nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104* (2), 023908.
328. Tan, R. P.; Carrey, J.; Respaud, M.; Desvaux, C.; Renaud, P.; Chaudret, B., High-field and low-field magnetoresistances of CoFe nanoparticles elaborated by organometallic chemistry. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (7), 07F317.
329. Wiemann, J. A.; Carpenter, E. E.; Wiggins, J.; Zhou, W.; Tang, J.; Li, S.; John, V. T.; Long, G. J.; Mohan, A., Magnetoresistance of a (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>80</sub>Ag<sub>20</sub> nanocomposite prepared in reverse micelles. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7001-7003.
330. Liu, K.; Zhao, L.; Klavins, P.; Osterloh, F. E.; Hiramatsu, H., Extrinsic magnetoresistance in magnetite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (10), 7951-7953.
331. Serrate, D.; Teresa, J. M. D.; Algarabel, P. A.; Fernandez-Pacheco, R.; Galibert, J.; Ibarra, M. R., Grain-boundary magnetoresistance up to 42 T in cold-pressed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopowders. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (8), 084317.
332. Wang, W.; Yu, M.; Batzill, M.; He, J.; Diebold, U.; Tang, J., Enhanced tunneling magnetoresistance and high-spin polarization at room temperature in a polystyrene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> granular system. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (13), 134412.
333. Song, P. Y.; Wang, J. F.; Chen, C. P.; Deng, H.; Li, Y. D., Enhanced low field magnetoresistance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosphere compact. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (4), 044314.
334. Lu, Z. L.; Zou, W. Q.; Lv, L. Y.; Liu, X. C.; Li, S. D.; Zhu, J. M.; Zhang, F. M.; Du, Y. W., Large Low-Field Magnetoresistance in Nanocrystalline Magnetite Prepared by Sol-Gel Method. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (47), 23817-23820.
335. Rybchenko, S. I.; Fujishiro, Y.; Takagi, H.; Awano, M., Effect of interface passivation on the magnetoresistance of granular magnetite Fe<sub>3(1-δ)</sub>O<sub>4</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (13), 132509.
336. Kant, K. M.; Sethupathi, K.; Rao, M. S. R., Role of oxide barrier in intergranular tunnel junctions: An enhanced magnetoresistance in SiO<sub>2</sub> and ZnO coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle compacts. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 07F318.
337. Kinsella, J. M.; Ivanisevic, A., Magnetotransport of One-Dimensional Chains of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Ordered along DNA. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (9), 3191.
338. Kobori, H.; Asahi, T.; Yamasaki, Y.; Sugimura, A.; Taniguchi, T.; Ando, A.; Kawanaka, H.; Naitoh, Y.; Shimizu, T., Spin-dependent-magnetoresistance control by regulation of heat treatment temperature for magnetite nano-particle sinter. *Ann. Phys.* **2009**, *18* (12), 935-938.
339. Wang, S.; Yue, F. J.; Wu, D.; Zhang, F. M.; Zhong, W.; Du, Y. W., Enhanced magnetoresistance in self-assembled monolayer of oleic acid molecules on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (1), 012507.
340. Wang, W.; He, J.; Tang, J., Enhanced tunneling magnetoresistance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-hexabromobenzene (C<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>) composite system. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 07B105.
341. Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B., Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **2006**, *441* (7089), 69-72.
342. Luber, Sebastian M.; Zhang, F.; Lingitz, S.; Hansen, A. G.; Scheliga, F.; Thorn-Csányi, E.; Bichler, M.; Tornow, M., High-Aspect-Ratio Nanogap Electrodes for Averaging Molecular Conductance Measurements. *Small* **2007**, *3* (2), 285-289.
343. Maekawa, S.; Gafvert, U., Electron tunneling between ferromagnetic films. *IEEE Trans. Magn.* **1982**, *18* (2), 707-708.
344. Inoue, J.; Maekawa, S., Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films. *Phys. Rev. B* **1996**, *53* (18), R11927.

