

**Titre:** Propriétés structurelles et magnétiques d'alliages de nanoparticules fabriquées par procédés lasers pour des applications biomédicales

**Auteur:** Paul Boyer

**Date:** 2012

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Boyer, P. (2012). Propriétés structurelles et magnétiques d'alliages de nanoparticules fabriquées par procédés lasers pour des applications biomédicales [Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/897/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/897/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Michel Meunier, & David Ménard  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES ET MAGNÉTIQUES D'ALLIAGES DE  
NANOPARTICULES FABRIQUÉES PAR PROCÉDÉS LASERS POUR DES  
APPLICATIONS BIOMÉDICALES

PAUL BOYER

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR  
(GÉNIE PHYSIQUE)

AOÛT 2012



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES ET MAGNÉTIQUES D'ALLIAGES DE  
NANOPARTICULES FABRIQUÉES PAR PROCÉDÉS LASERS POUR DES  
APPLICATIONS BIOMÉDICALES

présentée par : BOYER Paul

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., président

M. MEUNIER Michel, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. MÉNARD David, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. YELON Arthur, Ph. D., membre

M. VERES Teodor, Ph. D., membre



## **DÉDICACE**

Je dédicace d'abord cette thèse à mes parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager tout au long de ma vie. Je remercie aussi ma femme Isabelle qui m'a accompagné dans mes hauts et mes bas ainsi qu'à ma petite Marianne dont la venue m'a encouragé à terminer mes études et qui est un vrai petit rayon de soleil.



## REMERCIEMENTS

Je tiens à souligner les personnes suivantes qui ont joué un rôle au courant de mon cheminement qui sans eux aurait été très différent.

Je veux tout d'abord remercier mon directeur Michel Meunier qui m'a donné la chance de travailler dans ses laboratoires, et ce, dès le baccalauréat. Merci de m'avoir guidé vers ce projet de recherche et de m'avoir soutenu tout au long de mon parcours ainsi que pour nos nombreuses discussions.

Je veux aussi remercier mon codirecteur David Ménard qui, bien que son implication officielle ait débuté lors de mon passage au doctorat, a été une source de discussions importantes pour certaines parties clefs de mon projet ainsi que pour m'avoir ouvert l'accès à ses laboratoires.

L'élaboration des expériences n'aurait pu se faire sans le soutien technique que m'ont apporté Jean-Paul Lévesque et Yves Drolet qui ont toujours répondu à mes demandes rapidement. Merci à Jean-Philippe Masse du CM<sup>2</sup> pour les formations et les discussions sur les méthodes de caractérisation structurales des nanoparticules.

Un gros merci revient aussi à Louis-Philippe Carignan qui m'a soutenu et formé au niveau des caractérisations magnétiques. Merci pour les discussions et les solutions que tu m'as apportées.

De plus, je tiens à souligner l'importance des stagiaires ainsi que de mes autres collègues de PJAB : Mathieu Maisonneuve, David Rioux, Étienne Boulais, Sébastien Besner, Jean-Philippe Sylvestre et Rémi Lachaine autant pour les discussions scientifiques que nous avons eues que pour les bons moments passés ensemble au courant de ces années.

Merci aux nombreux étudiants et aux divers intervenants de l'école Polytechnique que j'ai eu l'occasion de côtoyer à titre officiel ou non au travers de l'AÉCSP. Vous m'avez tous beaucoup appris et je garderai un excellent souvenir de nos interactions. Merci aux membres du jury pour avoir pris le temps de lire ce document et m'avoir fait part de vos commentaires constructifs.

Finalement, j'aimerais dire un grand merci à toute ma famille qui m'a supporté et enduré durant mes bons et mes moins bons moments. Merci d'avoir été une source de motivation et d'encouragement constant, chacun à votre façon. Sans vous, je ne me serais jamais rendu jusqu'ici.



## RÉSUMÉ

Cette thèse a comme objectif d'étudier l'aimantation des nanoparticules magnétiques dont les diamètres se situent autour de 10 nm. L'objectif général est de comprendre certains des phénomènes qui modifient l'aimantation tels que l'oxydation et d'élaborer des traitements pour augmenter son amplitude. Dans un premier temps, afin de pouvoir étudier les propriétés de plusieurs matériaux, un procédé de synthèse par laser femtoseconde a été développé et amélioré afin de pouvoir fabriquer des nanoparticules en milieu liquide en absence de surfactants tout en gardant un contrôle adéquat sur leur taille et leur dispersion. Puis, l'aimantation des alliages composés de fer, de cobalt et de nickel a été étudiée et comparée à la courbe de Slater-Pauling. Le troisième volet consiste en la fabrication de structures hétérogènes de cobalt et d'or afin de chercher à maximiser l'aimantation à saturation des nanoparticules.

La synthèse de nanoparticules s'est principalement effectuée autour du cobalt car il est reconnu pour s'oxyder facilement et il exige que le procédé de fabrication soit bien contrôlé afin d'éviter une oxydation complète du cœur de la particule. Dans cette optique, nous avons développé un procédé d'ablation et de fragmentation en présence d'une solution dégazée par un flux d'azote ou d'argon afin de retirer l'oxygène dissout naturellement. Ce faisant, nous avons pu observer une réduction d'environ 5 fois du volume de l'oxyde tout en conservant les paramètres lasers identiques. Le milieu liquide peut aussi favoriser l'oxydation lorsque celui-ci se décompose sous l'influence de l'impulsion laser comme pour l'eau alors que le toluène fige les particules dans des structures de carbone. Cependant, l'influence principale du solvant provient de sa capacité à stabiliser les nanoparticules en solution. Bien que les particules ne changent pas de taille à la température ambiante, et ce même s'ils peuvent entrer en contact par collisions browniennes, ils seront en mesure de pouvoir s'unir et se remodeler à plus haute température. Or, les nanoparticules se retrouvent excitées en solution lorsque le faisceau laser les traverse et leur augmentation de température sera d'autant plus grande que la fluence de l'impulsion sera élevée, c'est-à-dire près du point focal. La probabilité de collision entre deux nanoparticules chaudes peut être déterminée à partir de la théorie péricinétique du modèle DLVO (modèle décrivant la force d'interaction entre des surfaces chargées au travers d'un milieu liquide). Cependant, en l'absence de surfactants et de sels ioniques, nous montrons que la répulsion électrostatique sera contrôlée via la polarité de la solution qui écrantera le potentiel de surface des nanoparticules



comme le feraient des ions chargés. Ainsi, les solvants à plus grande polarité tels que le méthanol contribueront à réduire la dimension de la double couche ionique augmentant la probabilité de l'occurrence d'un événement de croissance. À l'inverse, les solvants à faible polarité comme le toluène n'écranteront pas adéquatement le potentiel électrostatique de répulsion entre les surfaces des nanoparticules et celles-ci ne subiront pas de croissance en solution. Les procédés laser permettent ce degré de contrôle qui est difficilement réalisable par des procédés chimiques car la température des nanoparticules peut devenir très élevée durant un court laps de temps avant d'être rapidement refroidie par le milieu ambiant. Cet échange thermique fait en sorte que la température locale dans le voisinage de la nanoparticule se trouve élevée, pouvant dépasser le point d'ébullition, augmentant l'agitation brownienne et le nombre de collisions. Nous avons aussi montré que ce processus pouvait être utilisé comme une 2<sup>e</sup> ou 3<sup>e</sup> étape de synthèse afin de faire croître les nanoparticules par excitation grâce à un laser nanoseconde non focalisé permettant de synthétiser de très grandes nanoparticules. Nous avons aussi vérifié que le modèle théorique proposé de diffusion – coalescence arrive bien à décrire la croissance des nanoparticules observées lors de longues ablations.

Dans un second temps, nous avons utilisé les processus d'ablation et de fragmentation femtoseconde afin de synthétiser dans de l'acétone des nanoparticules d'alliages de Fe, Co et Ni. En conservant les mêmes conditions expérimentales, nous avons été en mesure de former des alliages entre ces métaux à partir du mélange atomique se produisant suite à de nombreux événements de fragmentation. De plus, les particules ainsi formées avaient des tailles et distributions similaires permettant de comparer leur comportement magnétique. Ce faisant, nous avons observé un comportement similaire à celui de Slater-Pauling prédisant l'aimantation des matériaux massifs en fonction du nombre d'électrons de type *d*. Cependant, des différences importantes ont été notées et le comportement observé se rapproche plus de celui d'un matériau amorphe. Le passage par zéro de l'aimantation spontanée en fonction du nombre d'électrons de type *d* s'effectue au Ni au lieu de l'alliage de Ni<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub>. Ceci indique une perte de 0.6  $\mu_B$ , soit 35% de l'aimantation du Co massif à 0 K, dans les matériaux ferromagnétiques forts. Ces changements dans l'aimantation ont été attribués aux multiples rôles occupés par la couronne d'oxyde qui est formée à la surface des nanoparticules. Contrairement à ce que nous retrouvons dans la littérature, la présence de l'oxyde ne fait pas uniquement diminuer l'aimantation en convertissant les couches externes en un matériau antiferromagnétique. La différence importante



de paramètre de maille entre le Co et le CoO fait en sorte que des contraintes seront présentes dans la nanoparticule ce qui cause l'observation d'une structure atomique et magnétique amorphe, expliquant ainsi les déviations de la courbe de Slater-Pauling. La relaxation des contraintes donne ainsi naissance à des défauts qui altèrent l'organisation atomique et par le fait même la structure de bandes du matériau. Des recuits par laser ont montré qu'une partie de ces défauts pouvait être relaxée permettant d'améliorer l'aimantation des particules à des valeurs plus élevées que celles recensées dans la littérature pour de petites nanoparticules sans pour autant changer leurs dimensions. La présence de l'oxyde est aussi responsable d'une modification de l'hystérésis des nanoparticules lorsque la température est inférieure à 291 K pour le Co, montrant une augmentation du champ coercitif. Ce résultat est en accord avec les modèles théoriques qui prédisent l'interaction entre les couches ferromagnétiques et antiferromagnétiques (cœur et couronne) dont le couplage crée une anisotropie d'interface menant à l'augmentation de l'hystérésis telle qu'observée.

L'aimantation des nanoparticules peut aussi être augmentée en créant des structures hétérogènes en introduisant un matériau noble tel que l'or, qui agit comme une barrière face à l'oxydation, dans la structure. Cependant, les modifications de l'aimantation à saturation seront fonction de la quantité d'or ainsi que de la position de celle-ci dans la particule. En effet, étant donné que le cobalt et l'or ne sont pas miscibles à la température de la pièce, leur fragmentation simultanée en solution ne conduira pas à la formation d'un alliage tel qu'entre le Fe et le Co. La structure qu'ils formeront sera hétérogène et constituée du regroupement de petits fragments donnant lieu à une distribution aléatoire de la position des fragments d'or lorsque la fraction volumique de cet élément est faible. Dans cette configuration, nous n'observons pas de modification significative de l'aimantation car l'or remplace à la fois des atomes de Co ou de CoO. En revanche, lorsque la concentration d'or devient plus élevée, les nanoparticules générées ont tendance à repousser l'or vers la surface afin de minimiser les contraintes internes et augmenter la stabilité des particules face à la fragmentation. Dans cette configuration se rapprochant d'une structure cœur-couronne, nous avons observé une augmentation de l'aimantation des nanoparticules de 28 à 51 emu/g pour une fraction atomique de  $\text{Co}_{68\%}\text{Au}_{32\%}$ . L'or agit comme une barrière de diffusion d'oxygène et limite ainsi la dégradation de l'aimantation du cœur. De plus, cette structure a été formée à partir de procédés lasers qui ne sont pas sélectifs face à la nature des matériaux, tant que ceux-ci cherchent à rester unis aux atomes du même élément. Nous avons aussi observé que l'aimantation



de ces hybrides ne peut pas être expliquée en considérant que l'aimantation du système provient de la somme des réponses de chaque phase considérée comme étant indépendante. Il faut considérer, tout comme pour l'oxyde, une interface entre ces métaux dans laquelle la structure de bandes peut être altérée et un transfert d'électrons peut survenir, modifiant ainsi la population des spins up et down car la fraction d'atomes du cœur se situant à l'interface de ces matériaux ne peut pas être négligée comme dans les agrégats macroscopiques. Finalement, nous avons pu observer que l'aimantation à saturation des nanoparticules sous l'influence d'un recuit laser nanoseconde à 200 mW était beaucoup plus élevée dans les structures hétérogènes car celles-ci étaient parvenues à limiter l'oxydation tel qu'attendu.



## ABSTRACT

The goal of this thesis is to study the magnetization of magnetic nanoparticles with diameters around 10 nm. The main objective is to understand some of the phenomena that alter the magnetization, like oxidation, and to conceive processes to increase its amplitude. As a first step, in order to study the properties of many materials, a synthesis process using a femtosecond laser has been developed and improved, enabling the fabrication of nanoparticles in a liquid medium without using surfactants while keeping an adequate control over their diameter and size dispersion. Then, the magnetization of nanoparticle alloys made from iron, cobalt and nickel has been studied and compared to the expected Slater-Pauling bulk behaviour. The third step consists of the fabrication of heterogeneous structures of cobalt and gold in order to maximise the nanoparticles' saturation magnetization.

The nanoparticle synthesis has mainly involved cobalt cores because Co is known to oxidize easily in the presence of oxygen. This requires that the fabrication process be well controlled in order to avoid complete oxidation of the nanoparticle core. From this perspective, we have developed a process of ablation and fragmentation in a solution degassed by a flux of nitrogen or argon to remove the oxygen dissolved naturally in liquids. Doing so, we have observed that the oxide volume was reduced roughly by a factor of 5 while keeping the same laser parameters. The liquid medium can also favour oxidation when it is decomposed by the laser pulse, as seen in water, while in toluene, particles are fixed in a carbon matrix. Nevertheless, the main solvent influence originates from its capacity to stabilise the nanoparticles in solution. While the particles do not change size at room temperature, even though they can collide due to Brownian motion, they will be able to bond and reshape at higher temperature. In liquids, the nanoparticles will be excited upon interaction with the laser beam, yielding a temperature rise that will increase as the fluence rises, i.e. near the focal point. The probability of collision between two hot nanoparticles can be calculated, based on the perikinetic theory from the DLVO model. However, in the absence of surfactants and ionic salts, we show that the electrostatic repulsion can be controlled via the solvent polarity that screens the nanoparticles surface potential, as would be the case for charged ions. As such, solvents with a higher polarity, like methanol, contribute to the lowering of the ionic double layer thickness, increasing the probability of a growth event to occur. Conversely, solvents with a lower polarity, like toluene, will not efficiently screen the



electrostatic repulsion potential between the nanoparticles surfaces and will not lead to growth in solution. Laser processes allow this degree of control, difficult to achieve under chemical synthesis processes, since the nanoparticle temperature can become very high during a short period of time, before being rapidly cooled down by the liquid medium. This thermal exchange allows the local temperature in the vicinity of the particles to become high, even above the boiling point, increasing the Brownian motion and the number of collisions. We have also shown that this process could be used as a 2<sup>nd</sup> or 3<sup>rd</sup> step of the synthesis technique in order to induce nanoparticles growth by stimulating the particles with an unfocalized nanosecond laser allowing the synthesis of very big nanoparticles. We also demonstrated that the theoretical model of diffusion – coalescence is able to describe the nanoparticles growth that we observed for long ablation times.

In the second step, we have used femtosecond ablation and fragmentation processes in order to synthesize nanoparticle alloys of Fe, Co and Ni in acetone. While keeping the same experimental parameters, we have been able to generate alloys between these metals from the atomic mixture that is generated after multiple fragmentation events. Moreover, these particles had similar diameters and size distributions, allowing the comparison of their magnetic behaviour. Doing so, we observed a behaviour similar to the Slater-Pauling prediction of the magnetization of bulk materials as a function of the number of electrons of type  $d$ . However, important differences have also been observed, and the overall behaviour is closer to that of amorphous materials. The transition by zero of the spontaneous magnetization as a function of the number of  $d$  electrons occurs at Ni instead of the Ni<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub> alloy. This indicates a loss of 0.6  $\mu_B$ , 35% of the magnetization of bulk Co at 0 K, in strong ferromagnetic materials. These modifications of the magnetization have been attributed to the multiple roles played by the oxide shell formed on the nanoparticles surface. Unlike what is reported in literature, the presence of oxidation not only reduces the magnetization by converting the external atomic layers in an antiferromagnetic material. The big difference between the lattice parameter of Co and CoO generates stresses in the particle that causes the observation of an atomic and magnetic amorphous structure, explaining the deviations from the expected Slater-Pauling curve. The stresses generate defects that alter the atomic organisation and by the same time the band structure of the material. Laser annealing has shown that some of these defects could be relaxed, improving the particles' magnetization to values above those reported in the literature, for small particles, without



changing their size. The presence of oxidation is also responsible for a modification of the particles' hysteresis when the temperature is below 291 K for Co, showing an increase of the coercive field. This result is in accordance with the theoretical models that predict that the ferromagnetic and antiferromagnetic layers (core and shell) are coupled by an interfacial anisotropy leading to an increase of the hysteresis, as observed.

The nanoparticles' magnetization can also be improved by creating heterogeneous structures by introducing noble metals like gold into the particles. However, the modifications of the saturation magnetization will be a function of the gold fraction and of the atomic positions inside the particle structure. Indeed, since cobalt and gold are not miscible at room temperature, their simultaneous fragmentation in solution will not lead to the generation of an alloy as for Fe and Co. The structure that they will form will be heterogeneous and constituted by the gathering of small fragments leading to a random distribution of the gold fragments when Au is present in a small volume fraction. In this configuration, we have not observed significant change of the magnetization since Au replaces Co and CoO. In contrast, when the gold concentration becomes higher, the nanoparticles tend to repel the gold toward the surface in order to minimise the internal stress and to increase the particles stability to fragmentation. In this configuration similar to a core-shell structure, we have observed an increase of the core magnetization from 28 to 51 emu/g for an atomic fraction of  $\text{Co}_{68\%}\text{Au}_{32\%}$ . Gold then acts as an oxygen diffusion barrier and this structure was formed using laser processes that were not selective to the nature of the materials, as long as they tend to remain bonded to atoms of the same element. We have also observed that the magnetization of those hybrids cannot be explained by considering that the system's magnetization occurs from the sum of the independent responses of each individual phase. We must consider, as for the oxide case, an interface between these metals in which an electron transfer alters the population of up and down spins since the atomic fraction of the core atoms at this juncture cannot be neglect like for macroscopic aggregates. Finally, we have observed that the nanoparticles' saturation magnetization under nanosecond laser annealing at 200 mW was higher in the heterogeneous structures' since they are able to limit oxidation as expected.



## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	IX
TABLE DES MATIÈRES .....	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVI
LISTE DES FIGURES.....	XVII
LISTE DES ANNEXES.....	XXX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1    SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES .....	7
1.1      Forces agissantes sur les NPs en solution .....	8
1.1.1    Collision brownienne .....	8
1.1.2    Forces attractives de Van der Waals .....	9
1.1.3    Répulsion stérique .....	10
1.1.4    Répulsion électrostatique .....	11
1.1.5    Cinétique d'agrégation .....	13
1.2      Synthèse de NPs par procédés lasers.....	14
1.2.1    Mécanisme d'ablation en milieu liquide .....	15
1.2.2    Effets des paramètres lasers .....	17
1.2.3    Mécanisme de fragmentation .....	24
1.2.4    Synthèse d'alliages et de structures cœur-couronnes .....	26
1.3      Modélisation de la température dans les procédés lasers .....	28
1.4      Comparaison des techniques de synthèse chimiques et celles par procédés lasers.....	31



CHAPITRE 2	PROPRIÉTÉS	STRUCTURELLES	ET	OPTIQUES	DES	
NANOPARTICULES .....						33
2.1	Propriétés structurelles .....					34
2.1.1	Formule de Scherrer .....					34
2.1.2	Modèle de Huang .....					35
2.1.3	Structure / géométrie des NPs .....					35
2.2	Propriétés physiques.....					36
2.3	Propriétés optiques .....					37
2.3.1	Théorie de Mie sur les matériaux purs .....					37
2.3.2	Propriétés optiques des structures cœur-couronnes .....					39
CHAPITRE 3	PROPRIÉTÉS	MAGNÉTIQUES	DES	NANOPARTICULES .....	41	
3.1	Propriété des solides massifs.....					41
3.1.1	Paramagnétisme & Diamagnétisme d'ions isolés .....					42
3.1.2	Ferromagnétisme .....					44
3.1.3	Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme.....					45
3.1.4	Théorie des bandes, métaux cristallins et courbe de Slater-Pauling .....					46
3.1.5	Aimantation des matériaux amorphes .....					48
3.2	Propriété magnétiques des nanoparticules .....					49
3.2.1	Lois d'échelles : rayon, domaine et superparamagnétisme.....					49
3.2.2	Effets de surface .....					52
3.2.3	Impact des défauts structuraux.....					59
3.2.4	Structures cœur-couronnes et aimantation .....					60
3.3	Valeurs typiques d'aimantation.....					60
CHAPITRE 4	EFFET DU SOLVANT SUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES PAR	PROCÉDÉS LASERS.....				64



4.1	Article intitulé « Modeling solvent influence on growth mechanism of nanoparticles (Au, Co) synthesized by surfactant free laser processes » .....	64
4.1.1	Authors .....	64
4.1.2	Abstract .....	64
4.1.3	Introduction .....	65
4.1.4	Experimental methods.....	66
4.1.5	Results and discussion.....	66
4.1.6	Conclusion.....	75
4.1.7	Acknowledgments .....	76
4.2	Informations supplémentaires .....	76
4.3	Informations additionnelles sur l'influence du solvant .....	76
4.3.1	Oxydation des NPs .....	77
4.3.2	Formation de couronnes de carbone.....	81
CHAPITRE 5 PROPRIÉTÉS DES NPS ET DES ALLIAGES MAGNÉTIQUES.....		83
5.1	Influence de l'ablation et de la fragmentation sur la courbe d'aimantation.....	83
5.2	Formation d'alliages par la technique de fragmentation .....	85
5.3	Article intitulé « Amorphous Slater-Pauling like behaviour in magnetic nanoparticles alloys synthesized in liquids ».....	86
5.3.1	Authors .....	86
5.3.2	Abstract .....	86
5.3.3	Introduction .....	87
5.3.4	Experimental .....	88
5.3.5	Results and discussion.....	89
5.3.6	Conclusion.....	95
5.3.7	Acknowledgments .....	96