345. Lu, Z. L.; Xu, M. X.; Zou, W. Q.; Wang, S.; Liu, X. C.; Lin, Y. B.; Xu, J. P.; Lu, Z. H.; Wang, J. F.; Lv, L. Y.; Zhang, F. M.; Du, Y. W., Large low field magnetoresistance in ultrathin nanocrystalline magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (10), 102508.
346. Mitani, S.; Takahashi, S.; Takanashi, K.; Yakushiji, K.; Maekawa, S.; Fujimori, H., Enhanced Magnetoresistance in Insulating Granular Systems: Evidence for Higher-Order Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (13), 2799.
347. Huang, Z.; Chen, Z.; Peng, K.; Wang, D.; Zhang, F.; Zhang, W.; Du, Y., Monte Carlo simulation of tunneling magnetoresistance in nanostructured materials. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (9), 094420.
348. Yanase, A.; Siratori, K., Band-Structure In The High-Temperature Phase Of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1984**, *53* (1), 312-317.
349. Hai, H. T.; Yang, H. T.; Kura, H.; Hasegawa, D.; Ogata, Y.; Takahashi, M.; Ogawa, T., Size control and characterization of wustite (core)/spinel (shell) nanocubes obtained by decomposition of iron oleate complex. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (1), 37-42.
350. Tao, Y. T., Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 4350-4358.
351. Osawa, Z.; Kurisu, N.; Nagashima, K.; Nakano, K., The effect of transition metal stearates on the photodegradation of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23* (12), 3583-3590.
352. Li, D.; Wu, D.; Zhu, J.; Wang, X.; Lu, L.; Yang, X., Synthesis of ultrafine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by decomposition of organic precursors and structural control by doping. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22* (13), 931-933.
353. Wilson, W. L.; Szajowski, P. F.; Brus, L. E., Quantum Confinement in Size-Selected, Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals. *Science* **1993**, *262* (5137), 1242-1244.
354. Tomoiaia-Cotisel, M.; Zsako', J. n.; Mocanu, A.; Lupea, M.; Chifu, E., Insoluble mixed monolayers: III. The ionization characteristics of some fatty acids at the air/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *117* (2), 464-476.
355. Hwan Ha, T.; Kyu Kim, D.; Choi, M.-U.; Kim, K., Influence of Poly(ethylenimine) on the Monolayer of Oleic Acid at the Air/Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226* (1), 98-104.
356. Lundgren, S. M.; Persson, K.; Mueller, G.; Kronberg, B.; Clarke, J.; Chtaub, M.; Claesson, P. M., Unsaturated Fatty Acids in Alkane Solution: Adsorption to Steel Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23* (21), 10598-10602.
357. Yang, J. B.; Zhou, X. D.; Yelon, W. B.; James, W. J.; Cai, Q.; Gopalakrishnan, K. V.; Malik, S. K.; Sun, X. C.; Nikles, D. E., Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7540-7542.
358. Rodríguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B: Cond. Mat.* **1993**, *192* (1-2), 55-69.
359. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L., Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23* (3), 447-452.
360. Teillet, J.; Varret, F., unpublished MOSFIT program. Université du Maine.
361. Doriguetto, A. C.; Fernandes, N. G.; Persiano, A. I. C.; Filho, E. N.; Grenèche, J. M.; Fabris, J. D., Characterization of a natural magnetite. *Phys. Chem. Min.* **2003**, *30* (5), 249-255.
362. Wu, N.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, K. C.; Dravid, V. P., Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles. *Nano Lett.* **2004**, *4* (2), 383-386.
363. Zhang, L.; He, R.; Gu, H.-C., Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (5), 2611.
364. Pi, F.; Shinzawa, H.; Czarnecki, M. A.; Iwahashi, M.; Suzuki, M.; Ozaki, Y., Self-assembling of oleic acid (cis-9-octadecenoic acid) and linoleic acid (cis-9, cis-12-octadecadienoic acid) in ethanol studied by time-dependent attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) and two-dimensional (2D) correlation spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **2010**, *974* (1-3), 40-45.
365. Lim, M. S.; Feng, K.; Chen, X.; Wu, N.; Raman, A.; Nightingale, J.; Gawalt, E. S.; Korakakis, D.; Hornak, L. A.; Timperman, A. T., Adsorption and Desorption of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Aluminum Oxide. *Langmuir* **2007**, *23* (5), 2444-2452.
366. Stoner, E. C.; Wohlfarth, E. P., A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1948**, *240* (826), 599-642.
367. Fulcher, G. S., Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8* (6), 339-355.
368. Parker, D.; Dupuis, V.; Ladieu, F.; Bouchaud, J. P.; Dubois, E.; Perzynski, R.; Vincent, E., Spin-glass behavior in an interacting  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle system. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (10), 104428.