5.3.8	Supplementary material.....	96
5.4	Température et régimes d'aimantation du cobalt.....	97
5.5	Recuit par laser de NPs .....	99
CHAPITRE 6 SYNTHÈSE DE STRUCTURES MÉTASTABLES CO-AU .....		103
6.1	Article intitulé « Nanoclustered Co-Au particles fabricated by femtosecond laser fragmentation in liquids » .....	103
6.1.1	Authors .....	103
6.1.2	Abstract .....	103
6.1.3	Introduction .....	104
6.1.4	Experimental section .....	105
6.1.5	Results and discussion.....	106
6.1.6	Conclusion.....	111
6.1.7	Acknowledgment .....	112
6.1.8	Supporting information .....	112
6.2	Comparaison des propriétés magnétiques entre le Co et le Co-Au.....	113
CHAPITRE 7 DISCUSSION .....		118
7.1	Effet du solvant sur la synthèse des NPs.....	118
7.2	Synthèse et propriétés d'alliages magnétiques.....	120
7.3	Formation de structures hétérogènes.....	124
CHAPITRE 8 CONCLUSION .....		128
BIBLIOGRAPHIE .....		135
ANNEXES .....		152



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Forces et faiblesses des techniques de synthèse chimiques et de celles par procédés lasers. Les signes (+) et (-) indiquent respectivement que la technique est avantagée ou non. .....	31
Tableau 3.1: Constantes et dimensions critiques déterminées à partir des propriétés des solides massifs pour différents matériaux ( $D_{cr}^{SPM}$ , $D_0$ et $D_2$ sont calculées).....	61
Tableau 3.2: Aimantation déterminée expérimentalement de petites NPs de cobalt selon la taille, le milieu liquide, la température et le procédé de fabrication. ....	61
Tableau 3.3: Aimantation de petites NPs de cobalt encapsulées selon la taille, la température, le procédé de fabrication et la nature de la matrice ou de la structure cœur-couronne (cœur@couronne).....	63
Tableau 4.1: Measured average Au NPs diameter as a function of the nanosecond laser annealing temperature estimated from laser powers: 580 K for 30 mW, 740 K for 60 mW and 1020 K for 200 mW. ....	75
Tableau 4.2: Constante d'Ostwald de O <sub>2</sub> à la température de la pièce. ....	77
Tableau 4.3: Ratio normalisé d'oxygène sur cobalt pour des NPs produites dans une solution d'eau préalablement dégazée. ....	77
Tableau 5.1: Taille des NPs produites à partir du double processus d'ablation et de fragmentation. .....	85
Tableau 5.2: Compositions, déterminée par EDXS, de NPs produites par fragmentation d'une solution constituée de 50% de NPs de Fe et de 50% de NPs de Co.....	86
Tableau 6.1: Magnetization (emu per gram of Co) of Co-Au NPs at 5kOe fabricated in water with nitrogen and air degassing (1 emu/g = 1 Am <sup>2</sup> /kg).....	110
Tableau 6.2: Fraction atomique des éléments identifiés aux points notés sur la figure 6.14 suite à un recuit nanoseconde à 532 nm de 20 min à 150 mW.....	117



## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Influence des surfactants sur la stabilité des NPs en fonction de la position de la zone d'attraction entre deux particules. ....	11
Figure 1-2: Influence de l'électrolyte sur l'épaisseur de la double couche ionique a) en absence et b) en présence d'électrolyte en solution. ....	12
Figure 1-3: Potentiel d'interaction total ( $V_{\text{int}}$ , Van der Waals et électrostatique) entre deux nanoparticules. La force du potentiel de répulsion va de la plus élevée (haut) à la plus faible (bas). ....	13
Figure 1-4: Comparaison entre le phénomène a) d'ablation et b) de fragmentation. ....	14
Figure 1-5: Schéma représentant les plages de temps caractéristiques durant lesquelles divers phénomènes surviennent lors de l'ablation : a) absorption par les électrons, b) transfert de l'énergie au réseau, c) création d'un plasma et d'une bulle de cavitation, d) éjection d'atomes et d'agrégats, e) croissance dans la bulle, f) écrasement de la bulle et g) interactions en milieu liquide. Les durées caractéristiques de trois lasers sont indiquées. ....	15
Figure 1-6: Diagramme d'influences des paramètres de synthèse lors de l'ablation. ....	17
Figure 1-7: Taux d'ablation par pulse (sous vide) du cuivre pour un laser de 150 fs à 780 nm. Les lignes solides et en pointillées représentent les meilleures régressions logarithmiques déterminées par les auteurs [40]. ....	18
Figure 1-8: Diagramme d'influences des paramètres de synthèse lors de la fragmentation. ....	24
Figure 2-1: Estimation de la proportion d'atomes se situant sur la surface d'une NP en effectuant le ratio d'atomes sur la surface $N_S$ sur ceux du volume $N_V$ pour une particule sphérique de métaux de transition [79]. ....	33
Figure 2-2: Spectre d'absorption d'une NP d'or selon la taille tel que calculé par les équations de la théorie de Mie. ....	39
Figure 2-3: Excitation plasmonique dans une NP sphérique [82] correspondant à une oscillation collective des électrons autour des noyaux atomiques. ....	39
Figure 3-1: Réponses magnétiques en fonction de la température pour différentes catégories de matériaux selon Buschow et de Boer [95]. ....	41



Figure 3-2: Organisation des moments atomiques selon le type de comportement magnétique. ..	42
Figure 3-3: Courbe de Slater-Pauling illustrant l'aimantation à saturation en magnéton de Bohr à 0 K en fonction du nombre d'électrons de valence ( $3d+4s$ ) [95]. .....	46
Figure 3-4: Schéma de la densité d'états pour deux positions du niveau de Fermi [97]. .....	47
Figure 3-5: Courbe de Slater-Pauling illustrant l'aimantation à saturation pour des solides rendus amorphes par du bore ou du phosphore [15]. .....	49
Figure 3-6: Coercivité et domaines en fonction du diamètre des particules montrant 4 régimes : a) superparamagnétique, b) ferromagnétique monodomaine, c) état de vortex, d) multidomaines [100]. .....	49
Figure 3-7: Retournement de l'aimantation selon le modèle d'anisotropie de surface en fonction du champ appliqué [107] avec $h = g\mu_B H/2K_C$ et $J_{ij} = 0$ . .....	54
Figure 3-8: Variation du champ coercitif réduit ( $h_C = g\mu_B H_C/2K_C$ ) en fonction de a) l'anisotropie de surface [107] et b) du rayon de la nanoparticule [106,108]. .....	55
Figure 3-9: Dépendance de a) l'aimantation normalisée et du b) champ coercitif en fonction de la température pour des NPs de 8 (cercles) et 12 (triangles) paramètres de maille de rayon dont l'anisotropie de surface est égale à celle du cœur (motif plein) ou 10 fois supérieure (motif vide) [102]. .....	55
Figure 3-10: Dépendance de a) l'aimantation à saturation et de b) la constante d'anisotropie (déterminée à partir de la température de blocage) en fonction du diamètre de la NP de Co non oxydée [112] ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ). .....	56
Figure 3-11: Courbe d'hystérésis de NPs de Co non oxydées de 3.3 nm à différentes températures [112] ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ). .....	57
Figure 3-12: Champ coercitif en fonction de la température pour des NPs ayant une couronne d'oxyde de 2 paramètres de maille d'épaisseur, dont le rayon est de a) 8 et b) 10 paramètres de maille et dont l'anisotropie d'interface est égale à celle du cœur (motif plein) ou 10 fois supérieure (motif vide) [102]. .....	58



- Figure 3-13: a) coercivité et b) décalage de la courbe d'hystérésis en fonction de la température dans des NPs de Fe entre 15 nm et 40 nm recouvertes d'une couche d'oxyde [118] ( $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ). .....59
- Figure 3-14: Configuration des moments dans le cas  $K_S/K_C = 75$  pour un cas ayant a) 10% et b) 20% de défauts dans la NP [120]. .....59
- Figure 4-1: Histograms and log-normal fits of Co NPs ablated by a femtosecond laser in methanol at 350 mW for 4 and 60 minutes. The parameters *mean* and *st.d.* are respectively the mean and the standard deviation that are used to characterize the log-normal distribution and the error is based on 95% confident bounds determined numerically.....68
- Figure 4-2: Average Co NPs diameter as a function of solvent polarity for a) ablation during 4 minutes (diamonds) and 60 minutes (circles) and b) before (triangles) and after (squares) fragmentation. The stars indicate the standard deviation after 60 minutes and the error based on the reproducibility between experiments is the size of the marker used. The solutions X-Y mean X% toluene/Y% 2-propanol. The parameters  $D_0$ ,  $\alpha_T$ ,  $\beta_T$  and  $\sigma$  were obtained using equation 4.11 and fitting the points for (a) long ablation and (b) after fragmentation.....68
- Figure 4-3: Laser fluence as a function of the distance from the focal point. Along the beam path, growth could occur before the ablation region. For fragmentation, growth could occur before or after the processing region at the focal point. ....70
- Figure 4-4: TEM pictures of Au NPs annealed with an unfocused nanosecond laser at 532 nm in methanol for various laser power. ....75
- Figure 4-5: Image TEM de NPs de cobalt synthétisées dans de l'eau dégazée à l'azote.....78
- Figure 4-6: Distribution de taille de NPs de Co produites dans l'eau dégazée à l'air comprimé ou à l'azote. Les paramètres *mean* et *st.d.* indiquent respectivement la moyenne et la déviation standard qui décrivent la distribution log-normale de diamètre. L'erreur correspond à un intervalle de confiance de 95% déterminé numériquement. ....79
- Figure 4-7: Aimantation normalisée de NPs de Co en fonction du temps de fragmentation et dégazée par un flux d'air comprimé ou d'argon. Les lignes pointillées correspondent à des décroissances exponentielles.....80



- Figure 4-8: Synthèse de NPs de Co dans le toluène dégazé a) à l'air comprimé ou b) à l'azote. En absence d'oxygène, on remarque que le carbone a formé une matrice autour des NPs.....81
- Figure 4-9: Distribution de taille de NPs de Co produites dans le toluène dégazé à l'air comprimé ou à l'azote. Les paramètres *mean* et *st.d.* indiquent respectivement la moyenne et la déviation standard qui décrivent la distribution log-normale de diamètre. L'erreur correspond à un intervalle de confiance de 95% déterminé numériquement.....82
- Figure 5-1: Courbe d'aimantation de NPs figées dans du polystyrène et produites par ablation dans de l'acétone pour trois positions focales situées sous la surface de la cible montrant a) le signal brut et b) le signal normalisé pour un champ de 5000 Oe ( $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).....84
- Figure 5-2: a) Courbe d'aimantation de NPs ablatées avant et après fragmentation de 120 minutes. b) Champ coercitif des NPs en fonction du temps de fragmentation basé sur une interpolation linéaire (l'erreur est d'environ 5 Oe) ( $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ). .....85
- Figure 5-3: TEM picture showing spherical Co NPs with an average size of 12 nm. ....90
- Figure 5-4: XRD spectra of Co NPs after ablation, fragmentation or one hour annealing at 275 °C in air. The crystalline structure is amorphous after laser ablation or fragmentation and is a crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  after annealing. ....90
- Figure 5-5: Typical magnetization curve of Co NPs showing superparamagnetism with a saturation magnetization of 27 emu/g ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ). ....91
- Figure 5-6: NPs room temperature (left) and bulk Slater-Pauling [96] at 0 K (right) saturation magnetization of Fe, Co, Ni and their alloys.  $\text{TM}_{80}\text{P}_{20}$  indicates the magnetization of an amorphous bulk alloy made of 80% transition metal and 20% P. ....92
- Figure 5-7: magnetization of Co NPs as a function of temperature and the fit for the NPs heated below 400K computed from the model of Stifler [166] using equations 2 and 3 ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ). ....93
- Figure 5-8: Room temperature hysteresis curve of Co NPs after been annealed at 500 K. The coercive field and the remanent to saturation magnetization ratio are close to those of bulk hcp Co ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).....94



Figure 5-9: XRD spectra of Fe, Co and Ni nanoparticles after ablation in acetone. Since only the main peak is visible and broad, the structure is amorphous for all materials. ....	96
Figure 5-10: Saturation magnetization of $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ nanoparticles as a function of temperature and the fit for the nanoparticles heated below 420 K computed from the model of Stifler using equations 2 and 3. The optimal values of the experimental data are $M_0 = 8.7$ emu/g and $\theta = 533$ K. ....	97
Figure 5-11: Saturation magnetization of $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{42}$ nanoparticles as a function of temperature and the fit for the nanoparticles heated below 480 K computed from the model of Stifler using equations 2 and 3. The optimal values of the experimental data are $M_0 = 23.4$ emu/g and $\theta = 657$ K. ....	97
Figure 5-12: Courbes d'aimantation normalisée pour des NPs de Co fabriquées par fragmentation pour des températures supérieures à 300 K en fonction de $H/T$ (1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m). ....	98
Figure 5-13: Courbes d'aimantation normalisée pour des NPs de Co fabriquées par fragmentation pour des températures inférieures à 300 K en fonction de $H/T$ (1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m). ....	99
Figure 5-14: Variation du champ coercitif en fonction de la température pour des NPs de Co (l'erreur est de 2 Oe) (1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m). ....	99
Figure 5-15: Évolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif de NPs de Co dans du polystyrène recuit successivement par laser nanoseconde pour des durées de 15 minutes en fonction a) de la puissance laser et b) de la température estimée numériquement. ....	100
Figure 5-16: Évolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif pour des NPs de Co recuites distinctivement en milieu liquide (acétone) par laser nanoseconde. ....	101
Figure 6-1: Absorption spectra of Co-Au for various fragmentation times show the gradual disappearing of Au peak as fragmentation time is increased. ....	107
Figure 6-2: XRD spectrum of 68% Co and 32% Au NPs. The inset shows the 220 peaks around 64 degrees. ....	107
Figure 6-3: Magnetization of clustered Co-Au NPs per grams of Co (1 emu/g = 1 Am <sup>2</sup> /kg). ....	109
Figure 6-4: Effect of pulsed laser annealing in polystyrene on the magnetic moment of NPs with a 50% Au and 50% Co atomic ratio (1 emu = $10^{-3}$ Am <sup>2</sup> , 1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m). ....	111



Figure 6-5: Effect of pulsed laser annealing in acetone on the absorption spectra.....	111
Figure 6-6: TEM picture of pure Co NPs (scale bar = 20 nm).....	112
Figure 6-7: TEM picture of pure Au NPs (scale bar = 20 nm). ....	112
Figure 6-8: TEM picture of 68% Co and 32% Au clustered NPs (scale bar = 20 nm).....	113
Figure 6-9: EXDS spectra of a 12nm clustered NPs of 66% Co and 34% Au while expected to be 68% Co and 32% Au from the initial suspension concentration.....	113
Figure 6-10: XPS spectra of Co2p1 and Co2p3 excitations in NPs of 66% Co and 34% Au. ....	113
Figure 6-11: Aimantation de NPs de Co et de Co <sub>85%</sub> Au <sub>15%</sub> ayant une taille moyenne de 11 nm. a) Courbe d'hystérésis de NPs de Co (trait plein) et de Co <sub>85%</sub> Au <sub>15%</sub> (trait pointillé) et b) une vue rapprochée pour voir la petite hystérésis (1 emu/g = 1 Am <sup>2</sup> /kg, 1 Oe = 10 <sup>3</sup> /4π A/m). ..	114
Figure 6-12: a) Aimantation à saturation et b) champ coercitif de NPs de Co, Co <sub>82%</sub> Au <sub>18%</sub> et Co <sub>74%</sub> Au <sub>26%</sub> figées dans une couche de polystyrène en fonction de la température (1 emu/g = 1 Am <sup>2</sup> /kg, 1 Oe = 10 <sup>3</sup> /4π A/m).....	115
Figure 6-13: Variation de l'aimantation en fonction de la puissance laser nanoseconde pour des recuits indépendants de 30 minutes pour trois fractions d'or (en ratio atomique) : a) Co <sub>90%</sub> Au <sub>10%</sub> , b) Co <sub>83%</sub> Au <sub>17%</sub> et c) Co <sub>70%</sub> Au <sub>30%</sub> .....	115
Figure 6-14: Image TEM d'un NP de Co <sub>70%</sub> Au <sub>30%</sub> de 20 nm et les zones analysées par EDXS.	117
Figure 7-1: Schéma du procédé complet de synthèse : a) ablation femtoseconde générant des particules de tailles moyennes et polydisperses, b) fragmentation femtoseconde réduisant la taille et la dispersion et c) recuit par laser nanoseconde donnant lieu à une croissance. ....	118
Figure 7-2: Schéma de l'impact du solvant sur la stabilité des particules : a) sans solvant, b) avec un solvant ayant une faible polarité (légère réduction du rayon de répulsion) et c) avec un solvant de forte polarité (réduction importante du rayon de répulsion).....	119
Figure 7-3: Schéma du procédé de génération d'alliage par la technique de fragmentation pouvant générer trois structures : non miscible en absence d'interaction ou à très faible concentration, nanoalliages lorsque les matériaux interagissent ensemble et cœur-couronne lorsqu'une seule particule est fragmentée. ....	120



Figure 7-4: Schéma du procédé d'homogénéisation de la composition des particules suite à une série d'événements de fragmentation. ....	121
Figure 7-5: Schéma des phénomènes induits par l'oxyde qui influence l'aimantation à saturation de la nanoparticule. ....	123
Figure 7-6: Schéma du procédé de génération de structures hétérogènes par la technique de fragmentation (4 <sup>e</sup> mécanisme pouvant survenir lors de la fragmentation en présence de NPs de compositions différentes) lorsque les matériaux sont non miscibles mais qu'ils entrent en contact et sont refroidis pour former une nouvelle particule non homogène. ....	124
Figure 7-7: Schéma de la structure formée en fonction de la fraction volumique d'or : a) 0% (cœur de cobalt recouvert d'une couche d'oxyde), b) 0 à ~10%, c) ~10 à ~32% et d) plus de 32%.....	125



## Liste des sigles et abréviations

$\alpha$	Coefficient d'absorption optique d'un solide massif
$\alpha_m$	Moyenne de la distribution log-normale
$\alpha_T$	Préfacteur de croissance
$\alpha_p$	Facteur d'amortissement magnétique
$\beta_{1/2}$	Largeur à mi-hauteur d'un pic XRD
$\beta_T$	Préfacteur du potentiel de répulsion
$\gamma$	Coefficient du champ moléculaire
$\gamma_{ep}$	Facteur de couplage électron-phonon
$\gamma_s$	Énergie spécifique de surface
$\delta$	Épaisseur de la double couche ionique
$\varepsilon$	Permittivité
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide
$\eta$	Viscosité du milieu liquide
$\theta$	Angle
$\theta_C$	Température de Curie
$\theta_N$	Constante de Néel d'un matériau
$\kappa$	Efficacité de coalescence entre deux NPs
$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu$	Moment magnétique
$\mu_0$	Perméabilité du vide
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\mu_\infty$	Conductivité thermique
$\xi$	Fraction volumique



$\rho$	Densité
$\sigma$	Facteur de conversion de la polarité en une charge effective d'écrantage
$\sigma_{\text{diff}}$	Section efficace de diffusion optique
$\sigma_{\text{ext}}$	Section efficace d'extinction optique
$\sigma_s$	Tension de surface d'un matériau
$\sigma_{\text{std}}$	Déviation standard de la distribution log-normale
$\tau$	Temps caractéristique
$\tau_0$	Inverse de la fréquence d'essai de renversement de l'aimantation
$\tau_{\text{th}}$	Temps caractéristique de diffusion thermique des électrons
$\Phi$	Travail de sortie d'un électron
$\Psi$	Potentiel de surface d'une NP
$\chi$	Susceptibilité magnétique
$\chi_F$	Fissilité d'une particule
$\chi_P$	Compressibilité
$a$	Paramètre de maille
$A$	Aire / surface d'une NP
$A_{\text{ex}}$	Constante d'échange
$B_0$	Induction Magnétique
$B_J$	Fonction de Brillouin
$c$	Vitesse de la lumière
$c.m.c.$	Concentration critique de formation de micelles
$c_0$	Concentration de l'électrolyte
$C$	Constante de Curie
$C_e, C_s$	Chaleur spécifique des électrons (e) ou du réseau (s)



$C_{NP}$	Chaleur spécifique de la NP
$D$	Diamètre
$D_0$	Diamètre critique du passage de l'état monodomaine à curling
$D_1$	Diamètre critique du passage de l'état curling à multidomaine
$D_2$	Diamètre critique du passage de l'état monodomaine à multidomaine
$D_{cr}^{SPM}$	Diamètre critique superparamagnétique
$D_i$	Coefficient de diffusion de la particule $i$
$D_{th}$	Coefficient de diffusion thermique électronique
$e$	Charge de l'électron
$\hat{e}_i$	Direction de l'axe d'anisotropie
EDXS	« Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy » - Spectroscopie dispersive en énergie de diffraction des rayons X
$F$	Fluence laser
$f(t)$	Profil temporel d'une impulsion laser
$g$	Facteur de Landé
$G$	Terme de génération d'énergie
$h$	Distance entre les surfaces de deux NPs
$H$	Champ magnétique
$H_e$	Champ magnétique externe (appliqué)
$H_{eff}$	Champ magnétique effectif
$H_{an}$	Hamiltonien de l'énergie d'anisotropie
$h_p$	Constante de Planck
$hkl$	Indices de Miller d'un plan cristallographique
$I_0$	Intensité du faisceau laser
$j$	Flux de particules



$J$	Nombre quantique azimutal (somme de ceux de spin et orbital)
$J_j$	Fonction de Bessel du premier ordre
$K, K_C, K_S$	Constante d'anisotropie totale, de cœur et de surface
$k_0$	Constante cinétique de collision purement Brownienne
$k_a$	Constante cinétique de collision
$K_{abs}$	Coefficient d'absorption de la lumière d'une NP
$k_B$	Constante de Boltzmann
$K_{forme}$	Facteur de forme (fonction de la géométrie du cristallite)
$L$	Fonction de Langevin
$L_{abla}$	Profondeur d'ablation
$L_{évap}$	Chaleur latente d'évaporation
$m$	Ratio d'indice de réfraction entre la NP et le milieu ambiant
$M$	Aimantation
$M_0$	Aimantation à saturation à zéro kelvin
$M_J$	Projection de $J$ dans la direction du champ
$M_s$	Aimantation à saturation
mean	Moyenne
$N$	Nombre de moments magnétiques
$N$	Concentration
$N_A$	Nombre d'Avogadro
$n_{loc}$	Concentration locale
NPs	Nanoparticules
NSA	Modèle d'anisotropie de surface de Néel
$P$	Pression



$P_{\text{Pertes}}$	Pertes
PI	Potentiel d'ionisation
q	État de charge d'un ion
Q	Flux de chaleur
R	Rayon
$r_{\text{ws}}$	Rayon de la cellule de Wigner-Seits
s	Constante dépendant des propriétés thermiques du milieu ambiant
S	Spin d'un atome
st.d.	« Standard Deviation » - Déviation standard
t	Temps
T	Température
$T_f$	Température de fusion
$T_N$	Température de Néel
TEM	« Transmission Electron Microscopy » - Microscopie électronique à transmission
TSA	Modèle d'anisotropie de surface transversale
V	Volume
$V_a$	Potentiel d'attraction
$V_{\text{int}}$	Potentiel d'interaction
$V_r$	Potentiel de répulsion
$V_{\text{VderW}}$	Potentiel d'attraction de Van der Waals
VSM	« Vibrating Sample Magnetometer » - Magnétomètre à échantillon vibrant
XPS	« X-Ray Photoelectron Spectroscopy » - Spectroscopie de photoélectrons X
XRD	« X-Ray Diffraction » - Diffraction de rayon X
$Y_j$	Fonction de Bessel du deuxième ordre



$z$	Charge de l'électrolyte
$Z$	Profondeur sous la surface de la cible
$z_i$	Nombre de voisins de l'atome $i$



## **LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE 1 – Liste des publications et comptes rendus de conférences.....	152
---	-----



## INTRODUCTION

Les nanotechnologies sont un domaine d'étude et de recherche très vaste qui regroupent des spécialistes provenant de différentes et nombreuses disciplines scientifiques. Parfois, sans que nous le réalisions, elles se retrouvent dans plusieurs applications que nous utilisons quotidiennement telles que les ordinateurs, les téléphones cellulaires, les crèmes solaires, etc. En 2004, une firme indépendante de recherche et conseil stratégique sur les technologies émergentes, nommée Lux Research [1], estimait alors le marché des nanotechnologies à 13 milliards de dollars, soit moins de 0.1% des revenus manufacturés, et il était principalement concentré dans le domaine de l'automobile et de l'aérospatial. Elle prévoyait, pour 2009, un marché de 292 milliards alors que les applications des nanotechnologies en électronique et en technologie de l'information prendraient leur essor. Le grand boom technologique était cependant estimé pour 2014, d'une valeur de 2 600 milliards soit 15% des revenus manufacturés, principalement lorsque les applications dans le domaine de la santé feront leurs apparitions compte tenu du long temps requis dans les protocoles d'études sur les sujets humains. Le domaine des nanotechnologies ne se limite pas qu'aux matériaux mais bien à tout ce qui les entoure. Néanmoins, Lux Research estime pour 2014 que la demande en nanomatériaux basiques tels que les nanotubes de carbone et les points quantiques serait de 13 milliards de dollars. Notre génération est donc en train de vivre une révolution technologique importante qui aura des impacts importants dans plusieurs aspects de nos vies grâce à l'émergence des nanotechnologies.

Cependant, cet essor entraîne aussi son lot de questions éthiques de par la rapide croissance de cette discipline qui génère une pléthore d'applications dans tous les champs de l'activité humaine. Comment pouvons-nous disposer de ces matériaux ? Quels sont leurs impacts sur l'environnement et l'écosystème ? Quels sont les impacts sur les êtres vivants et surtout sur l'être humain ? Plusieurs questions restent sans réponse bien que beaucoup de recherche s'effectue à ce niveau. En effet, l'institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail (IRSST) a tenté de recenser l'impact des nanomatériaux chez l'homme. À la lecture des rapports publiés en 2008 [2,3], il devient évident que nos connaissances sur ce sujet restent très limitées, voire inexistantes. Nous devons ainsi rester vigilants face à leur utilisation et tenter de minimiser l'empreinte écologique de leur synthèse et de leur utilisation.



Néanmoins, les scientifiques restent très optimistes face à leurs utilités potentielles, surtout dans le domaine biomédical. Plusieurs applications sont en développement utilisant des points quantiques [4], des NPs plasmoniques [5] ou magnétiques [6,7]. Ces dernières ont cependant un avantage marqué par rapport aux autres NPs dans les applications *in vivo*, car, contrairement aux procédés optiques qui sont limités par la profondeur de pénétration de la lumière et à la diffusion optique, le corps humain est transparent aux champs magnétiques. Les NPs magnétiques pourraient donc être utilisées pour cibler n'importe quelle région du corps humain, même du cerveau. Compte tenu qu'elles sont magnétiques, elles peuvent interagir avec des champs externes tels que ceux produits par un système d'imagerie par résonance magnétique (IRM) et être dirigées dans le corps humain afin de cibler une zone malade. Ces NPs pourraient ainsi être utilisées pour augmenter le contraste en IRM [6,7,8,9] ou pour permettre le transport de médicaments [6,7,9,10] ce qui permettrait d'augmenter l'efficacité des traitements tout en réduisant les effets secondaires tels qu'en chimiothérapie. Sous un champ magnétique alternatif, il est possible de leur faire dissiper de l'énergie sous forme de chaleur pour faire de l'hyperthermie [6,7,9,10,11] (mort localisée de cellules malsaines) ou même pour servir de magnétobiocapteurs [7,12]. Il est envisageable dans un avenir rapproché que les NPs puissent être utilisées pour diagnostiquer et traiter simultanément les patients en une seule visite chez le médecin.

Toutes ces applications ont un point commun : elles nécessitent des NPs qui seront capables d'interagir avec les champs magnétiques appliqués extérieurement au sujet. Ces NPs doivent avoir une forte aimantation afin de pouvoir générer une force magnétophorétique supportant les grands flux sanguins tout en permettant de limiter l'amplitude et la fréquence des champs magnétiques externes qui peuvent être source de stimulations musculaires ou d'arrêts cardiaques [9]. De plus, ces NPs doivent être suffisamment petites pour permettre de cibler les régions désirées du corps humain. Ainsi, les NPs de 5-10 nm de diamètre seraient idéales pour la plupart des formes de thérapie [13]. Ces NPs seraient aussi en mesure de pouvoir entrer dans les cellules pour des traitements plus spécifiques ou pour localiser le traitement à l'intérieur de celles-ci. Les principales propriétés recherchées dans les NPs magnétiques en vue d'être utilisées dans des applications biomédicales sont donc :

- Des NPs ayant la plus grande aimantation à saturation (le plus grand moment magnétique total).



- Des NPs ayant une surface la plus propre et pure afin de faciliter les futures bioconjugaisons ou fonctionnalisations et ainsi augmenter la spécificité des traitements.
- Des NPs dont les dimensions varient selon l'application. Néanmoins, les NPs de 10 nm pourraient être utilisées pour cibler n'importe quelle région du corps.
- Des NPs dont la température de Curie se situe entre 42 et 46 °C en vue de faire des systèmes d'élévation de température autorégulés pour les traitements d'hyperthermie localisés.

Le développement de telles applications nécessite des chercheurs provenant de plusieurs disciplines telles que la physique, la biochimie et la médecine qui travaillent en synergie. Les intérêts des physiciens sur les NPs magnétiques se retrouvent souvent au niveau du développement de particules parfaites (non oxydées, bien contrôlées, etc.) afin d'approfondir les connaissances sur les phénomènes se produisant à l'échelle nanométrique dans les matériaux. Ces effets quantiques ou mésoscopiques surviennent lorsque les dimensions du système deviennent inférieures à des longueurs caractéristiques telles que le libre parcours moyen des électrons. Cependant, les NPs magnétiques utilisées dans les applications biomédicales sont loin d'être parfaites car elles ont généralement une couronne d'oxyde à leur surface, des surfactants attachés, des impuretés, etc. C'est dans cette optique que cette thèse a été élaborée afin de comprendre comment fabriquer par un procédé vert des NPs magnétiques qui pourraient éventuellement être utilisées dans le cadre d'applications biomédicales. Quels sont les aspects qui affectent leur comportement tels que l'impact de l'oxydation de leur surface, leurs dimensions et les paramètres de leur synthèse. Dans ces systèmes, comment varie l'aimantation à saturation et le comportement magnétique de ces NPs ? Le développement d'applications repose actuellement principalement sur l'utilisation de NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dont la biocompatibilité est déjà connue. Une meilleure connaissance des propriétés des NPs permettrait ainsi d'améliorer l'efficacité des traitements et de faire une meilleure ingénierie des nanosystèmes en choisissant plus adéquatement les matériaux utilisés.

Ces applications requièrent une grande pureté des NPs et un degré de contrôle élevé de leur fabrication afin de diminuer leur toxicité, d'augmenter leur biocompatibilité et d'accroître leur spécificité. Or, bien que plus répandues, les techniques de synthèse chimiques font appel à l'utilisation de solvants souvent toxiques, de puissants agents réducteurs et requièrent l'utilisation



de surfactants pour stabiliser la croissance des particules. De plus, plusieurs étapes de nettoyage sont généralement requises afin de purifier le produit fini afin de ne conserver que les NPs. La présence de surfactants à leur surface rend plus complexe les étapes de fonctionnalisation qui donneront aux NPs la spécificité et la sélectivité voulues [13,14]. De plus, cette bioconjugaison permet de réduire la cytotoxicité et contrôler leur biodistribution ainsi que leur temps de vie dans le corps humain qui, pour des particules de moins de 40 nm, sont déterminés par leur recouvrement [14].

L'intérêt du 21<sup>e</sup> siècle face à l'environnement et la nécessité de pureté des particules ont amené les chercheurs à rechercher des procédés verts de fabrication afin de minimiser les impacts écologiques. C'est sous cette ligne d'esprit que la synthèse par procédés lasers en milieu liquide a vu le jour. La formation des NPs étant entièrement contrôlée par les paramètres lasers permet de nous affranchir de l'utilisation des produits toxiques utilisés par les processus de synthèse chimique et l'utilisation de surfactants n'est plus requise. De plus, la versatilité de cette technique permet d'effectuer rapidement la synthèse de matériaux de nature et de composition diverses ouvrant ainsi la possibilité de comparer le comportement de ces différents alliages. En revanche, les distributions de taille obtenues par procédés lasers sont généralement plus larges et le taux de production reste actuellement faible. Cette technique reste cependant d'un grand atout au niveau de la recherche ou de la synthèse de composés complexes.

Pour les NPs magnétiques, de nombreuses techniques de synthèse ont été développées afin de les fabriquer et contribuent à faire varier, d'un article à l'autre, leurs propriétés magnétiques telles que l'aimantation à saturation. À titre d'exemple, les aimantations peuvent fluctuer de 0 à 150% de la valeur du solide massif. Plusieurs auteurs utilisent même l'aimantation à saturation afin de déterminer la masse de NPs qu'ils ont produit malgré le fait que les propriétés de la matière changent lorsque les tailles deviennent de plus en plus petites et que l'importance des effets de surface devient de plus en plus grand.

Toutes ces constatations nous ont amené à formuler différents objectifs dans le cadre de cette thèse dont les principaux sont :

- De développer une technique de synthèse pouvant générer des NPs de matériaux / stœchiométries différentes en utilisant le même procédé de synthèse en milieu liquide.



- D'effectuer la synthèse des NPs en absence de surfactant tout en contrôlant la taille et la dispersion.
- De minimiser le nombre de produits utilisés afin d'augmenter la pureté des particules.
- De synthétiser des NPs ayant 10 nm de diamètre et de compositions variées.
- De chercher à comprendre l'origine de la réduction de l'aimantation dans les petites NPs.
- D'optimiser l'aimantation à saturation des particules.

Dans ce contexte, nous avons cherché à fabriquer par procédés lasers et à caractériser des NPs magnétiques dont la taille avoisinait 10 nm afin de comprendre les paramètres qui peuvent influencer leur aimantation. Compte tenu du nombre restreint d'atomes qui les constituent, une fraction non négligeable de ceux-ci se retrouve sur la surface qui apporte son lot de perturbation de par la réduction du degré de coordination de ces atomes. De plus, des effets tels que l'oxydation, même s'ils ne se produisent que sur une faible épaisseur, ne peuvent plus être négligés et ont un impact significatif sur les propriétés globales des nanosystèmes. Nous avons aussi cherché à savoir si les propriétés attendues des solides massifs se retrouvaient ou non dans les NPs. Notamment, en essayant de reproduire, avec les particules, la courbe de Slater-Pauling pour les solides massifs qui décrit l'évolution de l'aimantation des alliages des métaux de transitions en fonction du nombre d'électrons dans la couche électronique de type «  $d$  » [15]. Finalement, nous avons cherché à comprendre l'influence des structures comprenant des inclusions d'or qui sont généralement utilisées pour protéger le cœur face à l'oxydation.

Pour ce faire, une méthodologie expérimentale basée sur la fabrication par laser femtoseconde suivi par une caractérisation structurale et magnétique a été privilégiée. De par les faibles dimensions et les petites masses des échantillons produits, nous avons dû avoir recours à des techniques de caractérisation sensibles et précises. La microscopie électronique à transmission (TEM), la spectrométrie par dissipation d'énergie des rayons X (EDXS) et la diffraction des rayons X (XRD) ont été choisies afin de sonder les propriétés structurales des NPs telles que la taille, la cristallinité et la composition. En revanche, les propriétés magnétiques ont été sondées à partir de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) pour diverses températures afin d'identifier le type de comportements magnétiques, l'aimantation à saturation, le champ coercitif et leurs dépendances en fonction de la température. Dans tous les cas, les influences des paramètres



lasers, du solvant et de la présence d'oxygène ont été évaluées, quantifiées et, lorsque possible, modélisées. L'utilisation du cobalt sera mise de l'avant afin de pouvoir étudier plus aisément l'influence et le rôle de l'oxydation sur les propriétés magnétiques car tous ses oxydes connus sont dans un état antiferromagnétique, contrairement à ceux du fer qui peuvent aussi être dans un état ferromagnétique.

La thèse est divisée en 2 sections dont la première, composée des chapitres 1 à 3, a comme objectif d'apporter les informations nécessaires à la compréhension de l'analyse et de l'interprétation des résultats présentés dans la seconde section. Nous couvrirons dans le premier chapitre les notions de base sur la stabilité des NPs en solution ainsi que sur les procédés de fabrication par laser basés sur l'ablation et la fragmentation permettant de synthétiser des NPs. Le second chapitre couvrira rapidement l'évolution des principales propriétés physiques lorsque les dimensions des particules deviennent petites, alors que le troisième sera dédié aux propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique et nanométrique pour comprendre les défis et les mécanismes qui affectent l'aimantation des NPs. La deuxième section (chapitres 4 à 6) couvrent les résultats expérimentaux et les articles publiés ou soumis visant à répondre aux objectifs de la thèse en couvrant trois thèmes, respectivement l'impact du solvant sur la synthèse des NPs, les propriétés des NPs d'alliages de métaux de transition de type 3d et le rôle de l'inclusion d'or sur l'amélioration des propriétés magnétiques des NPs de Co.



## CHAPITRE 1 SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les bases de la synthèse de NPs en milieu liquide afin de pouvoir les récolter facilement tout en les conservant indépendantes et isolées contrairement aux procédés par précipitation. De plus, le milieu liquide pourra faciliter la fonctionnalisation et l'utilisation de ces NPs dans les futures applications biomédicales. Deux thèmes seront survolés : les forces régissant les interactions entre les particules et la synthèse par procédés lasers en milieu liquide que nous approfondirons. Ceci permettra de mieux comprendre les paramètres clefs de la synthèse contrôlant les dimensions des NPs ainsi que leur stabilité. Dans un second temps, nous établirons un modèle de l'ablation et la fragmentation par laser en se basant sur les résultats expérimentaux de la littérature ainsi que sur notre compréhension de ces phénomènes. Nous verrons comment les divers paramètres expérimentaux peuvent influencer les dimensions et la géométrie des NPs.

La synthèse de NPs par procédés lasers en milieu liquide consiste à utiliser un faisceau laser afin de venir briser les liaisons atomiques d'un matériau et ainsi permettre à un ou plusieurs atomes de se détacher du réseau cristallin. Ces agrégats peuvent ensuite interagir avec leurs voisins afin de croître et former des NPs qui seront récoltées par le solvant qui aura aussi comme fonction de les refroidir et de limiter leur diffusion et leur croissance. La compréhension de l'influence des conditions de synthèse nous permettra de comprendre les propriétés des NPs telles que fabriquées. Cependant, les propriétés finales observées sont aussi influencées par le comportement et les interactions des particules en solution de par leur agitation, attraction, répulsion et stabilité au travers des forces électrostatiques, stériques et de Van der Waals.

La première section de ce chapitre présentera le modèle DLVO (nommée d'après ses créateurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) permettant d'évaluer la stabilité d'une solution ainsi que le nombre de collisions que les NPs subiront afin d'obtenir des solutions stables. Ceci permettra de comprendre l'origine de la croissance des NPs en milieu liquide stimulée par laser présentée au chapitre 4 qui est une amélioration de la compréhension du procédé de synthèse par laser ainsi que du degré de contrôle des propriétés géométriques des particules. La deuxième section fera un survol des observations expérimentales de la littérature sur l'influence des divers paramètres lors de la synthèse des NPs. Elle contribue à justifier le choix de nos conditions de synthèse ainsi qu'à expliquer l'origine de la synthèse de NPs tout en ouvrant la porte à celle des



alliages, présentée au chapitre 5, que nous avons formés par fragmentation. Finalement, la troisième section présentera le modèle théorique utilisé afin d'estimer la température des NPs irradiées par laser tant pour la croissance en solution (chapitre 4) que pour les recuits rapides par laser présentés aux chapitres 5 et 6.

## 1.1 Forces agissantes sur les NPs en solution

Bien que les liquides tels que l'eau nous paraissent immobiles à l'œil nu, les molécules qui les constituent sont constamment en mouvement subissant ainsi des forces d'agitation. Cet effet est visible lorsque nous déposons un nuage de lait dans une tasse de café : nous pouvons observer que la tache blanche s'étendra de plus en plus par elle-même. Tout objet suffisamment petit et placé dans un milieu liquide ne restera donc pas immobile et pourra alors entrer en collision avec d'autres objets, c'est ce qui s'appelle l'agitation brownienne. Ces collisions peuvent être limitées en utilisant différents agents stabilisateurs tels que des sels ioniques ou des surfactants. Nous nous intéresserons principalement à la théorie DLVO [16,17,18] qui décrit le comportement entre des surfaces chargées (des NPs dans le cas présent) par le biais d'un milieu liquide.

### 1.1.1 Collision brownienne

Toutes les particules subissent des forces d'agitation dites browniennes car elles sont constamment en mouvement. Le mouvement brownien [19] est aléatoire et est uniquement constitué de collision avec d'autres molécules, généralement celles du milieu liquide. Entre ces collisions, les particules voyagent en ligne droite bien que la moyenne arithmétique des positions soit nulle. Il est cependant possible d'exprimer la distance moyenne parcourue entre deux collisions (le libre parcours moyen) par la moyenne quadratique qui en 3D prend la forme [20] :

$$L_{pm} = \sqrt{\langle X^2 \rangle} = \sqrt{6D_i\tau} \quad (1.1)$$

où  $L_{pm}$  est le libre parcours moyen,  $X$  est la distance parcourue,  $D_i$  est le coefficient de diffusion et  $\tau$  est le temps de libre parcours moyen.

Par analogie avec la cinétique des réactions chimiques, la vitesse d'agrégation s'écrit :

$$\frac{\partial N_{1+2}}{\partial t} = k_0 N_1 N_2 \quad (1.2)$$



où  $N$  représente la concentration,  $k_0$  la constante cinétique de collision et les indices 1 et 2 chaque NP. Entre deux particules, il est possible d'évaluer  $k_0$  purement brownienne en supposant que l'une des deux particules est immobile. On exprime alors le flux de particules [18] pouvant entrer en collision en utilisant l'équation de continuité :

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{j} = 0 \quad \text{où} \quad j = -D_i \frac{\partial n_{loc}}{\partial r} \quad (1.3)$$

où  $j$  est le flux de particules,  $n_{loc}$  est la concentration locale et  $r$  est la position spatiale. Ce système peut être résolu en symétrie sphérique et en prenant en considération les deux limites du système, soit que  $n_{r \rightarrow \infty} = N$  (concentration locale à l'infini égale la concentration moyenne dans la solution) et que  $n_{surface\_NP} = 0$ . Finalement, en incluant le principe d'indiscernabilité entre les particules (indiquées par les indices 1 et 2), nous obtenons [16,17] :

$$\frac{\partial N_{1+2}}{\partial t} = 4\pi(D_1 + D_2)(R_1 + R_2)N_1N_2 \quad (1.4)$$

où  $R$  est le rayon de la particule. Le coefficient de diffusion pour des particules sphériques s'exprime par l'équation de Stokes-Einstein [18] comme :

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (1.5)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\eta$  est la viscosité du milieu liquide et  $T$  est la température. La constante cinétique de collisions browniennes est donc définie comme :

$$k_0 = \frac{2k_B T}{3\eta} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) (R_1 + R_2) \quad (1.6)$$

Pour des particules de taille identique, l'équation 1.6 se simplifie en :

$$k_0 = \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (1.7)$$

### 1.1.2 Forces attractives de Van der Waals

Les forces de Van der Waals résultent d'une interaction électrostatique entre deux dipôles. Ces forces sont répandues dans la nature et permettent notamment au gecko [21] de grimper sur des surfaces de verre. Elles se produisent généralement soit par interaction entre des dipôles (force de



Keesom), par interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (force de Debye) ou entre deux dipôles instantanés (forces de London). Cette dernière est considérée comme une force intermoléculaire faible qui est responsable du phénomène d'attraction entre des objets n'ayant pas de dipôles permanents tels que dans le cas des NPs que nous étudierons.