369. Nakamae, S.; Crauste-Thibierge, C.; Komatsu, K.; Hote, D. L.; Tahri, Y.; Vincent, E.; Dubois, E.; Dupuis, V.; Perzynski, R., Superspin glass aging behavior in textured and nontextured frozen ferrofluid. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (9), 09E135.
370. Song, Q.; Zhang, J. Z., Correlation between Spin-Orbital Coupling and the Superparamagnetic Properties in Magnetite and Cobalt Ferrite Spinel Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (23), 11205.
371. Morales, M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M. I.; Serna, C. J.; Roig, A.; Casas, L.; Martinez, B.; Sandiumenge, F., Surface and Internal Spin Canting in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (11), 3058.
372. Caruntu, D.; Caruntu, G.; O'Connor, C. J., Magnetic properties of variable-sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, (19), 5801.
373. Mulder, C. A. M.; van Duynveldt, A. J.; Mydosh, J. A., Susceptibility of the Cu Mn spin-glass: Frequency and field dependences. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (3), 1384.
374. Mydosh, J. A., *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor and Francis: London, 1993.
375. SpectrumLabs <http://www.spectrumlabs.com/dialysis/Fund.html> (consulté en aout 2010).
376. [http://www.pall.com/pdf/02.0629\\_Buffer\\_Exchange\\_STR.pdf](http://www.pall.com/pdf/02.0629_Buffer_Exchange_STR.pdf) (consulté en aout 2010).
377. Ohara, P. C.; Leff, D. V.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M., Crystallization of Opals from Polydisperse Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75* (19), 3466-3469.
378. Meyer, A. <http://www.gisaxs.de/theory.html> (consulté en aout 2010).
379. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M., Omega-Terminated alkanethiolate monolayers on surfaces of copper, silver, and gold have similar wettabilities. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (6), 1990-1995.
380. Yam, C.-M.; Zheng, L.; Salmain, M.; Pradier, C.-M.; Marcus, P.; Jaouen, G., Labelling and binding of poly-(lysine) to functionalised gold surfaces. Combined FT-IRRAS and XPS characterisation. *Colloid Surf. B: Biointerf.* **2001**, *21* (4), 317-327.
381. Carot, M. L.; Macagno, V. A.; Paredes-Olivera, P.; Patrio, E. M., Structure of Mixed Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers: Experimental and Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (11), 4294-4304.
382. Nanolane <http://www.nano-lane.com/nanotechnology-sarfus-presentation.php> (consulté en aout 2010).
383. Dayen, J.-F.; Faramarzi, V.; Pauly, M.; Kemp, N. T.; Barbero, M.; Pichon, B. P.; MajjadH.; Begin-Colin, S.; Doudin, B., Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects. *Nanotechnol.* **2010**, *21* (33), 335303.
384. Sheng, P.; Abeles, B.; Arie, Y., Hopping Conductivity in Granular Metals. *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *31* (1), 44.
385. Laikhtman, B.; Wolf, E. L., Tunneling time and effective capacitance for single electron tunneling. *Phys. Lett. A* **1989**, *139* (5-6), 257-260.
386. Kaplan, D. M.; Sverdlov, V. A.; Likharev, K. K., Coulomb gap, Coulomb blockade, and dynamic activation energy in frustrated single-electron arrays. *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (4), 045321.
387. Ancona, M. G.; Kruppa, W.; Rendell, R. W.; Snow, A. W.; Park, D.; Boos, J. B., Coulomb blockade in single-layer Au nanocluster films. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (3), 033408.
388. Ancona, M. G.; Kooi, S. E.; Kruppa, W.; Snow, A. W.; Foos, E. E.; Whitman, L. J.; Park, D.; Shirey, L., Patterning of Narrow Au Nanocluster Lines Using V2O5 Nanowire Masks and Ion-Beam Milling. *Nano Lett.* **2002**, *3* (2), 135-138.
389. Parthasarathy, R.; Lin, X.-M.; Elteto, K.; Rosenbaum, T. F.; Jaeger, H. M., Percolating through Networks of Random Thresholds: Finite Temperature Electron Tunneling in Metal Nanocrystal Arrays. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (7), 076801.
390. Romero, H. E.; Drndic, M., Coulomb Blockade and Hopping Conduction in PbSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (15), 156801.
391. Beecher, P.; Quinn, A. J.; Shevchenko, E. V.; Weller, H.; Redmond, G., Insulator-to-Metal Transition in Nanocrystal Assemblies Driven by in Situ Mild Thermal Annealing. *Nano Lett.* **2004**, *4* (7), 1289-1293.
392. Lebreton, C.; Vieu, C.; Pépin, A.; Mejias, M.; Carcenac, F.; Jin, Y.; Launois, H., Coulomb Blockade effect through a 2D ordered array of Pd islands obtained by colloidal deposition. *Microelectron. Eng.* **1998**, *41-42*, 507-510.
393. Barnas, J.; Fert, A., Magnetoresistance Oscillations due to Charging Effects in Double Ferromagnetic Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (5), 1058.
394. Majumdar, K.; Hershfield, S., Magnetoresistance of the double-tunnel-junction Coulomb blockade with magnetic metals. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (18), 11521.
395. Yakushiji, K.; Mitani, S.; Takanashi, K.; Takahashi, S.; Maekawa, S.; Imamura, H.; Fujimori, H., Enhanced tunnel magnetoresistance in granular nanobridges. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (4), 515-517.

396. Laraoui, A.; Halté, V.; Vomir, M.; Vénuat, J.; Albrecht, M.; Beaurepaire, E.; Bigot, J. Y., Ultrafast spin dynamics of an individual CoPt<sub>3</sub> ferromagnetic dot. *Eur. Phys. J. D* **2007**, *43* (1-3), 251-253.



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Je tiens à remercier Marc Drillon, directeur de l'IPCMS, ainsi que Geneviève Pourroy, directrice du DCMI, pour m'avoir garanti des conditions de travail de qualité, tant du point de vue de l'équipement que de l'environnement scientifique proposé.

Je remercie tous les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse, en particulier Valérie Cabuil et Bruno Chaudret d'avoir accepté de rapporter le manuscrit, ainsi qu'à Véronique Dupuis.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse, Sylvie Bégin-Colin et Benoît Pichon. Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance pour leur aide et leur soutien au cours de ces trois années, pour leurs encouragements dans les moments de doute, et pour avoir partagé les (modestes) succès de mon travail. J'ai pu travailler dans un environnement de confiance réciproque, en sachant que je trouverai à tout moment une porte ouverte pour discuter de mes questions. La bonne ambiance dans l'équipe a fait de ces trois années d'apprentissage du métier de chercheur un vrai plaisir !

J'ai eu la chance de travailler au sein d'une équipe sympathique et efficace, et j'ai pu bénéficier des efforts de tous ses membres. Je voudrais remercier tout d'abord Arnaud Demortière, ainsi que Walid Baaziz, qui ont travaillé sur la synthèse des nanoparticules. Merci également à Brice Basly. Enfin, un merci particulier à Solenne Fleutot, qui prend ma suite sur ce projet, et à qui je transmets mon « bébé » en toute confiance. Bienvenue à Delphine Toulemon, bon courage !