Un calcul rigoureux des forces de Van der Waals demande de faire la somme des interactions sur l'ensemble des volumes en interaction mais la littérature scientifique a déjà recensé les cas les plus pertinents dont celui de l'interaction entre deux sphères proches l'une de l'autre [18]. Le potentiel de cette force prend la forme suivante :

$$V_{VderW} = \frac{-AR_1R_2}{6(R_1 + R_2)h} \quad (1.8)$$

où  $h$  est la distance entre les surfaces des NPs et  $A$  est la constante de Hamaker. Cette valeur de  $V_{VderW}$  est généralement comprise entre  $10^{-21}$  et  $10^{-19}$  joules et dépend de la permittivité et de la dispersion optique des matériaux. Pour des particules de même taille, l'équation 1.8 peut être simplifiée en :

$$V_{VderW} = \frac{-AR}{12h} \quad (1.9)$$

### 1.1.3 Répulsion stérique

La répulsion stérique est sans doute la technique de stabilisation la plus répandue dans le cas des NPs car elle ne requiert pas de modifier le solvant mais uniquement de former des complexes NPs-polymères, ce qui est nécessaire pour les applications biomédicales. Son principe est simple : utiliser des surfactants qui seront adsorbés sur la surface des NPs pour les empêcher de se rapprocher l'une de l'autre. Le mécanisme est illustré dans la figure ci-dessous.



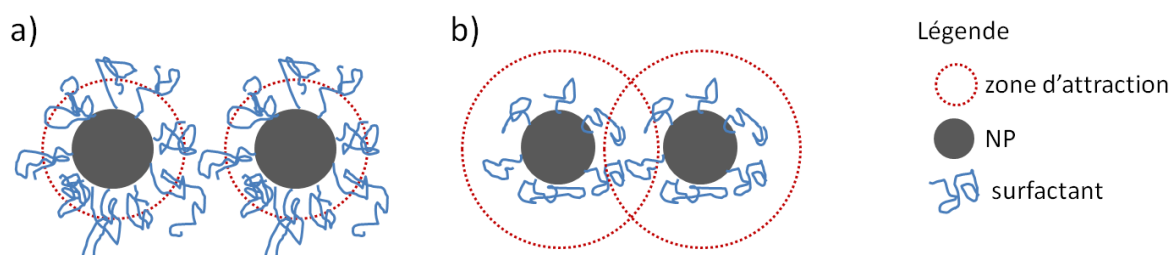


Figure 1-1: Influence des surfactants sur la stabilité des NPs en fonction de la position de la zone d'attraction entre deux particules.

La ligne pointillée représente la distance à laquelle deux NPs doivent se trouver pour s'attirer mutuellement. Lorsque le surfactant adsorbé est plus grand que cette position d'attraction (figure 1.1a), les NPs qui se rapprochent ne formeront pas une paire car les polymères à leur surface se repousseront. Ceci est causé notamment par le principe d'exclusion de Pauli qui empêche les nuages électroniques de se chevaucher. Ces NPs continueront alors de se mouvoir librement dans le solvant. En revanche, si les surfactants sont plus petits que la limite d'attraction (figure 1.1b), les NPs adhéreront ensemble bien que leurs surfaces ne soient jamais en contact direct. Ces NPs seront beaucoup moins stables et continueront de former des agrégats de plus en plus gros. Afin d'obtenir une répulsion stérique stabilisante, il faut respecter certaines règles :

- Le milieu liquide doit être un bon solvant pour les surfactants : ceci permettra alors aux chaînes de polymère de s'étendre et d'occuper ainsi un plus grand volume.
- Les surfactants doivent occuper une grande fraction de la surface des NPs : ils doivent pouvoir protéger la NP de toutes les directions.
- Les surfactants doivent être attachés sur la surface et de pas s'en détacher facilement car sinon nous serons en présence d'un phénomène d'attraction par déplétion.

#### 1.1.4 Répulsion électrostatique

La répulsion électrostatique provient d'un phénomène de répulsion électrique entre des NPs dont la charge électrique de surface est du même signe : positive ou négative. Dans le cas des NPs métalliques, la charge est généralement négative car elle est engendrée par la présence d'une couche d'oxyde sur la surface. Il est possible de réduire la force de répulsion électrostatique en introduisant dans le solvant un électrolyte dont les ions serviront à masquer le potentiel de



surface ; on parle alors de double couche ionique (NP et électrolyte). On caractérise ces NPs à l'aide d'un paramètre appelé épaisseur de la double couche ionique (ou longueur de Debye-Hückel) qui correspond à la distance en deçà de laquelle l'interaction de la double couche devient importante. Le mécanisme est illustré dans la figure ci-dessous.

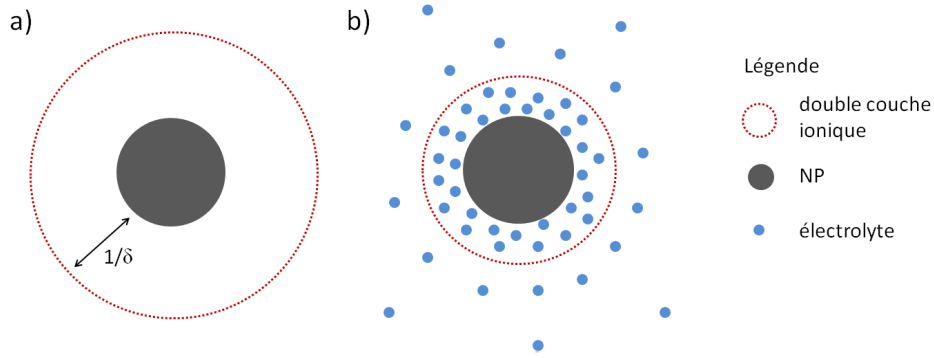


Figure 1-2: Influence de l'électrolyte sur l'épaisseur de la double couche ionique a) en absence et b) en présence d'électrolyte en solution.

Dans la figure 1.2, on remarque que la position de l'épaisseur de la double couche ionique ( $1/\delta$ ) a diminué dans le cas avec électrolyte (b) par rapport au cas sans électrolyte (a). Ainsi, des particules se trouvant à une distance supérieure à  $1/\delta$  ne percevront pas le champ électrique produit par une NP. En revanche, plus les particules seront proches, plus la répulsion deviendra importante car la quantité d'électrolytes entre elles diminuera. Il a été démontré [16] que l'épaisseur de la double couche ( $1/\delta$ ) ionique est définie par :

$$\delta = ze \sqrt{\frac{2c_0 N_A}{\epsilon k_B T}} \quad (1.10)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $c_0$  est la concentration de l'électrolyte,  $e$  est la charge électrique,  $z$  est la charge de l'électrolyte et  $\epsilon$  est la permittivité du milieu liquide. Le potentiel d'interaction s'obtient en sommant l'ensemble des contributions électrostatiques entre les NPs et lorsque le potentiel de surface est suffisamment petit et que les NPs sont de même taille [18] (généralement le cas lorsqu'il est généré par une oxydation de la surface), l'expression devient :

$$V_r = 2\pi\epsilon R \psi^2 \exp(-\delta h) \quad (1.11)$$

où  $\psi$  est le potentiel de surface des NPs.



### 1.1.5 Cinétique d'agrégation

Nous avons vu que plusieurs forces (attractives et répulsives) pouvaient agir entre les NPs en solution et la constante cinétique de collisions (brownienne) précédemment décrite doit donc être modifiée. Un exemple de potentiel total d'interaction est illustré sur la figure 1.3.

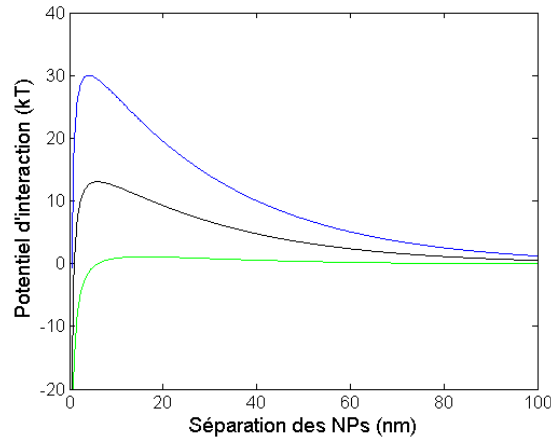


Figure 1-3: Potentiel d'interaction total ( $V_{int}$ , Van der Waals et électrostatique) entre deux nanoparticules. La force du potentiel de répulsion va de la plus élevée (haut) à la plus faible (bas). Les forces de répulsion ont un impact sur une grande distance et contribueront donc à faire réduire la probabilité de collision. Il faut donc considérer l'équation de continuité (équation 1.3) modifiée qui s'écrit :

$$j = -D_i \frac{\partial n_{loc}}{\partial r} - \frac{n_{loc}}{6\pi\eta R} \frac{\partial V_{int}}{\partial r} \quad (1.12)$$

où  $V_{int}$  est le potentiel d'interaction. En suivant la même démarche que celle de la cinétique brownienne, la résolution de l'équation différentielle nous conduit à une constante de collision ( $k_a$ ) égale à :

$$k_a = k_0 \left( (R_1 + R_2) \int_{(R_1+R_2)}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_{int}}{k_B T}\right)}{r^2} \partial r \right)^{-1} \quad (1.13)$$

Ottewill et Wilkins [22] ont proposé une approximation physique qui est maintenant utilisée pour estimer et comprendre l'agrégation. La présence de l'exponentielle dans l'intégral fait en sorte



que la contribution majeure de cette intégration provient de la région située autour du maximum telle qu'illustrée sur la figure 1.3. En développant  $V_{\text{int}}$  autour de son maximum par une approximation parabolique, l'équation 1.13 devient :

$$k_a = k_0 \left( (R_1 + R_2) \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\left( \frac{-\partial^2 V_{\text{int}}}{2\partial r^2} \right)_{r=h_{\text{max}}}}} \frac{\exp\left(\frac{V_{\text{int,max}}}{k_B T}\right)}{h_{\text{max}}^2} \right)^{-1} \cong k_0 \exp\left(\frac{-V_{\text{int,max}}}{k_B T}\right) \quad (1.14)$$

Le potentiel d'interaction a donc un comportement qui s'apparente à une énergie d'activation par rapport à la constante cinétique de collisions browniennes.

## 1.2 Synthèse de NPs par procédés lasers

Plusieurs techniques de synthèse de NPs par procédés lasers ont fait l'objet d'études au courant des dernières années mais les plus prometteuses pour les applications biomédicales sont celles ayant lieu en milieu liquide : ablation et fragmentation. Ces techniques, illustrées sur la figure 1.4, permettent à la fois de produire et de récolter les NPs tout en offrant la possibilité d'utiliser des surfactants pour les stabiliser, les fonctionnaliser et contrôler leur taille. De plus, ces techniques ont été utilisées pour synthétiser des NPs de matériaux différents avec la même recette tels que : Au [23], Ag [24], Co [25],  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [25], Si [26],  $\text{TiO}_2$  [27]. Dans cette section, nous verrons les propriétés et les mécanismes de synthèse qui entrent en jeu lors de ce type de fabrication. Il existe de nombreux types de lasers de fréquences, de puissances et de durées d'impulsions très variées produisant des NPs de propriétés très différentes.

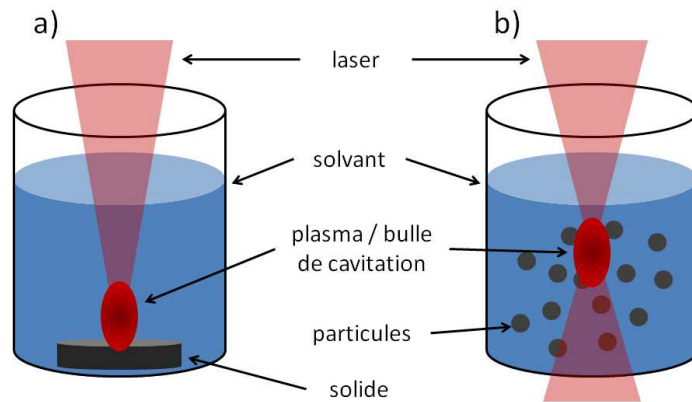


Figure 1-4: Comparaison entre le phénomène a) d'ablation et b) de fragmentation.



### 1.2.1 Mécanisme d'ablation en milieu liquide

La complexité des phénomènes physiques impliqués dans l'ablation laser fait en sorte que notre compréhension reste fragmentaire, rendant difficile la prédiction des résultats d'une expérience. Cependant, plusieurs auteurs [28,29,30] s'entendent pour décrire le mécanisme d'ablation laser par une série d'événements qui donnent lieu à la brisure des liaisons atomiques avec la cible qui est constituée d'un bloc de matériau solide. Ceci se produit lorsqu'un faisceau laser est focalisé dans le voisinage de la surface d'une cible solide tel qu'illustré sur la figure 1.4a. La figure 1.5 illustre le mécanisme d'ablation en milieu liquide que nous détaillerons.

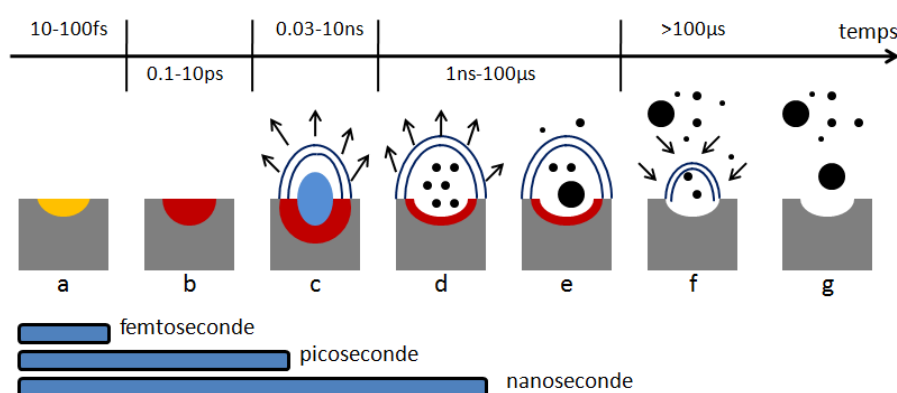


Figure 1-5: Schéma représentant les plages de temps caractéristiques durant lesquelles divers phénomènes surviennent lors de l'ablation : a) absorption par les électrons, b) transfert de l'énergie au réseau, c) création d'un plasma et d'une bulle de cavitation, d) éjection d'atomes et d'agrégats, e) croissance dans la bulle, f) écrasement de la bulle et g) interactions en milieu liquide. Les durées caractéristiques de trois lasers sont indiquées.

Lorsque le faisceau laser percute la cible, les électrons absorbent rapidement l'énergie (a) et se thermalisent entre eux. L'énergie accumulée est alors transmise au réseau par le biais de l'excitation de phonons (b). Ce grand transfert local et rapide d'énergie donne ensuite lieu à 3 phénomènes : diffusion thermique par le réseau (0.2-10 ns), vaporisation d'une pellicule de liquide à l'interface cible/solvant (0.03-10 ns), et formation d'un plasma (0.03-10 ns). Une bulle de gaz, appelée bulle de cavitation (c), se forme alors au point focal et prend très rapidement de l'expansion générant une onde de choc. Tomita et al [31] ont étudié ce phénomène dans de l'azote liquide généré par un laser à rubis de 30 ns et ils ont déterminé que l'onde de choc voyageait initialement à 1675 m/s tandis que la bulle grandissait à une vitesse de 475 m/s jusqu'à



atteindre un rayon d'environ 2 mm. Au même moment, l'excitation locale du réseau devient trop importante et donne lieu à des brisures dans les liaisons atomiques. Les atomes et les agrégats se trouvent alors éjectés à des températures avoisinant  $10^5$ - $10^6$  K [32] donnant ainsi lieu à un plasma dont la vitesse d'expansion dans le vide a été mesurée autour de  $5 \cdot 10^4$  m/s [32,33]. En milieu liquide, le plasma prend moins d'expansion car il est confiné proche de la surface à cause du solvant [30] et il contribue à faire croître la bulle de cavitation. Les atomes sont alors majoritairement éjectés de la cible dans la bulle de cavitation (d) où ils commenceront à se refroidir par émission de lumière et ils interagiront avec leurs voisins. En refroidissant dans la bulle, les atomes effectueront une première phase de croissance rapide de NPs (e) durant les premières 3  $\mu$ s [34]. Une portion des NPs produites est alors transférée dans le milieu liquide mais la majeure partie reste dans la bulle de cavitation [34] jusqu'à ce qu'elle s'effondre (f) autour de 100 à 200  $\mu$ s [31]. L'effondrement de la bulle de cavitation génère une force telle que l'on peut observer la formation de bulles secondaires d'amplitudes de moins en moins élevées [31]. Lorsque la surface de la cible est encore suffisamment chaude, ce phénomène peut donner lieu à l'éjection de gros agrégats. Quand les NPs entrent en contact avec le milieu liquide, elles sont très rapidement refroidies ce qui donne souvent lieu à des particules sphériques car il s'agit de la forme minimisant l'énergie de surface à haute température [35]. Ce rapide transfert d'énergie donne aussi la possibilité à ce qu'il y ait des réactions chimiques entre les NPs et le solvant. Finalement, les NPs en solution peuvent interagir entre elles ainsi qu'avec tout élément en solution tel que des surfactants afin de, à titre d'exemple, croître ou stabiliser leur diamètre et/ou être fonctionnalisées.

La figure 1.5 illustre des durées caractéristiques pour trois types de laser : femtoseconde, picoseconde et nanoseconde. Plus la durée de l'impulsion est grande et plus le faisceau laser interagira avec diverses étapes du mécanisme d'ablation. Les lasers femtosecondes sont si rapides que durant leur impulsion, seuls les électrons auront eu le temps d'être excités. La température du gaz électronique sera donc très élevée alors que le réseau sera toujours à la température de la pièce. L'étude et la description de ces mécanismes impliquent donc d'avoir recours à des modèles à deux températures pour décrire l'état d'excitation des électrons et des phonons [36,37]. En revanche, les lasers nanosecondes ont une durée d'impulsion beaucoup plus grande et une seule température est nécessaire pour décrire le système car les électrons et les phonons auront suffisamment de temps pour se thermaliser et s'équilibrer. Cependant, une portion de l'énergie



déposée sera perdue car elle aura le temps de diffuser dans la région avoisinant le point focal [38] laissant ainsi moins d'énergie pour l'ablation. De plus, la présence de l'impulsion laser en même temps que le plasma fera en sorte d'alimenter celui-ci (absorption par Bremsstrahlung inverse) ce qui contribuera à diminuer l'énergie laser arrivant sur la cible [38,39].

## 1.2.2 Effets des paramètres lasers

Plusieurs paramètres (figure 1.6) doivent être pris en compte lors de l'ablation en milieu liquide car ils affecteront chacun à leur façon les propriétés des NPs produites ainsi que le taux de rendement. Bien qu'il soit encore difficile de prédire le résultat d'une expérience donnée, la littérature nous permet de tirer des tendances importantes des différentes conditions d'ablation.

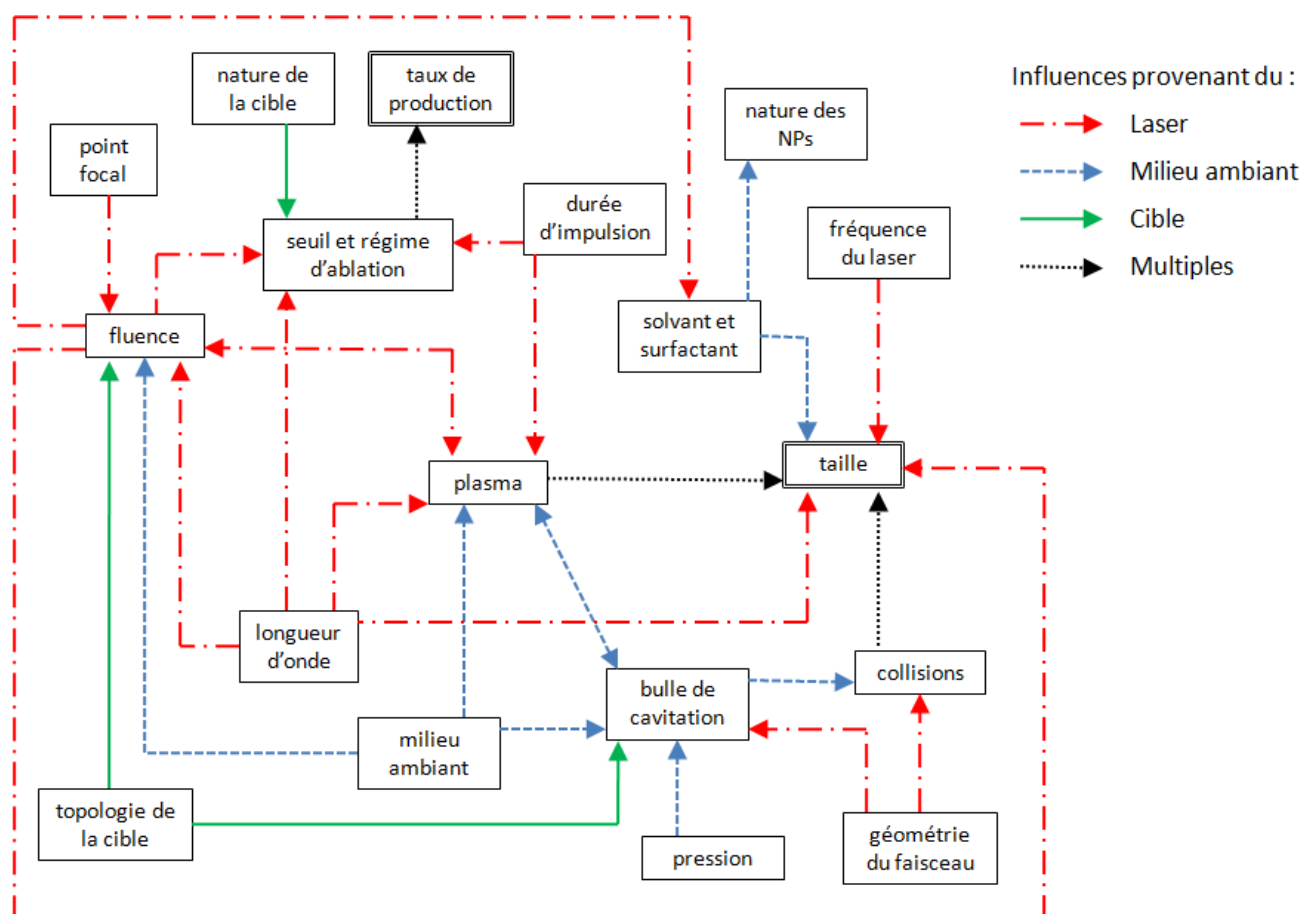


Figure 1-6: Diagramme d'influences des paramètres de synthèse lors de l'ablation.



### Régimes d'ablation : limité par l'absorption optique ou par la conductivité thermique

Le mécanisme d'ablation est d'abord caractérisé par la présence de deux régimes dont la vitesse d'éjection de matière est différente. On peut clairement les distinguer lorsque l'on trace la profondeur d'ablation en fonction de la fluence telle que montrée à la figure 1.7.

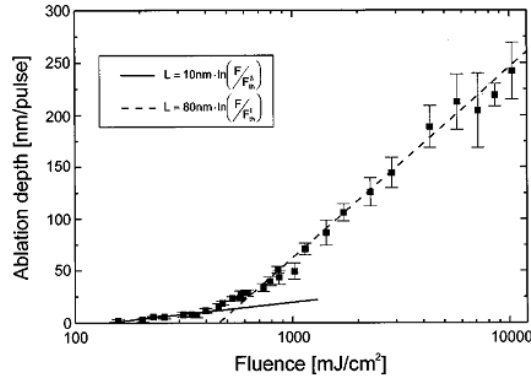


Figure 1-7: Taux d'ablation par pulse (sous vide) du cuivre pour un laser de 150 fs à 780 nm. Les lignes solides et en pointillées représentent les meilleures régressions logarithmiques déterminées par les auteurs [40].

À partir d'une modélisation de la température, Nolte et al [40] ont montré que les deux régimes provenaient à faible fluence de la longueur de pénétration optique (équation 1.15) et à plus forte fluence de la conductivité thermique électronique (équation 1.16). Ce dernier mécanisme se produit au-delà d'une fluence seuil afin que la densité d'électrons chauds soit suffisamment grande pour permettre un transfert d'énergie significatif à l'extérieur de la zone de pénétration optique.

$$L_{abla} = \frac{1}{\alpha} \ln(F_a / F_{th,\alpha}) \quad (1.15)$$

$$L_{abla} = \sqrt{D_i \tau_a} \ln(F_a / F_{th,\tau}) \quad (1.16)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de la cible,  $F$  la fluence,  $F_{th}$  la fluence seuil théorique,  $D_i$  est le coefficient de diffusion thermique électronique et  $\tau_a$  est le temps de diffusion thermique des électrons (équivalent au temps nécessaire pour transférer l'énergie aux ions du réseau). Hirayama et al [41] ont aussi observé cette double dépendance pour l'or, l'argent et le cuivre. Dans la plage de puissance observée, ils ont aussi constaté que le fer ne présentait que la dépendance en fonction de la profondeur de pénétration à cause de sa plus faible conductivité thermique. Dans



tous les cas, une petite couche de matériau a été trouvée dans un état amorphe ce qui indique qu'une partie de l'énergie s'est dissipée dans la cible telle que proposée par le mécanisme à forte fluence. De même, Nolte et al [40] ont aussi noté que la durée de l'impulsion n'avait pas d'impact sur la fluence seuil lorsque la durée était inférieure à 1ps tandis qu'elle augmentait progressivement au-delà de 5 ps à cause de la compétition entre l'arrivée d'énergie et la diffusion thermique des électrons. Le volume ablaté reste cependant faible, ce qui peut rendre difficile la production de masse bien que la productivité est linéaire avec la fréquence de répétition [29,42]. Le rendement typique de tels procédés se situe généralement autour de 50  $\mu\text{g}/\text{min}$  [42,43] bien que Bärsch et al [44] ait réussi à obtenir un taux de 5  $\text{mg}/\text{min}$  à l'aide d'un laser picoseconde à 200 kHz et 50 W.

#### Type de laser et taille des NPs

Le second paramètre d'intérêt est la taille des NPs produites. Selon le type de laser et les conditions de synthèse, le diamètre des NPs peut varier du nanomètre jusqu'aux centaines de nanomètres [23,26,28,45]. Plusieurs paramètres affecteront la taille finale des NPs en commençant par la fluence utilisée. Kabashin et al [45] ont constaté, pour un laser femtoseconde, la présence de deux phénomènes menant à la formation de NPs d'or dans l'eau. À faible fluence, l'ablation est attribuée à l'interaction directe entre la radiation laser et la cible produisant de petites NPs de 1 à 9 nm. En revanche, pour des fluences élevées, la plage de diamètres s'étendait de 20 à 250 nm et le cratère formé sur la cible était plus grand et avait un profil irrégulier tout en montrant des traces d'or fondu, indiquant la présence d'une zone affectée thermiquement. Pour des fluences intermédiaires, deux distributions étaient visibles : une petite autour de 5 à 10 nm et une grande autour de 10 à 80 nm. La présence de grandes NPs aurait pour origine l'interaction du plasma chaud et confiné près de la surface à cause du milieu liquide qui serait en mesure de chauffer la cible et la graver. Sylvestre et al [23] ont aussi observé ce phénomène et ont proposé que l'écrasement de la bulle de cavitation sur une surface chaude soit suffisamment fort pour éjecter de gros agrégats. Ils ont aussi noté que pour une puissance donnée, le maximum d'ablation s'obtenait lorsque le point focal se trouvait environ 0.6 mm sous la surface de la cible [23,46]. De cette façon, l'absorption non linéaire dans le solvant était réduite et le plasma généré était plus intense. En revanche, une plus grande défocalisation diminue la fluence ainsi que le rendement et la taille des NPs. Dans tous les cas, l'augmentation de la fluence sur la cible contribue à augmenter la taille des NPs produites ainsi que leur dispersion.



### Influence des caractéristiques du faisceau laser

Le type de laser influence aussi les propriétés lors de l'ablation. Bien qu'Amoruso et al [47] ont démontré que la durée de l'impulsion laser et la longueur d'onde n'ont pas d'impact sur la taille des NPs lorsque la durée est inférieure à 1 ps, Barcikowski et al [46] ont montré que l'ablation femtoseconde était 20% plus efficace que celle picoseconde sous les mêmes conditions. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, lorsque la durée de l'impulsion devient plus grande que 5 ps, la fluence seuil pour effectuer l'ablation augmente car il y a de plus en plus de dissipation thermique [40] et cela explique aussi pourquoi l'efficacité d'ablation est plus élevée lorsque la durée de l'impulsion laser est courte [46,48]. De plus, dans les régimes picosecondes et nanosecondes, la durée de l'impulsion est plus longue que le temps de formation du plasma. Celui-ci écrante alors le faisceau laser et absorbe une partie de son énergie [48] et affecte la taille des particules produites. La longueur d'onde utilisée a aussi son importance car le milieu liquide doit y être transparent et les NPs dans le chemin optique du laser doivent l'absorber peu afin d'éviter les pertes. Une plus grande absorption par la cible de la longueur d'onde mènera à une fluence seuil plus faible [32] ainsi qu'à une augmentation du taux d'ablation [48,49]. Lorsque le faisceau laser interagit avec le plasma généré, le choix d'une longueur d'onde plus faible fera en sorte qu'une plus grande quantité d'énergie servira à l'ablation [32] et que les particules seront plus petites étant donné que l'absorption du plasma varie en fonction du cube de la longueur d'onde [49]. Dans le cas des lasers nanosecondes, certains auteurs [50,51] ont observé une diminution de la taille des NPs lorsque la longueur d'onde diminuait. Outre l'effet du plasma, ils avancent l'hypothèse que cette réduction pourrait être causée par la fragmentation des NPs qui se briseraient en absorbant suffisamment d'énergie laser [52].

### Interaction du faisceau laser avec une surface

La manière dont le faisceau laser interagit avec la surface joue aussi un rôle important sur le contrôle des propriétés. Dans les milieux liquides, le libre parcours moyen des agrégats est beaucoup plus court que celui dans le vide car ils entrent en collision avec les vapeurs de liquide ainsi qu'avec leurs voisins à cause du confinement généré près de la surface. Ceci a comme conséquence que les NPs se trouvant au centre de la zone ablatée ont plus de chances de croître par agrégation avec leur voisin que les NPs éjectées en périphérie qui se retrouvent rapidement dans le solvant et qui devraient ainsi avoir de plus petites dimensions. Simakin et al [52] ont



vérifié ce phénomène en produisant un motif laser résultant de l'interférence de deux faisceaux nanosecondes cohérents qui donne lieu à des franges d'ablation. L'éjection d'agrégats se retrouve donc limitée dans les franges d'interférence constructive où l'énergie est suffisante pour produire l'ablation. Les agrégats éjectés peuvent ainsi uniquement interagir avec leur voisin dans la direction des franges ce qui donne lieu à la formation de nanobâtons. La topologie de la surface et son évolution sous l'influence de tirs répétés doivent aussi être prises en considération [53]. La présence de petits défauts sur la surface peut contribuer à augmenter l'absorption en créant des points chauds ainsi qu'en augmentant l'angle d'incidence du laser. En revanche, une topologie trop prononcée nuirait à l'absorption ou aurait tendance à étendre l'énergie sur une trop grande surface. Barcikowski et al [53] ont observé cette dépendance importante du taux de production en fonction du taux de recouvrement entre les impulsions dont le maximum se trouvait à 95% de chevauchement. L'augmentation du taux de recouvrement altère aussi la taille des NPs en la faisant diminuer. Le taux de répétition du laser est aussi important bien que, selon Menéndez-Manjón et al [42], elle n'affecte pas l'ablation mais contribue à réduire la taille des NPs par postirradiation.

#### Influence du milieu liquide lors de l'ablation

La présence du milieu liquide comparativement à l'air ou au vide affecte aussi les propriétés des NPs notamment au travers du changement de pression. Tsuji et al [54] ont constaté que la forme et la profondeur du cratère formé par l'ablation dans l'eau et dans l'air étaient très similaires pour un laser nanoseconde alors que pour un laser femtoseconde la profondeur était beaucoup plus faible dans l'eau. La forte absorption non linéaire dans l'eau pour le laser femtoseconde près du point focal causerait une baisse de l'énergie servant à l'ablation. De plus, une partie de l'énergie provenant de la couche ablatée est transférée au milieu liquide afin de créer la bulle de cavitation qui limite initialement l'éjection d'agrégats de la cible. Dans le cas du laser nanoseconde, ce phénomène serait compensé par l'arrivée d'énergie sur une longue période de temps comparativement au temps requis pour vaporiser la couche de solvant. En revanche, Zhu et al [55] ont noté que la présence d'une fine couche d'eau augmentait légèrement le taux d'ablation pour un laser nanoseconde en contribuant à augmenter la température et la pression du plasma.

Néanmoins, Soliman et al [56] ont montré qu'une augmentation de la pression du milieu liquide diminue la durée de vie de la bulle de cavitation tout en réduisant le nombre de NPs générées. De



plus, la taille des NPs récoltées diminue de manière exponentielle avec l'augmentation de la pression car les NPs se retrouvent plus rapidement dans le solvant et elles y subissent une trempe thermique rapide, diminuant ainsi leur probabilité de coalescence. L'effet de cette trempe a aussi été vérifié en comparant l'ablation avec et sans la présence d'un jet d'air comprimé [53]. Ce dernier contribue à disperser les NPs de leur point d'origine et diminue leur probabilité de collision et donc leur taille en les dispersant. L'ajout d'eau au jet d'air accélère le refroidissement réduisant encore plus la croissance par agglomération et la taille finale des NPs.

D'autres paramètres peuvent aussi influencer la taille de la bulle de cavitation tels que la compressibilité des milieux liquides [57]. Plus celle-ci sera élevée et plus la bulle de cavitation sera petite car la bulle prendra de l'expansion et les agrégats se retrouveront éloignés les uns des autres diminuant leur probabilité de collision et leur taille. Les propriétés et la nature du solvant doivent donc être considérées car ils affectent le mécanisme d'ablation. La transparence de la solution influencera la puissance crête atteignant la cible et donc la température et la pression du plasma généré [58]. La conductivité thermique, la densité, la viscosité, la tension de surface et la compressibilité peuvent toutes influencer la durée de vie de la bulle de cavitation [57,58], affectant ainsi la croissance des NPs dans celle-ci. Ainsi, l'ablation dans l'eau donne lieu à des NPs dont les dimensions sont plus grandes que celles obtenues dans l'acétone [59,60] ou dans l'éthanol [58,59].

Le solvant influence aussi la stabilité des NPs en solution en contrôlant leur agglomération et son interaction avec la surface des NPs peut modifier leur géométrie la rendant, à titre d'exemple, facettée en présence de thiol [61]. Simakin et al [59] ont démontré sur du titane que, dans certains cas, le solvant pouvait changer la structure cristalline de tétragonal à cubique bien que cette dernière soit métastable et n'existe qu'à haute température. Compte tenu des grandes températures du plasma, des réactions chimiques entre les vapeurs de liquide et les agrégats peuvent se produire et donner lieu à des alliages [59] : TiC dans le dichloréthane, TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> dans l'eau. Sylvestre et al [62] ont aussi montré que le pH de l'eau affectait la taille finale des NPs et la vitesse d'agglomération qui augmentent lorsque le pH devient inférieur à 6 car la répulsion électrostatique se trouve affaiblie.



### Influence de la nature de la cible

La nature de la cible influence aussi le rendement de l'ablation bien que de plus amples investigations soient encore nécessaires pour bien comprendre de quelle manière. Cependant, Semerok et al [48] ont noté une corrélation entre l'augmentation de l'efficacité d'ablation et la réduction de la température de fusion et de la dureté de la cible. De même, Barcikowski et al [53] ont noté des variations importantes dans les dimensions des NPs produites dans l'air : petites pour le graphique et le magnésium, grandes pour l'argent et l'or.

### Influence des surfactants

Finalement, il est possible de limiter la croissance et l'agglomération des colloïdes en ayant recours à des surfactants (molécules interagissant avec la surface chargée des NPs). Le premier cas de stabilisation se produit par la formation de micelles lorsque la concentration du surfactant est proche du point critique de formation de micelles (c.m.c.) à l'aide de surfactants tels que le laurylsulfate de sodium (SDS) ou le bromure triméthylrique d'ammonium de hexadecyl (CTAB) où l'augmentation de la concentration du surfactant réduit la taille moyenne et la dispersion des NPs [60,63,64]. Mafuné et al [63] explique ce phénomène par un mécanisme dynamique de formation qui débute par la formation rapide d'embryons de particules formés par l'agrégation d'atomes voisins. Afin de continuer leur croissance, ces embryons ont besoin de se déplacer par diffusion vers d'autres agrégats et il y a alors une compétition entre cette croissance et la passivation de la surface par le surfactant qui s'attache environ 10 fois plus rapidement que d'autres atomes d'Au sur la surface [63]. L'augmentation de la concentration de ce dernier fait alors en sorte d'accroître la cinétique de passivation et empêche les particules d'entrer en contact. Cette augmentation permet aussi d'obtenir une meilleure couverture de la surface des NPs [60] formant même dans le cas du SDS une double couche de surfactant qui permet ainsi une meilleure séparation. La présence de surfactants peut agir sur la géométrie des NPs en augmentant leur sphéricité dans le cas du SDS [64] ou en les étirant pour le CTAB [60], peut limiter l'oxydation [60] et empêcher les NPs de se fragmenter sous l'irradiation par un faisceau laser [64]. Le deuxième cas de stabilisation se produit lorsque des liaisons se forment entre la NP et le surfactant comme la  $\beta$ -cyclodextrine [65] et le dodécane-thiol [61]. Le mécanisme de stabilisation reste le même sauf que ces surfactants sont attachés à la surface des NPs ce qui augmente leur stabilité à long terme.



### 1.2.3 Mécanisme de fragmentation

Le mécanisme de fragmentation par laser (figure 1.8) est similaire à celui de l'ablation sauf que la cible n'est pas un bloc de matériau solide mais des particules en suspension dans un milieu liquide ou gazeux (figure 1.4b). Celles-ci se fragmenteront par évaporation ou par explosion selon la quantité d'énergie lumineuse absorbée par les NPs sans toutefois former de plasma ou de bulle de cavitation étant donné que l'énergie libérée ne provient que des quelques atomes formant la particule comparativement à l'ablation. Comme nous l'avons mentionné, les NPs peuvent se fragmenter durant l'ablation si celles-ci absorbent suffisamment d'énergie au travers du couplage entre leur spectre d'absorption et la longueur d'onde du laser [51]. Cependant, l'efficacité peut être augmentée en focalisant le faisceau laser directement dans la solution colloïdale, augmentant le nombre d'événements de fragmentation de par la grande densité d'énergie au point focal.

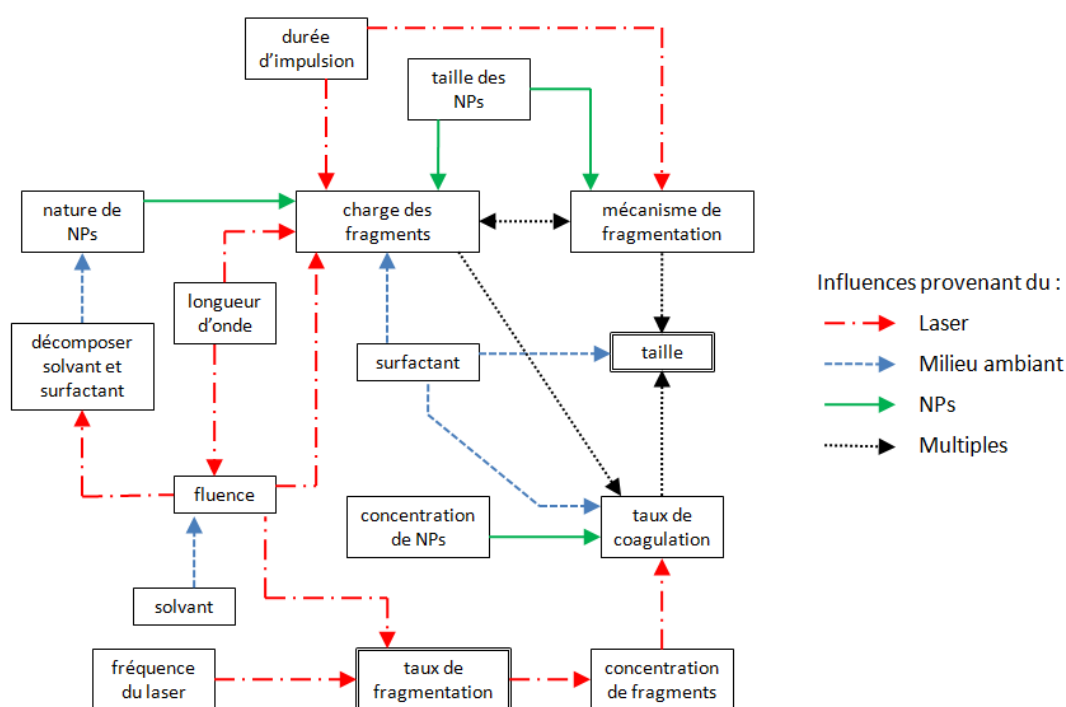


Figure 1-8: Diagramme d'influences des paramètres de synthèse lors de la fragmentation.

Deux mécanismes peuvent mener à une fragmentation des NPs [66] que l'on peut utiliser pour réduire la distribution de taille et la dispersion : réchauffement thermique suivi d'une évaporation des couches atomiques extérieures ou l'éjection d'une grande quantité d'électrons par des processus thermoïoniques et/ou de photoïonisation qui mènent à un phénomène d'explosion de



Coulomb. Bescós et al [67] ont comparé la fragmentation entre un laser nanoseconde et femtoseconde par spectrométrie de masse à temps de vol et ils ont noté que la charge des fragments était de +1 avec le nanoseconde et de +2 ou +3 avec le femtoseconde et que leur énergie cinétique était augmentée de par la fragmentation. Les fragments générés par le laser femtoseconde étaient aussi très petits alors que ceux du laser nanoseconde s'étendaient sur une plage beaucoup plus grande. Étant donné que le laser femtoseconde favorise l'absorption de multiples photons rapidement sans échange avec le milieu liquide et la formation de fragments de charges plus élevées, le mécanisme d'explosion de Coulomb serait responsable pour la fragmentation contrairement à l'évaporation pour le laser nanoseconde qui donnerait lieu à sa plus grande distribution de taille selon le taux d'évaporation que chaque NP subirait. Yamada et al [68] confirme ce phénomène et notent que la taille des fragments diminue lorsque la charge des fragments augmente. Il est possible de déterminer quel sera le mécanisme dominant de la fragmentation en utilisant le modèle de la goutte [66,68] qui compare l'énergie de répulsion coulombienne à la force attractive émanant de l'énergie de surface qui tend à former de plus grandes particules. Le paramètre d'intérêt appelé *fissilité* correspond au ratio entre ces énergies et s'exprime comme :

$$\chi_f = \left( \frac{q^2}{R_c} \right) / \left( \frac{16\pi r_{ws} \sigma_s}{e^2} \right) \quad (1.17)$$

où  $q$  est l'état de charge,  $R_c$  le rayon du cluster,  $r_{ws}$  le rayon de la cellule de Wigner-Seits, et  $\sigma_s$  la tension de surface. L'évaporation est dominante lorsque  $\chi_f < 0.3$  alors que l'explosion de Coulomb domine lorsque  $\chi_f > 1$ . La réduction de la durée d'impulsion minimise l'interaction entre la NP excitée et le solvant tout en réduisant la probabilité de recombinaison entre la NP et les électrons ionisés, ce qui donne lieu à une charge momentanée plus élevée et donc à une probabilité d'explosion de Coulomb plus grande. L'équation 1.17 montre aussi que ce mécanisme est moins probable lorsque la taille de la NP augmente.