Le sujet de cette thèse, interdisciplinaire par nature, m'a permis de collaborer avec de nombreuses personnes tant au sein de l'institut qu'à l'extérieur. Tout d'abord, je tiens à remercier Cédric Leuvrey, qui a passé de nombreuses heures au MEB à scruter mes échantillons. Mes remerciements vont également à Corinne Ulhaq et Dris Ihiawakrim pour le MET, Didier Burger pour les mesures d'ATG, Alain Derory pour le SQUID. Merci également à Christophe Lefèvre pour l'aide dans le traitement des DRX. Un merci particulier à Jean-Marc Grenèche du LPEC au Mans pour les mesures de spectrométrie Mössbauer, à Pierre-Antoine Albouy du LPS à Orsay pour les mesures de SAXS, ainsi qu'à Nicolas Médard de la société Nanolane pour les images de microscopie optique.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à Jean-Louis Gallani, qui a mis à disposition le montage de LB pendant ces trois années. Les aléas de disponibilité des locaux ont fait que j'ai « squatté » les labos du Département des Matériaux Organiques pendant quelques mois, et je voudrais donc remercier Daniel Guillon et Jean-Louis Gallani ainsi que tout le personnel du DMO d'avoir accepté ma présence dans leurs labos. Merci en particulier à Emilie Couzigné d'avoir toléré des nanoparticules dans la verrerie d'organicien...

Je voudrais également mentionner l'apport particulier de Pierre Panissod à ce travail, qui m'aura permis grâce à de longues discussions de mieux comprendre le monde complexe des

nanoparticules magnétiques. Merci également à Marc Drillon d'avoir soutenu ce projet et de l'avoir accompagné par ses conseils et sa bienveillance. Je voudrais également remercier Valérie Halté, avec qui nous avons amorcé une collaboration, qui a été l'occasion de discussions enrichissantes.

Merci également à Jean-François Dayen et Bernard Doudin pour m'avoir initié aux mesures de transport électronique et de MR. Jean-François s'est toujours montré disponible, tant dans les manip que dans les explications nécessaires pour un chimiste qui s'essaie à la physique... merci également aux thésards de l'équipe pour leur aide dans les manip (Jean-Baptiste Beaufrand, Guillaume Dalmas et Vina Faramarzi), ainsi qu'à Hicham Majjad et Sabine Siegwald pour m'avoir formé sur la lithographie en salle blanche.

Plus largement, je voudrais remercier tout le personnel du DCMI. Leur accueil et leur gentillesse m'auront permis de passer trois années très agréables. J'ai pu trouver une porte ouverte chez chacun lorsqu'il me venait des questions, et les repas et pauses café en commun ont rythmé mes journées et allégé mon quotidien ! Un merci tout particulier aux petites mains du département, dont le travail souvent peu reconnu est pourtant indispensable au bon fonctionnement d'un laboratoire : Sylvie Maingé, secrétaire efficace et dévouée, qui permet de s'alléger des tâches administratives, ainsi que Dris Ihiawakrim puis Céline Kieffer qui ont assuré le bon fonctionnement des labos de chimie, commande de produits, propreté, etc... Un merci tout particulier également à mes collègues de bureau successifs : Morgan Trassin, Herrade Bieber, Reda Moubah et Duval MBongo.

# Annexe

Cette annexe regroupe les mesures de SQUID AC effectuées sur les NP5, NP9 NP12 et NP16 sous forme de poudre, dispersées dans le PMMA et en monocouche. L'ordonnée présentée (notée  $m'$  et  $m''$ ) est directement l'aimantation mesurée sous un champ alternatif de 3,5 Oe. La figure 127 présente les données à 1Hz pour chaque taille en fonction de la mise en forme de l'échantillon.