Mafuné et al [69] ont constaté que l'augmentation de la fluence donnait lieu à un accroissement du taux de fragmentation mais aussi à une augmentation du taux de coagulation compte tenu du plus grand nombre de fragments en solution qui donne lieu à une croissance en milieu liquide avec les fragments et les agrégats avoisinant. La taille finale des NPs serait donc formée par l'équilibre de ces deux mécanismes et la présence de surfactants tels que le SDS peut limiter la



croissance et les NPs formées seraient plus petites. Yamada et al [68] ont cependant noté que le SDS jouait aussi un second rôle en limitant la recombinaison entre la NP et les électrons ionisés. L'interaction électrostatique entre les NPs et le SDS fait en sorte que les électrons qui ont migré dans le solvant sont repoussés par le groupement chargé du SDS et la charge maximale de la NP augmente lorsque la concentration de SDS augmente. Cet effet est plus important lorsque le c.m.c. est atteint car la structure en micelle du SDS protège alors la NP de tous les côtés et la charge obtenue dans la NP est beaucoup plus élevée. Les dimensions obtenues au-delà du point de c.m.c. ne dépendent alors plus de la concentration mais uniquement de la fluence [68,69]. La charge accumulée peut alors être suffisamment élevée pour produire une fragmentation par explosion de Coulomb même avec un laser nanoseconde. En utilisant un laser femtoseconde, Besner et al [70] ont constaté que la taille finale des NPs était indépendante des propriétés initiales des colloïdes (taille et dispersion) mais dépendait fortement des paramètres du laser ainsi que de la présence de surfactants comme le dextrane qui s'attachent sur la surface des NPs d'or réduisant la croissance. Cependant, la croissance en milieu liquide donne lieu à une absorption non linéaire importante par le milieu liquide qui a comme conséquence de convertir une partie de l'énergie en un continuum de lumière blanche. L'absorption d'énergie pour des NPs comme l'or qui ont une absorption plasmonique dans le visible se trouve augmentée par la présence de la lumière blanche qui est plus fortement absorbée que la radiation initiale à 800nm, ce qui favorise leur fragmentation.

Puisque la position en longueur d'onde de l'absorption plasmonique maximale dépend du type de matériau et de sa géométrie, il est donc possible de sélectionner un couple laser-NP afin d'effectuer une fragmentation sélective grâce aux lasers nanosecondes. Zhang et al [71] ont ainsi montré qu'il est possible de fragmenter des NPs d'or en utilisant un laser Nd:Yag à 532 nm (proche de l'absorption caractéristique de l'or à 520 nm) tout en laissant les NPs de fer entières car celles-ci absorbent dans l'ultraviolet. De même, Kazakevich et al [72] ont montré que le contrôle de la longueur d'onde pouvait modifier le ratio de NPs d'or de forme sphérique ou en nanobâton.

#### **1.2.4 Synthèse d'alliages et de structures cœur-couronnes**

La formation de structure à base de plus d'un élément peut s'effectuer de plusieurs manières selon la nature des éléments en question. Tel que nous l'avons préalablement mentionné, la



nature du solvant peut affecter la composition des nanoparticules en créant des alliages ou des structures de type cœur-couronne compte tenu des grandes températures du plasma qui peuvent décomposer le milieu liquide. Tsuji et al [25] ont noté que l'ablation par laser nanoseconde de cobalt dans l'eau donne ainsi lieu à la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , peu importe le degré d'oxydation initial des NPs. En revanche, pour une synthèse dans l'hexane, l'oxygène qui est un élément léger avec une grande tension de vapeur a été retiré par photodécomposition et les NPs produites étaient composées uniquement de cobalt. Ce type de réaction se produit aussi avec des solvants à base de carbone, comme le dichloroéthane, qui donne lieu à la formation de carbure [52]. La réactivité entre le solvant et les NPs est souvent observée comme un effet de surface et non d'un effet de volume. Amendola et al [73] ont pu obtenir une couronne de carbone graphitique autour de NPs d'or lors de la synthèse dans du toluène qui provient de la pyrolyse du benzène. Il est possible de retirer cette couche de carbone en l'oxydant mais ceci peut en revanche créer une couronne d'oxyde sur la surface des NPs.

Les alliages peuvent aussi être formés à partir de l'ablation d'une cible ayant la stœchiométrie désirée. Yamamoto et al [74] ont ainsi constaté que l'ablation femtoseconde de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  donnait des NPs amorphe dont le cœur avait essentiellement la même composition que la cible. En revanche, sur une épaisseur de 5 nm sur la surface, une oxydation partielle et la présence d'une phase riche en néodyme ont été formées. Teghil et al [75] ont noté par des ablations sous vide que la composition finale des particules différait de la cible initiale de  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  et que les éléments les plus volatiles se retrouvaient en périphérie. De même, Trelenberg et al [76] ont noté une séparation de phase dans l'alliage  $\text{CoPt}$  qui s'expliquerait par une grande différence entre les pressions de vapeurs des différents éléments. Plus cette différence est grande et plus il est difficile de conserver la stœchiométrie.

Les alliages peuvent aussi être formés à partir de solutions de NPs pures. En irradiant avec un faisceau laser sur une solution contenant des NPs d'argent et d'or, il est possible de former un alliage entre ces matériaux [52,77]. Dans ce cas, les NPs doivent commencer par entrer en contact et en former une plus grosse NP avant de pouvoir commencer à se combiner [52]. Une augmentation de la concentration de NPs permettra d'obtenir une probabilité de formation d'alliage plus élevée car les NPs seront rapprochées les unes des autres [77]. La présence de surfactant en faible quantité peut ainsi favoriser la formation d'alliage car les NPs produites sont plus petites et leur concentration est donc plus élevée. Néanmoins, une trop grande quantité de



surfactants aura l'effet inverse car ceux-ci préviendront alors toute interaction entre les NPs et aucun mélange ne sera alors produit [52]. Hodak et al [78] ont étudié l'évolution d'une structure cœur-couronne en un alliage entre l'or et l'argent et ils ont noté que l'énergie requise pour créer l'alliage était inférieure avec un laser picoseconde que nanoseconde à cause des moins grandes dissipations thermiques. De plus, l'homogénéisation s'était effectuée après plusieurs impulsions compte tenu des courtes durées durant laquelle la NP est suffisamment chaude pour produire une diffusion des atomes.

Il est aussi possible d'utiliser la fragmentation sélective selon la longueur d'onde pour créer des structures cœur-couronnes. L'utilisation de lasers nanosecondes est favorisée, dans ce cas, car elle est plus sélective étant donné que la fragmentation par lasers femtosecondes n'est pas le résultat d'un phénomène thermique mais d'une explosion de Coulomb. Pour créer des structures cœur-couronnes, deux solutions de NPs de nature différente sont mélangées et la longueur d'onde du laser est sélectionnée de manière à ce que l'un des éléments l'absorbe beaucoup et l'autre très peu. Ces NPs excitées se fragmenteront en petits agrégats qui pourront se recombinaison pour former de nouvelles NPs ou se déposer sur les NPs avoisinantes qui n'ont pas été excitées. De plus, la formation de ces structures cœur-couronnes modifie le spectre d'absorption : la couronne ainsi déposée absorbera moins l'énergie laser que les NPs du même matériau et nous pourrions obtenir un transfert de l'un des deux matériaux sur le second à long terme. L'utilisation de laser Nd:YAG à 532 nm pour exciter des NPs d'or qui absorbent beaucoup autour de 520 nm est un exemple répandu qui permet de recouvrir d'or des cœurs de Fe [71] et même des nanobâtons de NiCo [72] dont l'absorption maximale se trouve dans l'ultra-violet.

### **1.3 Modélisation de la température dans les procédés lasers**

La modélisation de la température dans les procédés lasers reste un problème complexe à traiter de par la grande quantité de phénomènes qui ont lieu durant les procédés : absorption linéaire ou multiphotonique, écrantage et chauffe par le plasma, présence du milieu liquide et le confinement qu'il induit, éjection d'électrons et d'atomes, changements de phase, dissipation thermique, etc. De plus, la brièveté des impulsions femtosecondes fait en sorte que les électrons qui absorbent l'énergie du laser par Bremsstrahlung inverse auront une température nettement supérieure à celle du réseau car le transfert d'énergie des électrons vers les phonons prend plus de temps que la durée de l'impulsion [36,40,66,78]. Étant donné que la capacité thermique des électrons est



nettement plus faible que celle du réseau, la température électronique sera beaucoup plus grande que la température d'équilibre des atomes pouvant atteindre des milliers de degrés kelvin [36,40,78]. Il est donc difficile de modéliser les phénomènes d'ablation et de fragmentation car une partie de ces électrons sont en mesure de quitter la cible. Néanmoins, les processus d'élévation de température dans les nanoparticules sont plus simples à traiter et peuvent être plus facilement modélisés. Pour ce faire, nous devons prendre en considération les différences de température entre les électrons (indice  $e$ ) et le réseau (indice  $s$ ) en résolvant les équations différentielles ci-dessous pour le modèle à 2 températures [36,75] :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\nabla Q_e - \gamma_{ép}(T_e - T_s) + G \quad (1.18)$$

$$C_s(T_s) \frac{\partial T_s}{\partial t} = -\nabla Q_s + \gamma_{ép}(T_e - T_s) - P_{Pertes} \quad (1.19)$$

$$G = I_0 f(t) \alpha(T_e) \exp(-\alpha(T_e)Z) \quad (1.20)$$

où  $C_e$  et  $C_s$  sont les chaleurs spécifiques par unité de volume,  $T_e$  et  $T_s$  les températures,  $Q_e$  et  $Q_s$  le flux de chaleur résultant d'une inhomogénéité de l'absorption,  $\gamma_{ép}$  le facteur de couplage électron-phonon,  $G$  le terme de génération d'énergie par absorption lumineuse,  $P_{Pertes}$  les pertes,  $I_0$  l'intensité du laser,  $f(t)$  le profil temporel de l'impulsion,  $\alpha(T_e)$  le coefficient d'absorption des électrons,  $Z$  la profondeur sous la surface de la cible. Dans le cas de nanoparticules plus petites que la longueur de pénétration optique, ces équations peuvent être simplifiées en considérant que l'absorption (et donc la hausse de température) se fait de manière homogène dans la NP ( $\nabla Q = 0$ ,  $G$  ne dépend que du temps). Selon ce modèle, les électrons et les phonons s'équilibrent sur une échelle de temps de l'ordre de  $C_e/\gamma_{ép}$  et il est donc possible d'utiliser un modèle à une température pour les lasers nanosecondes alors que les équations 1.18 à 1.19 doivent être utilisées pour les impulsions picosecondes et femtosecondes. L'équation dans le cas du modèle à une température prend alors la forme :

$$C_s(T_s) \frac{\partial T_s}{\partial t} = -\nabla Q_s + G - P_{Pertes} \quad (1.21)$$

$$G = \frac{3K_{abs}(R, \lambda) I_0 f(t)}{4R} \quad (1.22)$$



où  $K_{abs}$  est le coefficient d'absorption,  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser et  $R$  est le rayon de la NP en supposant celle-ci sphérique. Plusieurs types de pertes doivent être pris en considération : diffusion thermique vers le milieu ambiant ( $P_{milieu}$ ) [36], pertes radiatives ( $P_{rad}$ ) [75], pertes par évaporation / fragmentation ( $P_{évap}$ ) [36,75] et la chaleur latente des changements de phase.

$$P_{milieu} = \frac{\mu_{\infty} T_s}{(s+1)R^2} \left[ \left( \frac{T_s}{T_{\infty}} \right)^{s+1} - 1 \right] \quad (1.23)$$

$$P_{rad} = \frac{6}{R} \left[ 24.88 \left( \frac{2\pi k_B^5}{c^4 h_p^4} \right) \right] (T_s^5 - T_{\infty}^5) \quad (1.24)$$

$$P_{évap} = \frac{3L_{évap}\rho_s}{R} \frac{\partial R}{\partial t} \quad (1.25)$$

où  $\mu_{\infty}$ ,  $T_{\infty}$  et  $s$  sont la conductivité thermique, la température et une constante dépendant des propriétés thermiques du milieu ambiant,  $c$  la vitesse de la lumière,  $h_p$  la constante de Plank,  $L_{évap}$  la chaleur d'évaporation et  $\rho_s$  la densité de la NP. Selon Teghil et al [75], il est possible de négliger les pertes radiatives car elles sont moins importantes que celles par évaporation. Ces dernières peuvent finalement être négligées lorsque la température n'atteint pas le point de fusion des NPs [36].

Étant donné que le mécanisme de diffusion thermique entre la NP et le milieu ambiant est lent par rapport aux impulsions ultras brèves, l'effet du milieu ambiant affecte peu la température maximale atteinte lors des impulsions picosecondes contrairement aux impulsions nanosecondes. Selon Hodak et al [78], il faut environ 20 fois plus d'énergie pour chauffer des NPs à 1000 K avec des impulsions de 5 ns versus 30 ps à cause de la diffusion vers le milieu ambiant. Ce modèle devrait cependant être bonifié en considérant que la température n'est pas fixe mais qu'un gradient est présent autour de la NP.



## 1.4 Comparaison des techniques de synthèse chimiques et celles par procédés lasers.

La synthèse en milieu liquide peut s'effectuer à partir de deux grandes familles de techniques de synthèse : par voies chimiques ou par procédés lasers. Les deux techniques possèdent différents avantages et inconvénients dont les principaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1.1: Forces et faiblesses des techniques de synthèse chimiques et de celles par procédés lasers. Les signes (+) et (-) indiquent respectivement que la technique est avantagée ou non.

Points de comparaison	Chimiques	Procédés lasers
Chimie et agent réducteur	(-) Utilisation d'agents nocifs et de puissants agents réducteurs. Toxique pour l'homme et l'environnement.	(+) Procédé « vert ». Requier uniquement un milieu liquide et une cible ayant la stœchiométrie désirée.
Contamination	(-) Les sous produits peuvent se trouver dans la NP ou à sa surface.	(+) Bonne pureté. Moins de produits utilisés et surface propre.
Contrôle de la taille	(-) Excellent contrôle mais en présence de surfactants.	(+) Déterminé à partir des conditions expérimentales (fluence, temps d'impulsion, etc). Meilleur contrôle en absence de surfactants.
Formation d'alliages	Réactions complexes à l'équilibre thermodynamique.	Cible avec une stœchiométrie spécifique. Mélange par fragmentation. Procédés hors équilibre thermodynamique.
Étude comparative (différents matériaux)	(-) Nécessite des techniques de synthèse différentes pour chaque matériau.	(+) Le même procédé peut être utilisé tout en conservant les mêmes dimensions.
Efficacité du procédé	(+) Production de grands volumes et la technique est bien connue.	(-) Production de faibles volumes et la technique est moins connue.

Ces forces et faiblesses nous montrent que les techniques de synthèse par procédés lasers se trouvent avantagées du point de vue de la recherche expérimentale car elles nous donnent une plus grande versatilité dans le contrôle des dimensions ainsi que dans le choix des matériaux. De plus, les procédés hors-équilibres ouvrent la voie à la formation de nouvelles structures, comme nous le verrons au chapitre 6. Les procédés lasers répondent aussi aux objectifs que nous nous sommes fixés dans le cadre de cette thèse, soit de :

- Pouvoir synthétiser différents matériaux à partir du même procédé de fabrication.



- Effectuer la synthèse en absence de surfactant afin de garder les NPs les plus propres et faciliter leurs futurs bioconjugaisons et fonctionnalisations.
- Minimiser le nombre de produits utilisé afin d'augmenter la pureté des particules.
- Effectuer la synthèse de NPs de 10 nm de diamètre tout en limitant la dispersion de taille.



## CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES ET OPTIQUES DES NANOPARTICULES

Lorsque les dimensions des particules deviennent petites, plusieurs propriétés physiques changent car la taille du système devient alors égale ou plus petite que les dimensions critiques des phénomènes tels que le libre parcours moyen électronique. Ceci a comme effet d'altérer le comportement macroscopique attendu. Dans ce chapitre, nous verrons certains des phénomènes qui se produisent sur les propriétés structurelles et optiques des nanoparticules afin de pouvoir comprendre adéquatement leur état et pouvoir les caractériser correctement. De plus, la surface est généralement considérée comme un défaut par le fait qu'elle modifie à elle seule les propriétés de par le degré inférieur de coordination des atomes. Le ratio surface sur volume sera donc très important car pour les nanoparticules, une fraction non négligeable de leurs atomes sera sur leur surface comme le montre la figure 2.1 (nombre d'atomes de surface divisé par celui de volume  $\approx 1/2R$ ) [79]. La première section discutera des modifications aux propriétés structurelles des NPs qui seront utilisées afin d'obtenir de l'information sur les structures cristallines des matériaux. La seconde section présente un exemple de propriétés physiques des matériaux qui évoluent lorsque la dimension des NPs diminue et qui peuvent influencer les mécanismes d'ablation et de fragmentation discutés au chapitre précédent. Finalement, la troisième section discute des propriétés optiques des NPs qui serviront à comprendre la structure des NPs hétérogènes de Co et d'Au présentée au chapitre 6.

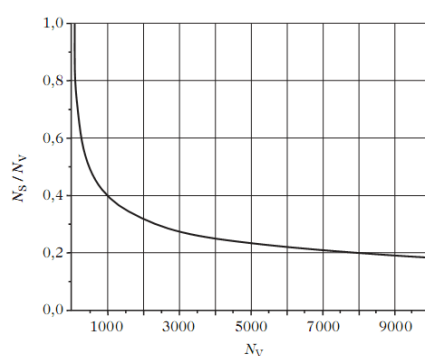


Figure 2-1: Estimation de la proportion d'atomes se situant sur la surface d'une NP en effectuant le ratio d'atomes sur la surface  $N_s$  sur ceux du volume  $N_v$  pour une particule sphérique de métaux de transition [79].



## 2.1 Propriétés structurelles

Les propriétés physiques de la matière sont en partie définies par l'organisation des atomes en une structure cristalline. Le carbone peut, par exemple, avoir une structure amorphe, de graphite ou de diamant qui auront chacune des propriétés optiques et électriques différentes. Lorsque les dimensions des NPs deviennent petites, plusieurs facteurs influenceront la structure cristalline finale : relaxation / réorganisation de la surface, tensions de surface, etc. Il est donc important de pouvoir caractériser et identifier ces phénomènes.

### 2.1.1 Formule de Scherrer

Les NPs sont généralement si petites que leur interaction avec un faisceau de rayons-X (généralement utilisé pour identifier la structure cristalline par diffraction) se fait différemment qu'avec une cible solide. Bien que ce phénomène ne modifie pas la structure cristalline des NPs, le nombre de plans atomiques pouvant interagir avec le faisceau est petit et la précision des franges de diffraction récoltées sera donc moins bonne. Ceci résultera en un élargissement des pics de diffraction qui sera d'autant plus important que les tailles seront réduites. En théorie, il est possible d'utiliser ce phénomène pour mesurer la taille des cristallites monodisperses inférieures à 100 nm par la formule de Scherrer [80] :

$$taille = \frac{K_{forme} \lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

où  $K_{forme}$  est un facteur de forme (fonction de la forme du cristallite, typiquement d'environ de 0.89),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons-X,  $\beta_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en radians et  $\theta$  l'angle de Bragg (position du pic de diffraction). En pratique, l'équation précédente permet de déterminer une limite inférieure sur la taille des particules car d'autres facteurs peuvent contribuer à élargir le pic, tels que l'inhomogénéité des contraintes dans le matériau ou la résolution de l'appareil de diffraction. Finalement, l'équation 2.1 donne une taille pondérée et la justesse de cette mesure est d'autant plus faible que la distribution de taille est large.



### 2.1.2 Modèle de Huang

Plus le ratio surface sur volume est grand et plus la courbure de la surface sera grande. À cause des tensions de surface, ceci aura comme effet de générer une pression qui forcera la NP à se comprimer et donc à minimiser sa surface [79,81]. En considérant un cas purement hydrostatique sur une sphère, Huang et al définissent le changement de pression par l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \gamma_s \frac{\partial A}{\partial V} = \frac{2\gamma_s}{R} \quad (2.2)$$

où  $\Delta P$  est le changement de pression,  $A$  est l'aire,  $V$  est le volume et  $\gamma_s$  est l'énergie spécifique de surface. En considérant la compressibilité  $\chi_P$  du matériau composant la NP, il est donc possible d'obtenir la dépendance du paramètre de maille  $a$  en fonction du rayon par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{-2}{3} \chi_P \frac{\gamma_s}{R} \quad (2.3)$$

Huang et al [81] ont déterminé que ce modèle était valide pour des particules supérieures à 1nm de diamètre et que cette contraction diminuait lorsque la déviation par rapport à la géométrie sphérique augmentait. Finalement, il est important de mentionner que cet effet devient négligeable lorsque le rayon est supérieur à 5 nm.

### 2.1.3 Structure / géométrie des NPs

Le petit nombre d'atomes dans les NPs fait en sorte que les propriétés des surfaces pourront influencer l'organisation atomique et/ou la géométrie des particules. Chaque plan atomique a ainsi une compacité et un degré de coordination qui lui est propre et donc une énergie de surface différente. Lorsque la croissance s'effectue lentement et à basse température, la NP cherchera à minimiser son énergie de surface et la géométrie finale sera déterminée par le polyèdre de Wulff [82] par la règle suivante :

$$\frac{\gamma_{hkl} S_{hkl}}{R_{hkl}} = \text{constante} \quad (2.4)$$

où  $hkl$  sont les indices de Miller du plan atomique,  $S_{hkl}$  sa surface et  $R_{hkl}$  sa distance par rapport au centre de la NP. Dans un cas anisotrope, l'équation 2.4 prédit une sphère au lieu d'une structure



facettée. Ceci est notamment le cas à haute température car la NP se trouve dans un état amorphe et que la tension de surface est alors constante sur toutes les directions.