- **Echantillon NP5 :**

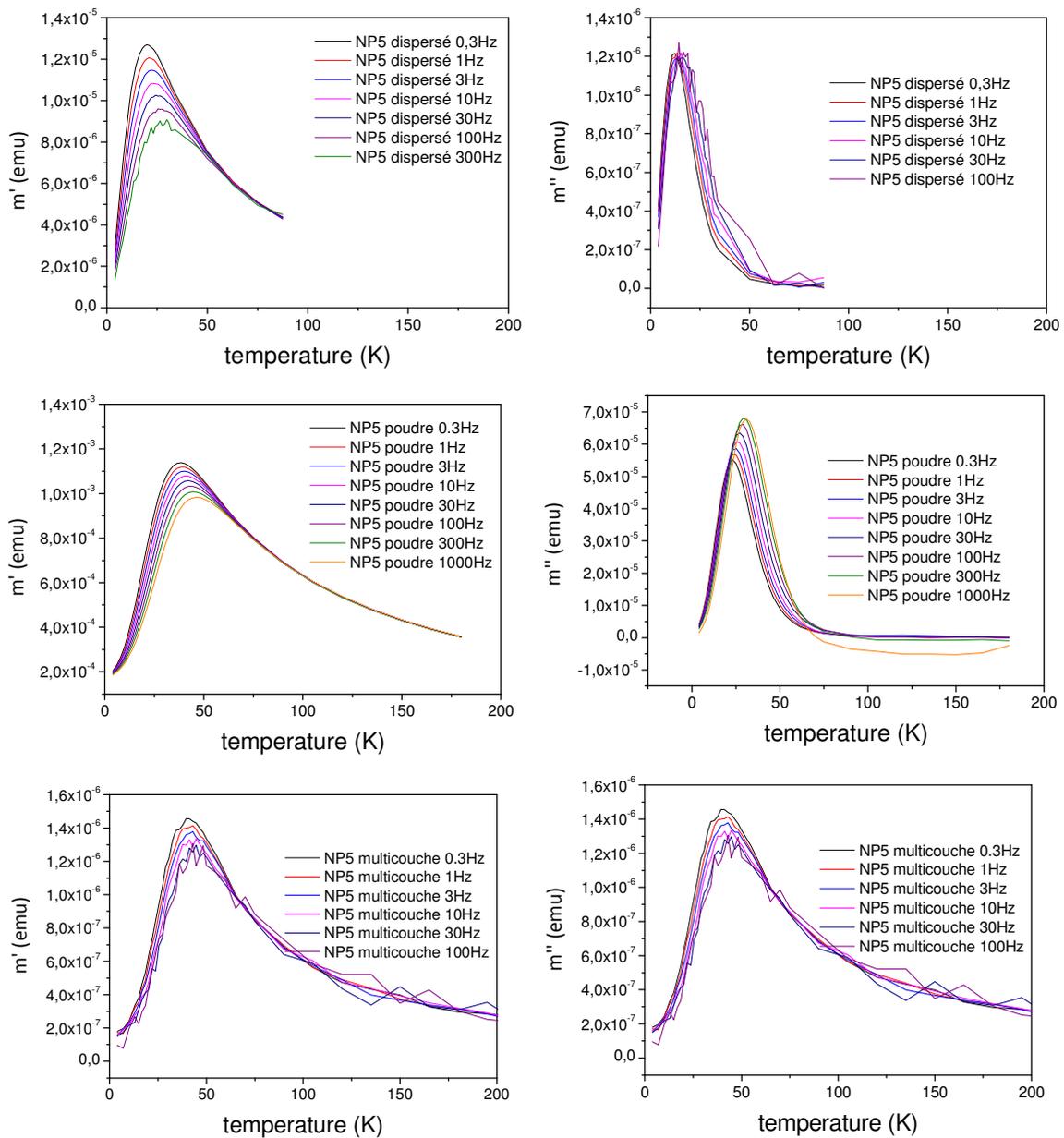
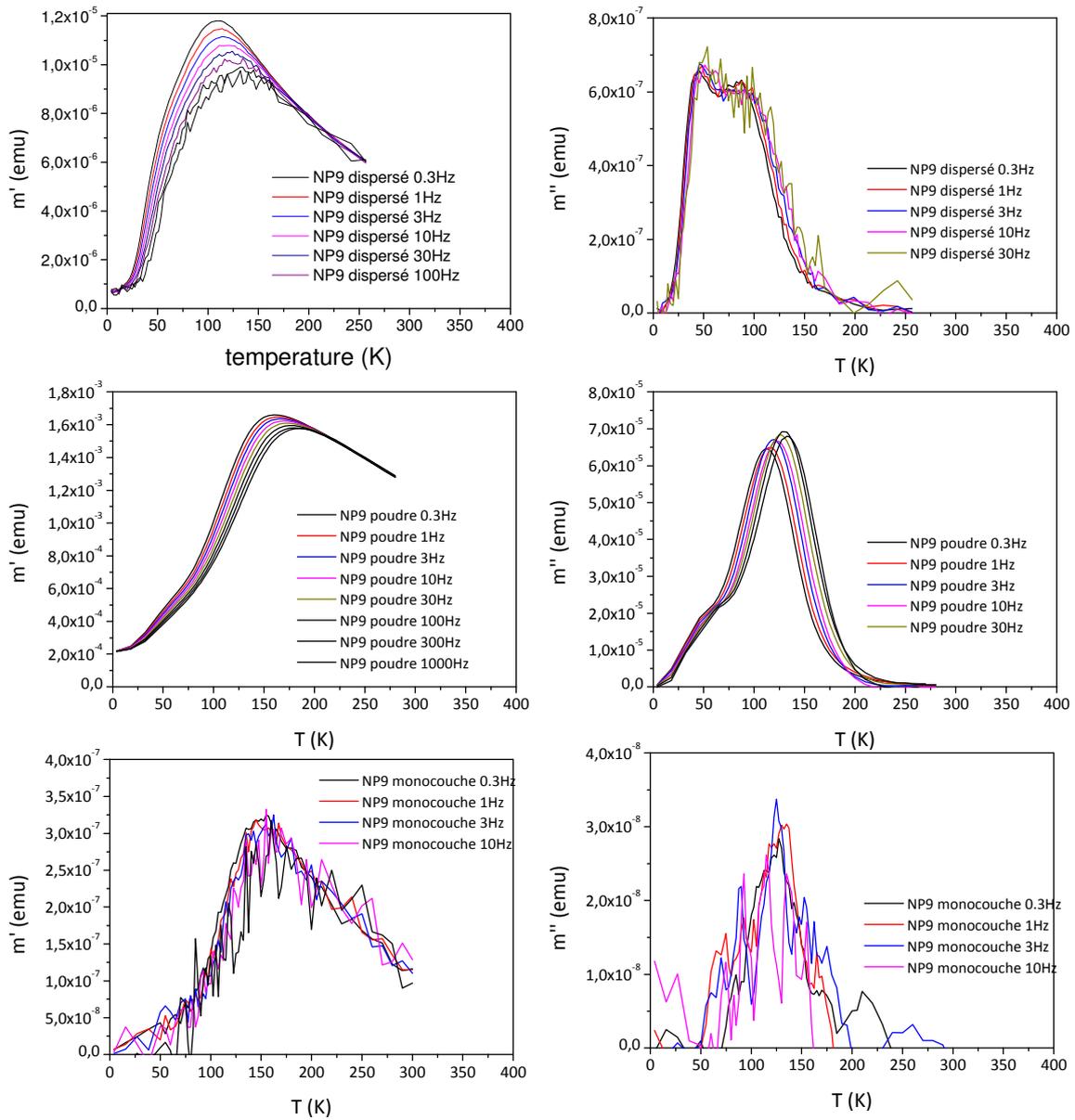