Dans les petits agrégats (inférieurs à 10 nm selon la nature du matériau et des propriétés étudiées), les approches classiques ne sont parfois plus suffisantes pour expliquer le comportement observé et il faut parfois avoir recours aux effets quantiques. Ceci est notamment le cas pour les petites NPs métalliques où la structure électronique peut affecter leur géométrie [82,83]. Il convient alors mieux de décrire le système comme un gaz d'électrons quantique en interaction avec une distribution ionique chargée positivement. Ceci a été observé entre autres par Baguenard et al [83] dans de petits agrégats ayant atteint leur point de fusion. Ces agrégats possédaient alors une structure cristalline qui semble désordonnée comme un liquide mais dont l'organisation est entièrement régie par la structure électronique de manière à tenter de remplir des couches électroniques complètes plutôt que de favoriser des plans atomiques complets comme dans le cas du polyèdre de Wulff.

## 2.2 Propriétés physiques

D'autres propriétés physiques seront aussi affectées par les propriétés de surface des NPs. La température de fusion [82] en est un bon exemple car elle résulte de l'équilibre des potentiels chimiques de la phase solide et liquide qui sont eux-mêmes fonction de la pression. Or, comme nous l'avons mentionné, la courbure de la surface génère une augmentation de la pression sur l'agrégat qui incitera ce dernier à évoluer d'une structure solide à une structure liquide pour une température de fusion inférieure de celle du solide massif. Ainsi, en combinant l'équation 2.2 à un développement du premier ordre du potentiel chimique autour des valeurs macroscopiques, nous obtenons une équation reliant la température de fusion  $T_f$  au rayon de la NP par :

$$T_f = T_{macroscopique} \left[ 1 - \frac{1}{R_s} \frac{2}{L\rho_s} \left( \gamma_s - \gamma_l \left[ \frac{\rho_s}{\rho_l} \right]^{2/3} \right) \right] \quad (2.5)$$

où  $L$  est la chaleur latente, les indices  $s$  et  $l$  représentent respectivement la phase solide et liquide et  $\rho$  est la densité. Buffat et Borel [84] ont comparé ce modèle développé jusqu'au second ordre et ils ont été en mesure de reproduire les résultats expérimentaux pour l'or. Le point de fusion des NPs décroît donc rapidement lorsque leur taille devient inférieure à 5 nm.



Le potentiel d'ionisation est aussi affecté par la courbure de la NP mais pour une raison différente de la tension de surface. De manière classique, le potentiel d'ionisation est associé au travail de sortie pour prendre un électron du solide et l'amener à l'infini. Sa principale composante au-delà de quelques angströms est la force image produite en considérant le solide comme un conducteur infini. Cette approximation n'est donc plus valide pour les NPs dont la géométrie sphérique ne peut être considérée comme un plan infini. En effectuant un développement au premier ordre en considérant la géométrie sphérique, Wood [85] put décrire avec une précision inférieure à 2% le potentiel d'ionisation  $PI$  de l'argent par l'équation :

$$PI(R) = \Phi + \frac{3e^2}{32\pi\epsilon_0 R} \quad (2.6)$$

où  $\Phi$  est le potentiel d'ionisation macroscopique,  $e$  est la charge de l'électron et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide. Ainsi, plus le rayon décroît et plus il est difficile de retirer un électron car la charge est moins écrantée.

Ces paramètres sont importants lorsque pris en considération avec les mécanismes du procédé de fragmentation. Les petites NPs, de par la diminution de leur température de fusion, auront donc plus de facilité à s'évaporer et l'augmentation de leur potentiel d'ionisation fera en sorte de retarder leur fragmentation par explosion de Coulomb.

## 2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux peuvent aussi nous renseigner sur leurs dimensions car les NPs sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible. Elles interagiront alors de manière différente que le ferait un solide massif d'autant plus que leurs dimensions peuvent être inférieures à la limite de pénétration optique.

### 2.3.1 Théorie de Mie sur les matériaux purs

L'interaction entre une onde plane et une particule a été modélisée pour la première fois par Mie [86] en effectuant un calcul complexe que nous ne reproduirons pas ici. Globalement, le traitement revient à faire interagir l'onde électromagnétique décomposée en une somme d'ondes sphériques avec la nanoparticule afin de pouvoir décrire correctement les équations de continuité du champ au niveau de l'interface. En connaissant la taille de la NP et son indice de réfraction (en



considérant le milieu homogène), il est possible de calculer la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$  par :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \operatorname{Re}(a_j + b_j) \quad (2.7)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) (|a_j|^2 + |b_j|^2) \quad (2.8)$$

avec :

$$a_j = \frac{\psi'_j(mx)\psi_j(x) - m\psi_j(mx)\psi'_j(x)}{\psi'_j(mx)\zeta_j(x) - m\psi_j(mx)\zeta'_j(x)} \quad (2.9)$$

$$b_j = \frac{m\psi'_j(mx)\psi_j(x) - \psi_j(mx)\psi'_j(x)}{m\psi'_j(mx)\zeta_j(x) - \psi_j(mx)\zeta'_j(x)} \quad (2.10)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{et} \quad x = \frac{2\pi R}{\lambda} \quad (2.11)$$

$$\psi_j(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{j+1/2}(x) \quad \text{et} \quad \zeta_j(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} [J_{j+1/2}(x) + iY_{j+1/2}(x)] \quad (2.12)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $m$  est le ratio d'indice de réfraction complexe entre la NP et le milieu,  $J$  et  $Y$  sont respectivement les fonctions de Bessel de premier et second ordre. Il est possible d'obtenir la valeur de la section efficace d'absorption en effectuant la différence entre les résultats obtenus pour les équations 2.7 et 2.8. Ces équations reproduisent bien le comportement expérimental observé et elles nous permettent d'évaluer la quantité d'énergie qu'une NP absorbera sous l'effet d'un faisceau laser. La figure 2.2 montre le résultat calculé du spectre d'absorption pour une NP d'or pour diverses tailles.



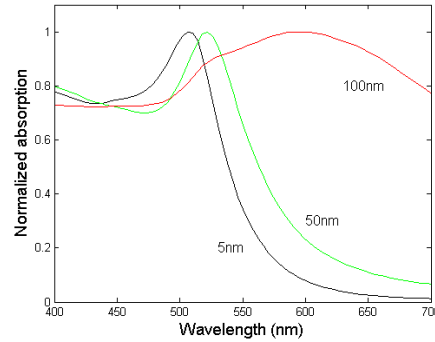


Figure 2-2: Spectre d'absorption d'une NP d'or selon la taille tel que calculé par les équations de la théorie de Mie.

Il est important de noter que pour les petites NPs, le mécanisme d'absorption dominant est l'absorption dipolaire [87]. La figure 2.2 montre aussi la présence d'un pic d'absorption (autour de 520 nm pour les petites NPs) qui est appelé absorption plasmonique. Il s'agit en fait d'une oscillation collective des électrons par rapport aux noyaux atomiques telle qu'illustrée sur la figure 2.3. La position de cette fréquence est fonction de la nature de chaque matériau et peut servir à les identifier ainsi qu'à obtenir une estimation de leur taille.

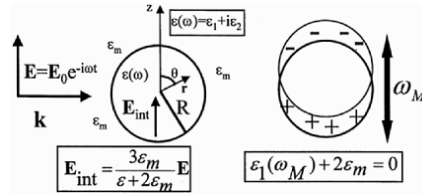


Figure 2-3: Excitation plasmonique dans une NP sphérique [82] correspondant à une oscillation collective des électrons autour des noyaux atomiques.

Lorsque les dimensions des NPs augmentent, la position du maximum se déplacera vers le rouge. La position du pic d'absorption plasmonique est aussi importante lorsqu'il est question d'alliages car le pic se trouvera alors entre ceux des matériaux purs. Plusieurs auteurs ont noté une dépendance quasi linéaire du maximum avec la composition de l'alliage formé tant pour Ag/Cu [88] que pour Au/Ag [77,89,90].

### 2.3.2 Propriétés optiques des structures cœur-couronnes

Le traitement des structures hétérogènes est ardu car il faut prendre en considération des conditions frontières à chaque interface. Aden et Kerker [91] ont cependant résolu le problème



dans le cas des structures cœur-couronnes. Bien que les équations soient complexes, plusieurs auteurs ont tiré des tendances à partir de résultats expérimentaux qui validaient le modèle. Lorsque le cœur est d'or et que la couronne est faite d'argent [89] ou de silice [92], la présence de la couronne a comme effet d'induire un petit décalage vers le bleu sur le pic correspondant au cœur mais qui est beaucoup plus faible que dans le cas d'un alliage. En revanche, lorsque l'or se retrouve sur la surface d'un cœur en silice [92], en fer [71,93] ou en AuS [94], la position de son pic d'absorption se trouve alors fortement altérée. Plus la couronne a une petite épaisseur et plus le pic plasmonique sera déplacé vers le rouge par rapport à celui d'une NP d'or. Ce déplacement sera accompagné par un élargissement du pic causé par le confinement des électrons car l'épaisseur de la couronne sera plus faible que leur libre parcours moyen [94].



## CHAPITRE 3 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES NANOPARTICULES

Dans ce chapitre, nous recenserons dans un premier temps les principales propriétés de la matière afin de comprendre comment les matériaux massifs réagissent aux champs magnétiques. Nous verrons par la suite comment la réduction de la dimensionnalité des systèmes peut affecter les propriétés attendues des NPs ainsi que leur dépendance en fonction de la taille. Nous terminerons ensuite par un recensement des aimantations pour des NPs de cobalt que nous trouvons dans la littérature à titre comparatif.

### 3.1 Propriété des solides massifs

Les propriétés magnétiques des solides dits massifs, i.e. dont les dimensions sont macroscopiques, sont bien connues et expliquées contrairement aux dimensions nanométriques. Tous les matériaux ont cependant une réponse face aux champs magnétiques appliqués mais l'amplitude de celle-ci dépendra de la nature de leur comportement. Leurs principales caractéristiques seront présentées dans cette section.

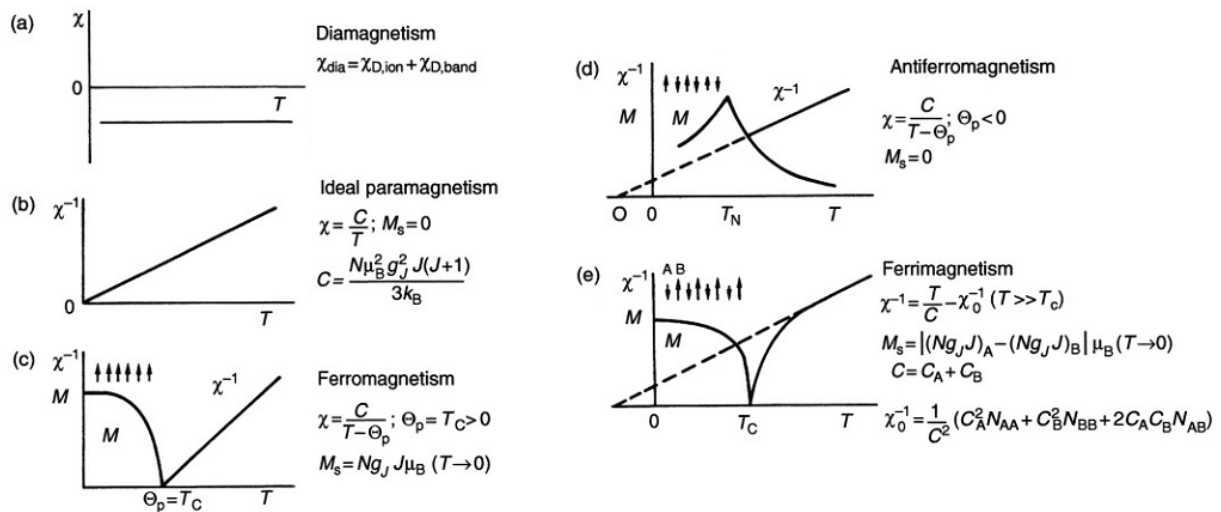


Figure 3-1: Réponses magnétiques en fonction de la température pour différentes catégories de matériaux selon Buschow et de Boer [95].

Deux approches tentent d'expliquer les propriétés magnétiques des matériaux. Dans les modèles locaux, les moments magnétiques sont présumés établis sur les atomes et représentent généralement bien le comportement des atomes isolés et des isolants. En revanche, les modèles itinérants ne considèrent pas que les électrons soient localisés sur les atomes mais décrivent les



propriétés à partir d'un modèle de structure de bandes rigides (la population électronique et les niveaux d'énergie dans les matériaux conducteurs sont influencés par l'organisation cristalline des atomes).



Figure 3-2: Organisation des moments atomiques selon le type de comportement magnétique.

### 3.1.1 Paramagnétisme & Diamagnétisme d'ions isolés

Les matériaux paramagnétiques et diamagnétiques réagissent linéairement avec le champ magnétique appliqué afin de générer respectivement une réponse alignée ou opposée au champ. Dans tous les cas, leurs propriétés ne sont pas fonction de la géométrie ni des contraintes car leur réponse est entièrement due aux électrons qui ont un moment magnétique de par leur mouvement : orbital ou de spin. Un atome ou un ion, généralement constitué de plusieurs électrons, possède un moment magnétique net à moins que la contribution orbitale et celle de spin des électrons s'annulent. Dans ce dernier cas, la réponse à un champ magnétique appliqué sera certainement diamagnétique, autrement elle sera probablement paramagnétique (la réponse diamagnétique est toujours présente, mais habituellement dominée par la réponse paramagnétique) [96]. Dans les deux cas, le moment magnétique s'écrit :

$$M = \chi H \quad (3.1)$$

où  $M$  est l'aimantation,  $\chi$  est la susceptibilité magnétique et  $H$  est le champ magnétique appliqué.

Pour les matériaux diamagnétiques, la réponse antiparallèle au champ ( $\chi < 0$ ) résulte de la modification que le champ induit sur le mouvement des électrons sur leur orbite et n'est donc pas dépendante de la température (comme le montre la figure 3.1a).

En revanche, le moment des matériaux paramagnétiques cherchera à s'aligner avec le champ externe alors que l'agitation thermique cherchera à désorganiser le système de manière à obtenir un moment global nul (figure 3.2). Considérant que l'énergie potentielle magnétique ( $E_p$ ) prend la forme :



$$E_p = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = \mu \mu_0 H \cos \theta \quad (3.2)$$

où  $\mu$  est le moment magnétique total et  $\theta$  l'angle que ce dernier effectue avec le champ  $H$ , et que l'orientation des moments suit une statistique de Boltzmann, nous pouvons calculer l'aimantation en effectuant la somme des contributions dans la direction du champ [96] :

$$M = \frac{n \sum \mu \exp\left(\frac{\mu \mu_0 H}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(\frac{\mu \mu_0 H}{k_B T}\right)} \quad (3.3)$$

où  $n$  est le nombre de moments magnétiques. Dans un système « quantique », il faut traiter les moments comme ayant des orientations fixes selon le nombre quantique  $J$  représentant la somme des nombres quantiques orbital et de spin. Le moment magnétique dans la direction du champ prend alors comme valeur (états discrets) :

$$\mu = g M_J \mu_B \quad (3.4)$$

où  $g$  est le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $M_J$  peut prendre les valeurs discrètes de  $-J$  à  $+J$ . La résolution de l'équation 3.3 et 3.4 donne l'expression de l'aimantation traitée de manière quantique comme étant :

$$M = n \mu_H B_J \left( \frac{\mu_H \mu_0 H}{k_B T} \right) \quad (3.5)$$

$$\text{avec : } B_J \left( \frac{\mu_H \mu_0 H}{k_B T} \right) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} \left( \frac{g J \mu_B \mu_0 H}{k_B T} \right) \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{1}{2J} \left( \frac{g J \mu_B \mu_0 H}{k_B T} \right) \right) \quad (3.6)$$

où  $B_J$  est la fonction de Brillouin et  $\mu_H$  est le moment magnétique d'un atome. Ce résultat permet aussi d'obtenir l'expression « classique » lorsque  $J$  tend vers l'infini, soit que le moment magnétique peut s'orienter librement dans l'espace suivant :

$$M = n \mu \left[ \coth \left( \frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu \mu_0 H} \right] = n \mu L \left( \frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right) \quad (3.7)$$

où  $L$  est la fonction de Langevin telle que définie entre les crochets de l'équation 3.7. Pour des champs de faible amplitude, l'aimantation peut être approximée par :



$$M = \frac{n[g^2 J(J+1)\mu_B^2]\mu_0}{3k_B T} H = \frac{n\mu_{eff}^2 \mu_0}{3k_B T} H = \chi H = \frac{C}{T} H \quad (3.8)$$

où  $C$  est la constante de Curie. Donc, plus la température sera élevée et plus il sera difficile d'aligner les moments dans la direction du champ appliqué (comme le montre la figure 3.1b).

### 3.1.2 Ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique a, comme le paramagnétique, un moment magnétique net qui provient de ses électrons mais il possède aussi une interaction d'échange entre ses électrons qui donne lieu à un champ moléculaire effectif interne  $H_m$  qui agit en plus du champ appliqué [15,96]. Le matériau peut alors avoir une aimantation non nulle lorsque qu'aucun champ externe n'est appliqué et son champ total s'écrit :

$$H_{eff} = H_e + H_m = H_e + \gamma M \quad (3.9)$$

où  $\gamma$  est le coefficient du champ moléculaire,  $H_e$  est le champ externe et  $H_{eff}$  est le champ effectif. Il prend son origine dans le principe d'exclusion de Pauli qui force les spins à être dans des états antiparallèles si les électrons ont la même énergie. De même, deux électrons qui ont le même spin auront tendance à rester éloignés. Ceci donne lieu à une interaction qui dépend de l'orientation relative des spins des électrons. Lorsque l'énergie d'échange se trouve minimisée quand les spins sont alignés, le matériau aura un comportement de type ferromagnétique (figure 3.2). L'aimantation à une température donnée peut être calculée à partir de l'équation de Brillouin (équations 3.5 et 3.6) que nous écrivons de manière simplifiée par :

$$\frac{M}{M_0} = \left[ \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \gamma_H\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} \gamma_H\right) \right] \quad (3.10)$$

$$\gamma_H = \frac{\mu H}{k_B T} = \frac{\mu}{k_B T} H_{eff} \quad (3.11)$$

En absence de champ externe, nous pouvons écrire que :

$$\gamma_H = \frac{\mu \gamma M}{k_B T} \quad \rightarrow \quad \frac{M}{M_0} = \frac{k_B T}{\mu \gamma M_0} \gamma_H \quad (3.12)$$



Les équations 3.10 et 3.12 sont toutes deux fonction du paramètre  $\gamma_H$  et peuvent donc être évaluées graphiquement ou numériquement. L'aimantation à saturation décroît progressivement avec la température comme le montre la figure 3.1c jusqu'à une température appelée température de Curie  $\theta_C$ . Au-delà de cette température critique, les équations 3.10 et 3.12 ne se croisent que pour une valeur de  $\gamma_H = 0$  et l'aimantation spontanée devient nulle. Le matériau ferromagnétique se comportera alors comme un matériau paramagnétique et cette température peut être calculée en modifiant l'équation 3.8 pour inclure le champ moléculaire :

$$\frac{M}{(H_e + \gamma M)} = \frac{C}{T} \quad \rightarrow \quad \chi = \frac{M}{H_e} = \frac{C}{T - C\gamma} = \frac{C}{T - \theta_C} \quad (3.13)$$

### 3.1.3 Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme

Contrairement au ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme se produit lorsque l'énergie d'échange est minimisée par une organisation antiparallèle des spins (figure 3.2). Le traitement effectué est identique à celui du matériau ferromagnétique sauf qu'il faut prendre en considération les orientations respectives des deux sous-réseaux et que l'aimantation totale est la somme de ces deux contributions. Le détail du traitement simplifié de champ moyen basé sur une interaction entre les premiers voisins peut être trouvé dans le livre de Cullity [96]. Dans le cas d'une interaction qui se limite aux premiers voisins, nous aurons :

$$\frac{M_A}{M_{0A}} = B\left(J, \frac{\mu_H H}{k_B T}\right) \quad \text{où} \quad H_{mA} = -\gamma M_B \quad (3.14)$$

avec deux équations semblables pour le sous-réseau  $B$ , où les indices  $A$  et  $B$  représentent chacun des deux sous-réseaux antiparallèles. De manière générale, l'aimantation mesurée sera plus faible que celle d'un matériau ferromagnétique et elle sera égale à zéro en absence de champ externe dans le cas où les deux sous-réseaux sont identiques. Tout comme pour les ferromagnétiques, le matériau se comportera comme un paramagnétique au-delà d'une température critique appelée température de Néel ( $T_N$ ), suivant :

$$\chi = \frac{M}{H_e} = \frac{2C}{T + \theta_N} \quad (3.15)$$

où  $\theta_N$  est une constante caractérisant le comportement de l'état paramagnétique (à ne pas confondre avec la température de Néel). Les matériaux ferrimagnétiques sont quant à eux des



matériaux antiferromagnétiques dont les sous-réseaux ont des moments magnétiques d'amplitudes différentes mais leur traitement mathématique reste identique.

### 3.1.4 Théorie des bandes, métaux cristallins et courbe de Slater-Pauling

Le comportement magnétique des métaux dépend de leur degré de mélange. Dans le cas d'une structure ayant deux phases (soit cristalline ou dont les atomes sont de nature différente) indépendantes ou lorsque les grains sont relativement gros, l'aimantation à saturation est alors approximée comme étant la somme pondérée de l'aimantation de chacune des phases alors que leurs températures de Curie respectives demeureront inchangées [96]. La réponse magnétique du système peut donc être prédite à partir de la fraction relative de chaque matériau en les considérant indépendants.