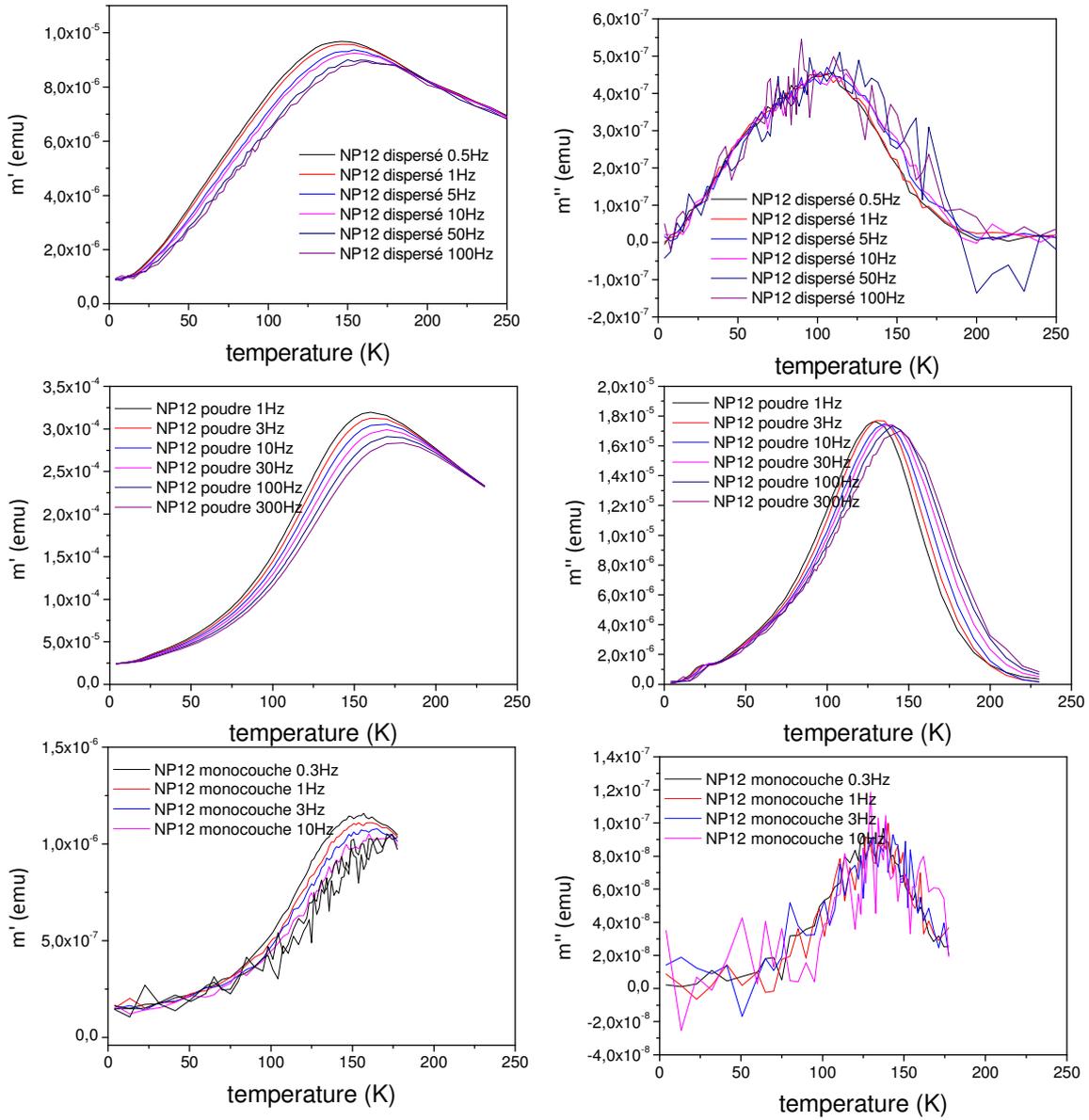
Figure 123 : partie réelle et imaginaire de l'aimantation en fonction de la température pour NP5 sous forme de dispersion, en poudre et en monocouche à différentes fréquences.

• **Echantillon NP9 :**



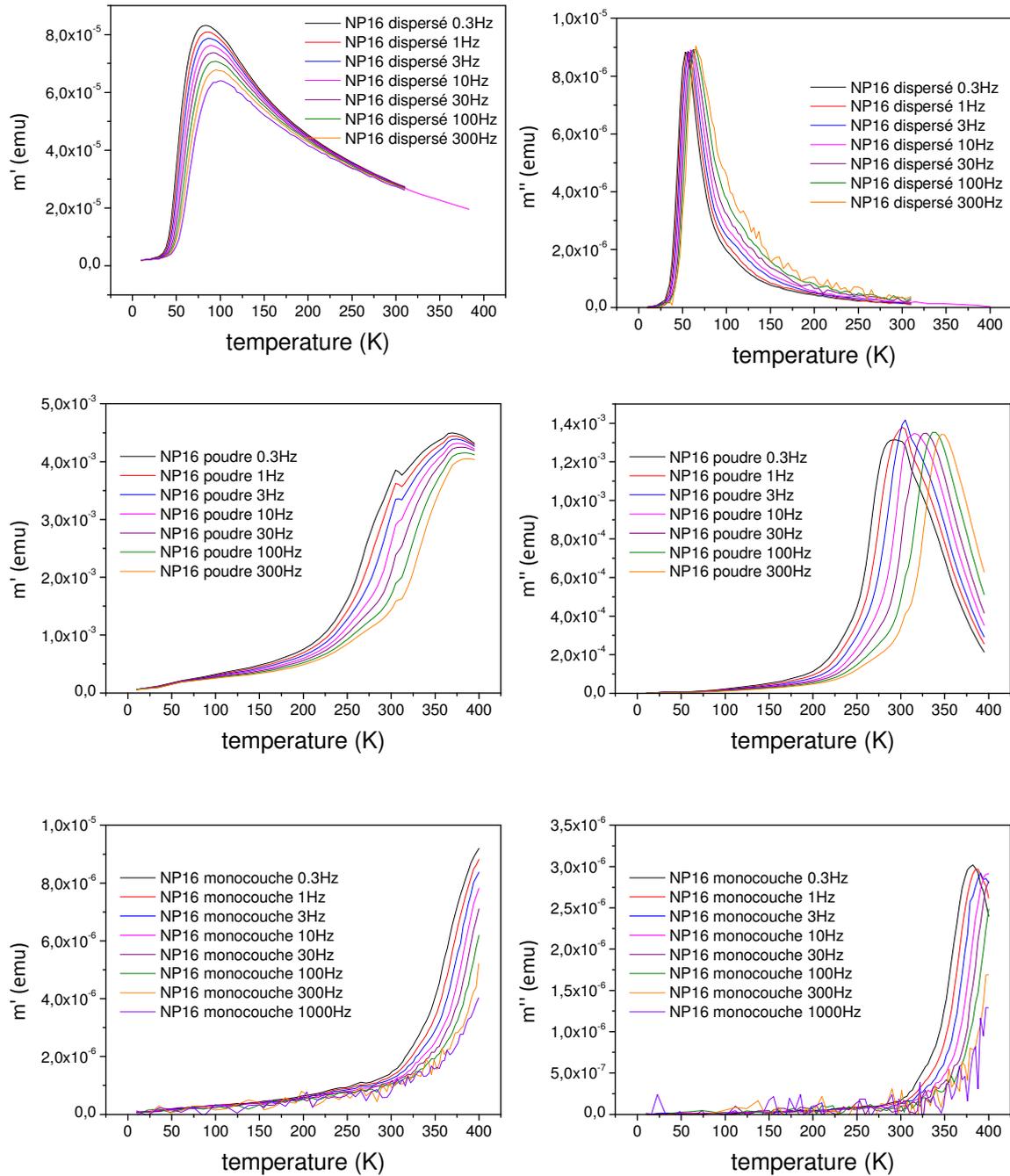
**Figure 124 :** partie réelle et imaginaire de l'aimantation en fonction de la température pour NP9 sous forme de dispersion, en poudre et en monocouche à différentes fréquences.

• **Echantillon NP12 :**



**Figure 125 :** partie réelle et imaginaire de l'aimantation en fonction de la température pour NP12 sous forme de dispersion, en poudre et en monocouche à différentes fréquences.

• **Echantillon NP16 :**



**Figure 126 :** partie réelle et imaginaire de l'aimantation en fonction de la température pour NP16 sous forme de dispersion, en poudre et en monocouche à différentes fréquences.

• Comparaisons en fonction de la mise en forme :

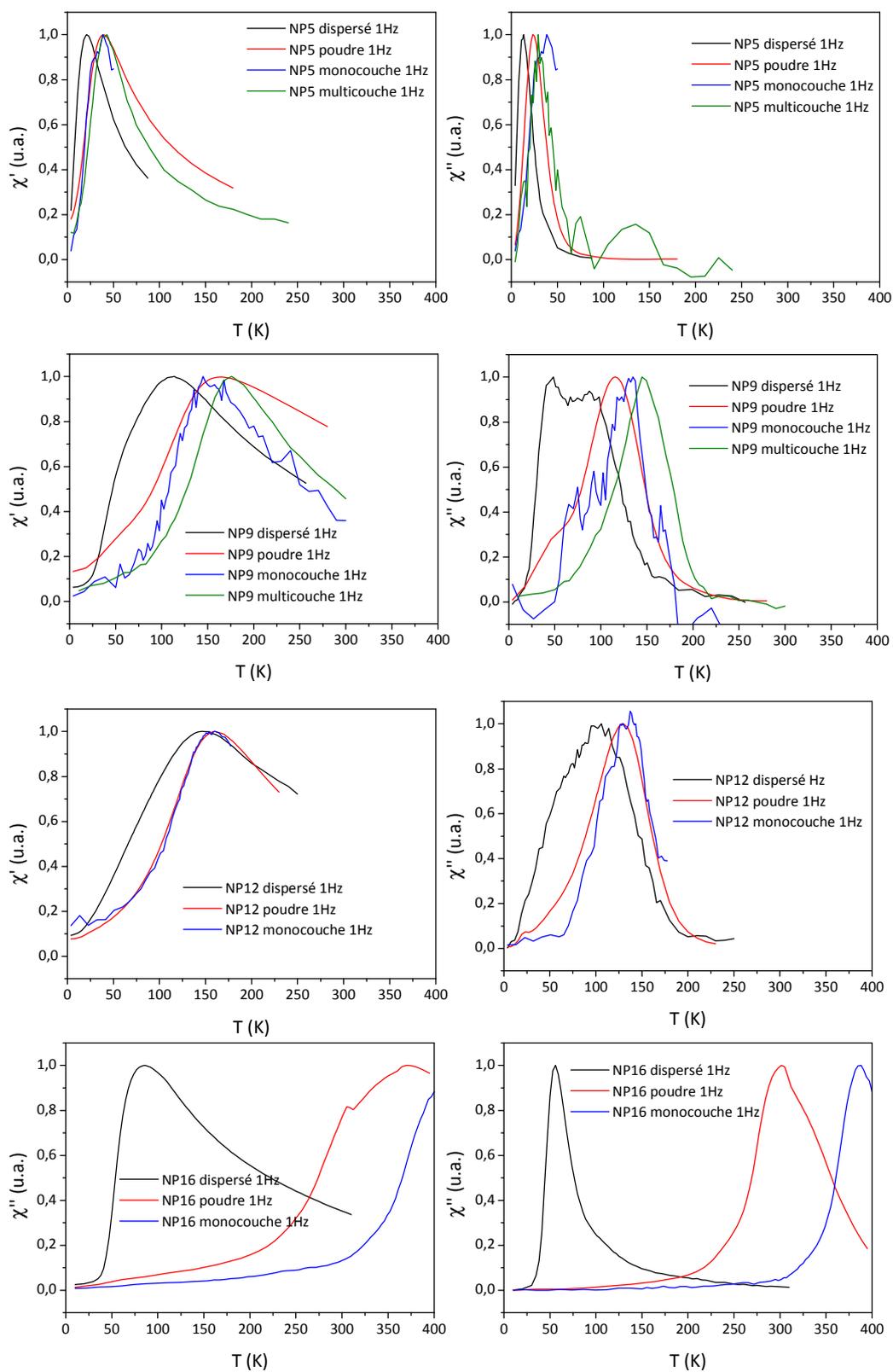


Figure 127 :  $\chi'$  et  $\chi''$  en fonction de la température pour NP5, NP9, NP12 et NP16 sous forme de dispersion, en poudre en monocouche et en multicouche (pour NP9 et NP120)





## **Résumé**

Cette thèse est consacrée à l'élaboration et l'étude des propriétés magnétiques et magnéto-résistives de films minces de nanoparticules d'oxyde de fer organisées par la technique de Langmuir-Blodgett. Un état de l'art est dressé à partir des travaux publiés dans la littérature concernant la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer, leurs propriétés magnétiques, les techniques existant pour assembler ces nanoparticules en réseau, en particulier la technique de Langmuir-Blodgett, et les propriétés de transport et de magnéto-transport des réseaux de nanoparticules. Les nanoparticules d'oxyde de fer sont synthétisées par décomposition thermique de stéarate de fer. Une attention particulière est portée à la caractérisation structurale des nanoparticules en fonction de leur taille en combinant différentes techniques. Ces nanoparticules sont organisées en réseaux bi- et tridimensionnels par la technique de Langmuir-Blodgett. L'influence de la pureté de la suspension, de la monodispersité en taille des nanoparticules, du substrat et de la taille des nanoparticules sur l'ordre et l'homogénéité des films formés est discutée. Les propriétés magnétiques sont détaillées pour différentes tailles de nanoparticules, et l'influence des interactions dipolaires et de la mise en forme sur les propriétés magnétiques est évaluée en comparant l'aimantation mesurée en fonction du champ magnétique appliqué et de la température pour les nanoparticules dispersées dans un polymère, sous forme de poudre, en monocouche et en multicouche. Les propriétés de transport électronique et de magnéto-résistance des nanoparticules assemblées en film sont discutées en s'appuyant sur des mesures de la résistance en fonction de la température, de la tension et du champ magnétique appliqué.

## **Summary**

This thesis deals with the magnetic and magnetoresistive properties of iron oxide nanoparticles organised in thin films by the Langmuir-Blodgett technique. Based on previous work published in the literature, the synthesis of iron oxide nanoparticles is presented, as well as their magnetic properties, the techniques used to assemble nanoparticles in arrays, in particular the Langmuir-Blodgett technique, and the transport and magneto-transport properties of nanoparticle arrays. Iron oxide nanoparticles are synthesized by thermal decomposition of iron stearate. Their microstructure is characterised as function of their size by combining different techniques. These nanoparticles are assembled in 2D and 3D arrays by the Langmuir-Blodgett technique. The influence on the assembly order and homogeneity of the suspension purity, the substrate, and the nanoparticle size and polydispersity is discussed. The magnetic properties are detailed for different nanoparticle diameters, and the influence of dipolar interactions and of the assembly on the magnetic properties is presented by comparing the magnetization recorded as function of the temperature and of the magnetic field for nanoparticles dispersed in a polymer matrix, in the powdered state, and organized in mono- and multilayer arrays. The electronic transport and magnetoresistance properties of the nanoparticles assembled in thin films are discussed based on resistance measurement as function of temperature, applied voltage and applied magnetic field.