En revanche, lorsque les matériaux se mélangent pour ne former qu'une seule phase, il devient difficile de prévoir leurs propriétés magnétiques telles que l'aimantation, la température de Curie et leur anisotropie car celles-ci dépendent étroitement de la structure de bande résultant de leur union (fonction de la structure cristalline). Néanmoins, en considérant le modèle du magnétisme itinérant (soit un modèle de bandes rigides), il a été observé que l'aimantation des métaux de transition varie de façon régulière en fonction du nombre d'électrons de type  $d$  qui est connu sous le nom de courbe de Slater-Pauling (figure 3.3) [15,95,96] et de la structure cristalline (cubique centrée, cubique à face centrée ou hexagonale compacte) qui altère la structure de bandes.

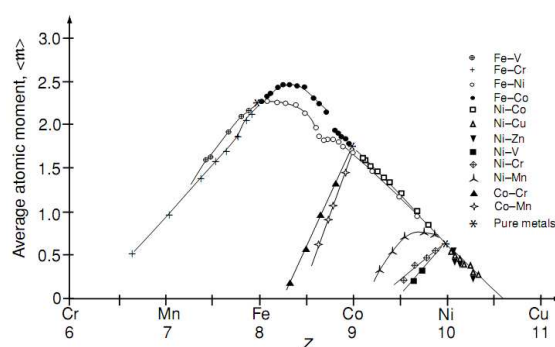


Figure 3-3: Courbe de Slater-Pauling illustrant l'aimantation à saturation en magnéton de Bohr à 0 K en fonction du nombre d'électrons de valence ( $3d+4s$ ) [95].

Il est possible d'expliquer ce comportement en considérant que la structure de bandes n'est pas affectée par la stœchiométrie de l'alliage mais uniquement par la position du niveau de Fermi qui



représente la position du plus haut niveau d'énergie occupé par un électron à 0 K; on parle alors d'un modèle de bandes rigides. Bien que cette affirmation ne soit pas rigoureusement vraie, l'aimantation qui ne dépend que de la population de spins up et down est bien approximée par ce modèle [15]. Ainsi, le Co et le FeNi qui ont un nombre d'électrons  $d$  équivalent se retrouvent avec une aimantation similaire. En revanche, l'anisotropie et la température de Curie sont fonction de la forme et de la densité de la structure de bandes et ne peuvent donc pas être déterminées à partir de ce modèle.

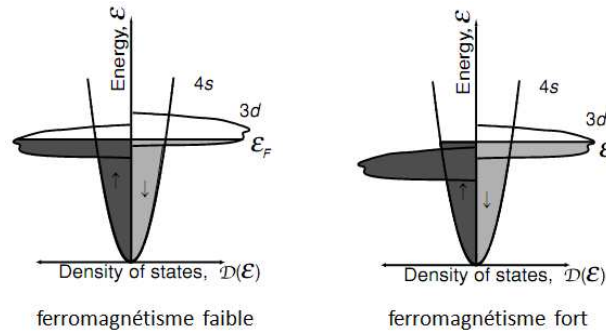


Figure 3-4: Schéma de la densité d'états pour deux positions du niveau de Fermi [97].

Lorsque les atomes sont approchés pour former un solide, les niveaux d'énergie atomique  $3d$  et  $4s$  s'élargissent pour former une structure de bandes schématisée sur la figure 3.4. On remarque aussi que la densité d'état de la bande  $d$  est plus importante que la  $s$  autour du niveau de Fermi et sa population électronique sera donc altérée par l'ajout d'électrons comparativement à la bande  $s$  qui restera presque inchangée. De plus, la position relative des niveaux d'énergie pour les spins up et down est différente à cause de l'énergie d'échange dont nous avons préalablement discutée. Ces deux éléments font en sorte que l'aimantation des métaux de transition provient de la bande  $d$  car elle permettra une différence importante entre le nombre de spins up et down [15].

$$\mu = (n_d^{\uparrow} - n_d^{\downarrow})\mu_B \quad (3.16)$$

où  $n_d$  représente la population des électrons selon la direction de leur spin. On peut alors considérer deux types de matériaux soit les ferromagnétiques faibles et les forts selon la position du niveau de Fermi par rapport au sommet de la bande  $d$  des spins up. Pour le ferromagnétisme fort, l'ajout d'électrons ne se fait que dans la bande des spins down et l'équation 3.16 peut alors être simplifiée en :



$$\mu = (10 - n_d)\mu_B \quad (3.17)$$

L'aimantation suit alors une pente de  $-1 \mu_B/\text{électron}$  ce qui correspond bien avec les résultats expérimentaux comme le montre la figure 3.3. La valeur de  $n_d$  n'est cependant pas égale au nombre d'électrons de valence car 0.6 se retrouveront dans la bande  $s$  [15,95] et que nous pouvons observer par le passage par zéro de l'aimantation spontanée pour un alliage de  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}$ .

### 3.1.5 Aimantation des matériaux amorphes

Les matériaux amorphes ont aussi un comportement dont la forme est similaire à celle de Slater-Pauling car les interactions chimiques entre les atomes entraînent une organisation atomique à courte portée [15]. Ils peuvent être formés par l'introduction d'une petite fraction d'élément non magnétique tel que le bore, le phosphore ou le silicium afin de déstabiliser l'organisation cristalline ou par un procédé de solidification très rapide (plus élevée que  $10^4 \text{ K/s}$  [98] ou  $10^5 \text{ K/s}$  [15]). Cependant, leur aimantation est inférieure à celle des matériaux cristallins comme le montre la figure 3.5. Un comportement de type ferromagnétique fort est observé mais dont l'aimantation est réduite de  $0.6 \mu_B$ . La transition par zéro de l'aimantation s'effectue alors dans le voisinage du nickel selon le degré d'amorphisation du matériau. Selon Buschow [99], la réduction du moment magnétique des atomes de transition  $3d$  peuvent provenir de plusieurs phénomènes tels que :

- Transfert de charge entre un élément non magnétique et le métal  $3d$  modifiant le taux d'occupation des populations de spins up et down.
- Modification de l'hybridation altérant la structure de bande et pouvant réduire la séparation au niveau de l'énergie d'échange entre les spins up et down.
- Modification de l'organisation atomique / cristalline.



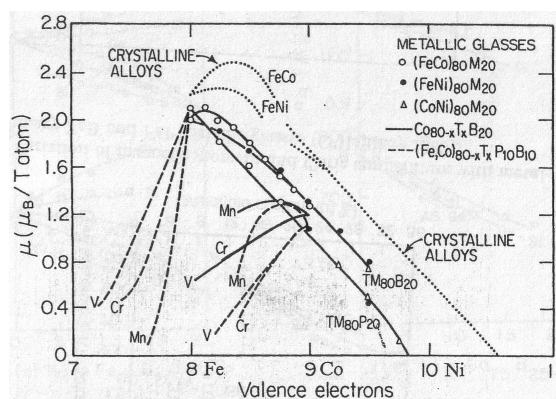


Figure 3-5: Courbe de Slater-Pauling illustrant l'aimantation à saturation pour des solides rendus amorphes par du bore ou du phosphore [15].

## 3.2 Propriété magnétiques des nanoparticules

Lorsque les dimensions d'un matériau deviennent très petites, ses propriétés magnétiques seront altérées car ses dimensions deviendront égales ou inférieures à certaines dimensions critiques. Les plus importantes seront présentées dans cette section et ainsi que les énergies et les dimensions caractéristiques qui leur sont propre.

### 3.2.1 Lois d'échelles : rayon, domaine et superparamagnétisme

En considérant d'abord que les propriétés des matériaux sont identiques à celles du solide massif, il est possible de distinguer différents types de comportement magnétique [96,97,100] dans les nanoparticules en fonction de leur rayon comme le montre la figure 3.6.

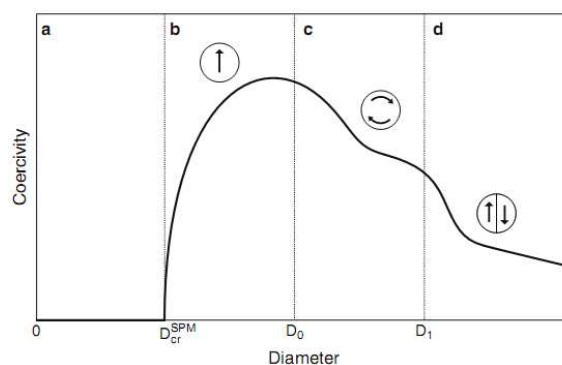


Figure 3-6: Coercivité et domaines en fonction du diamètre des particules montrant 4 régimes : a) superparamagnétique, b) ferromagnétique monodomaine, c) état de vortex, d) multidomaines [100].



Les très grandes particules seront multidomaines comme pour le solide massif et deviendront monodomaines lorsque le diamètre deviendra faible et que l'énergie ne sera pas suffisante pour générer une paroi de domaine dans la NP. Les matériaux dont la dureté (champ d'anisotropie sur aimantation à saturation) est faible pourront transiger par un état intermédiaire de vortex dans lequel les spins s'aligneront circulairement autour d'un axe fixe afin de minimiser le champ. Cet état ne sera pas observé dans les matériaux durs, car l'énergie d'anisotropie sera plus importante et forcera l'aimantation à rester orientée selon certains axes cristallins. Les valeurs critiques de transition de régimes ont été déterminées dans la littérature [100,101] pour des particules sphériques avec une anisotropie uniaxiale :

$$D_0 = 7.211 \sqrt{\frac{2A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (3.18)$$

$$D_1 = \frac{9.0594}{1 - 2.8075 \left( \frac{2K}{\mu_0 M_s^2} \right)} \sqrt{\frac{2A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (3.19)$$

$$D_2 = \frac{9\pi \sqrt{\frac{2K}{\mu_0 M_s^2} + 4\sigma}}{\sqrt{2}(3\sigma - 2)} \quad \text{avec} \quad \sigma = 0.785398 \quad (3.20)$$

où  $A_{ex}$  est la constante d'échange (J/m),  $K$  la constante d'anisotropie uniaxiale (J/m<sup>3</sup>),  $M_s$  l'aimantation à saturation (A/m),  $\mu_0$  la perméabilité magnétique et  $D_2$  le diamètre critique de passage de l'état monodomaine à multidomaine pour les matériaux durs.

En dessous du diamètre critique  $D_{cr}^{SPM}$ , la particule a un champ coercitif nul car son énergie d'anisotropie ( $K \cdot V$ ) est faible comparativement à l'énergie thermique [96,97,100]. Il y aura donc des transitions thermiquement activées qui chercheront à désaimanter le système. Celui-ci sera donc caractérisé par un temps de relaxation vers un état d'aimantation nul :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-KV}{k_B T}\right) \quad (3.21)$$

où  $V$  représente le volume de la particule et  $\tau_0$  l'inverse de la fréquence d'essai de renversement de l'aimantation (typiquement entre  $10^{-12}$  et  $10^{-9}$  secondes). Compte tenu de ces renversements, le champ coercitif est nul car l'aimantation ne conserve pas son orientation en absence d'un champ



externe ; on parle alors d'un matériau superparamagnétique. Le diamètre critique de transition à l'état superparamagnétique est généralement déterminé en utilisant  $\tau = 100$  s et  $\tau_0 = 10^{-9}$  s et est fonction de la température par :

$$D_{cr}^{SPM} = \left( \frac{6 k_B T 25}{\pi K} \right)^{1/3} \quad (3.22)$$

où pour un diamètre fixe, la température de blocage se définit comme :

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (3.23)$$

Le moment magnétique d'une nanoparticule peut alors changer librement d'orientation tout en conservant ses moments atomiques mutuellement alignés. Lorsque la NP est dans un état superparamagnétique, l'aimantation en fonction du champ appliqué suivra alors l'équation de Langevin en considérant non pas les moments atomiques mais le moment total ( $\mu_{Tot}$ ) de la particule qui peut s'orienter librement dans l'espace.

$$M = n\mu_{Tot} \left[ \coth \left( \frac{\mu_{Tot}\mu_0 H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_{Tot}\mu_0 H} \right] = n\mu_{Tot} L \left( \frac{\mu_{Tot}\mu_0 H}{k_B T} \right) \quad (3.23)$$

L'amplitude de l'aimantation sous un champ appliqué sera donc beaucoup plus élevée car c'est le moment total de la NP qui s'orientera et non pas chaque moment atomique. Pour une NP dans un état superparamagnétique au-delà de  $T_B$  [96] :

1. Les courbes d'aimantation en fonction de H/T se superposent.
2. Il n'y a pas d'hystérésis et le champ coercitif est nul.

Ceci est aussi valide pour un matériau paramagnétique mais le champ requis afin d'obtenir la saturation de l'aimantation est beaucoup plus grand. Une NP monodomaine, bien qu'elle conserve l'orientation de son moment magnétique, subira aussi l'influence de l'énergie thermique. Cette dernière contribuera à faire diminuer progressivement la barrière énergétique (causée par l'anisotropie cristalline pour une NP sphérique) faisant ainsi diminuer le champ requis afin de retourner l'aimantation lorsque le rayon de la NP diminue (figure 3.6b). Le champ coercitif suivra alors l'expression suivante [96] :



$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left[ 1 - \sqrt{\frac{25k_B T}{KV}} \right] \quad (3.25)$$

La réduction du nombre d'atomes peut aussi avoir une influence sur les matériaux antiferromagnétiques. En effet, dans les matériaux antiferromagnétiques non compensés, l'organisation par alternance des spins (figure 3.2) selon le plan atomique et la géométrie sphérique, dont le nombre d'atomes dans chaque plan est différent, peuvent faire en sorte que le nombre total de spins up soit différent de celui des spins down et qu'une aimantation soit observée en absence de champ externe.

### 3.2.2 Effets de surface

Le comportement magnétique observé des NPs diffère de celui prédit et décrit à la section précédente : une structure monodomaine lorsque les tailles sont petites et que l'aimantation est proportionnelle au volume de la particule. En effectuant ces approximations, nous négligeons de prendre en considération les effets de surface que l'on peut souvent considérer comme un grand défaut. Plus la NP est petite et plus importante sera la contribution des atomes à sa surface sur les propriétés observées. Les atomes de surface se comportent différemment car leur degré de coordination diminue et leur structure électronique se voit perturbée à cause de cette réduction de la symétrie locale comparativement à celle du solide massif. Cet effet est d'autant plus important lorsque la taille des NPs diminue car le ratio d'atomes de surface sur ceux de volume augmente rapidement. Compte tenu de la géométrie sphérique des NPs, les techniques expérimentales ne peuvent pas mesurer directement les propriétés des surfaces bien que nous puissions observer des modifications sur le comportement global des matériaux. Nous verrons dans un premier temps les modèles d'anisotropie de surface et leur influence sur les NPs. Puis, nous observerons leurs impacts sur le comportement magnétique de différents matériaux.

#### 3.2.2.1 Modèles d'anisotropie de surface et impact sur l'aimantation

Plusieurs modèles ont été développés afin de tenter d'expliquer les changements se produisant à l'échelle nanométrique. Pour ce faire, les matériaux sont considérés comme ayant les mêmes propriétés que celles du solide massif à deux exceptions. Tout d'abord, l'anisotropie magnétocristalline est considérée comme étant uniaxiale [102]. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement pour certains matériaux tels que la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [103], connu pour



avoir une anisotropie cubique, qui présente une anisotropie uniaxiale dans des NPs de 10 nm à une température de 3.5 K. La seconde modification sera de considérer que l'anisotropie de surface sera différente en amplitude et en orientation que celle des atomes du cœur de la NP de par le changement de leur degré de coordination. Sousa et al [104] ont validé cette hypothèse à l'aide de la spectroscopie de Mössbauer en montrant l'existence d'une nouvelle composante (sextet) dans des NPs de ferrite de nickel qui résulte d'une organisation des spins de surface dont l'orientation est différente de celle du cœur et l'anisotropie était d'un ordre de grandeur supérieur. Les différents modèles peuvent être comparés en observant leur courbe d'aimantation à 0K en résolvant numériquement l'équation de Landau-Lifshitz :

$$\frac{\partial \vec{S}_i}{\partial t} = -\vec{S}_i \times \vec{h}_i^{eff} - \alpha_p \vec{S}_i \times (\vec{S}_i \times \vec{h}_i^{eff}) \quad (3.26)$$

$$\text{où} \quad \vec{h}_i^{eff} = \frac{g\mu_B \vec{H}}{2K_C} + \frac{1}{2K_C} \sum_{j=1}^{z_i} J_{ij} \vec{S}_j + \frac{1}{2K_C} \frac{\partial H_{an}}{\partial \vec{S}_i} \quad (3.27)$$

où les indices  $i$  et  $j$  indiquent les positions atomiques,  $K_C$  est la constante d'anisotropie dans le cœur de la NP,  $J_{ij}$  est l'énergie d'échange,  $S_i$  est le spin,  $\alpha_p$  est le facteur d'amortissement,  $z_i$  est le nombre de voisins et  $H_{an}$  est l'hamiltonien de l'énergie d'anisotropie. Dans un cas d'une anisotropie uniaxiale, celle-ci s'écrit :

$$H_{an} = -\sum_i K (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 \quad (3.28)$$

où  $\hat{e}_i$  est l'orientation de l'axe d'anisotropie à la position  $i$ . Bien que l'équation 3.27 décrive le comportement du cœur de la NP, deux principaux modèles sont explicités dans la littérature pour décrire le comportement de la surface. Le premier est le modèle transverse d'anisotropie de surface (TSA) qui considère que l'axe facile d'aimantation de la surface est perpendiculaire à la surface [102,105,106,107]. Le second modèle qui semble plus réaliste est celui d'anisotropie de surface de Néel (NSA) car il considère que l'anisotropie en un point du réseau origine uniquement de la présence de défauts dans son environnement [102,106,107]. Il prend la forme de l'expression développée par Néel :

$$H_{an}^{Néel} = -K_s \sum_i \sum_{j=1}^{z_i} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_{ij})^2 \quad (3.29)$$



où  $K_S$  est l'anisotropie de surface. On comprend mieux la différence entre les modèles lorsque nous observons l'orientation des spins en fonction du champ appliqué en considérant que  $K_C=K_S$  et que l'énergie d'échange égale zéro comme le montre la figure 3.7. En absence de champ externe, l'orientation des spins du modèle TSA est perpendiculaire à la surface alors qu'ils sont parallèles dans le modèle NSA. En revanche, lorsque l'énergie d'échange est grande, il devient difficile de les différencier visuellement. De manière générale, le modèle NSA favorise la présence de sauts multiples dans la courbe d'hystérésis comparativement au modèle TSA car les spins de sa surface peuvent changer d'orientation sous l'influence d'un plus faible champ [107].

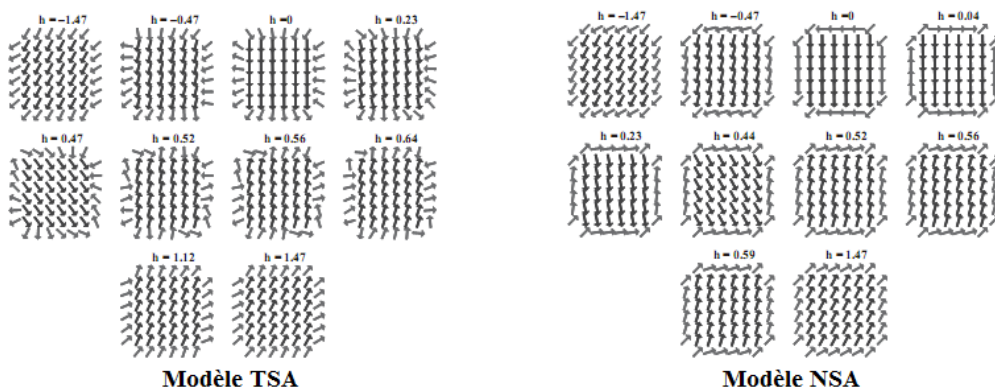


Figure 3-7: Retournement de l'aimantation selon le modèle d'anisotropie de surface en fonction du champ appliqué [107] avec  $h = g\mu_B H / 2K_C$  et  $J_{ij} = 0$ .

Les effets de surface ont aussi un rôle important sur le champ coercitif des NPs mesuré à 0K. En effet, comme le montre les résultats de Kachkachi et al [107,108] représentés sur la figure 3.8, une augmentation de l'amplitude de l'anisotropie de surface aura comme effet d'augmenter le champ requis pour retourner l'aimantation de la NP. De même, une plus petite NP verra la contribution de sa surface augmenter ce qui augmentera la valeur de sa constante d'anisotropie effective en  $1/R$  et un plus grand champ externe sera requis afin de saturer son aimantation.



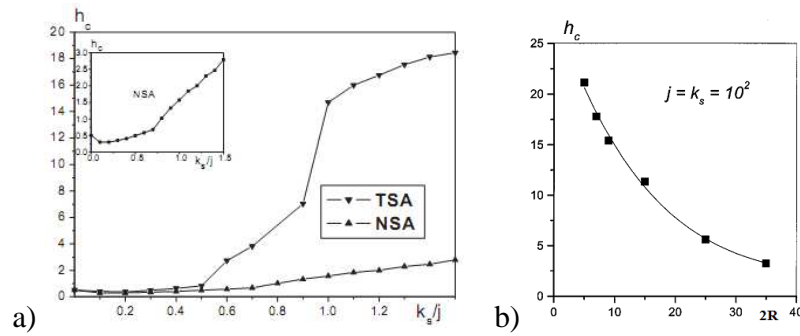


Figure 3-8: Variation du champ coercitif réduit ( $h_c = g\mu_B H_C / 2K_C$ ) en fonction de a) l'anisotropie de surface [107] et b) du rayon de la nanoparticule [106,108].

Lorsque  $K_s$  devient grande, le modèle NSA prédit un seul retournement cohérent de la particule [107] alors que le modèle TSA prévoit des retournements non cohérents de l'aimantation se produisant par groupe de spins [108]. Le désordre induit dans les moments de surface peut aussi contribuer à diminuer l'aimantation observée de la NP car il est plus difficile de les orienter de par leur anisotropie accrue et leur orientation qui n'est pas colinéaire avec les moments du cœur.

### 3.2.2.2 Effets de surface sur les NPs de matériaux ferromagnétiques purs

Les modèles d'effets de surface présentés précédemment ont contribué à expliquer certains comportements des matériaux magnétiques par le biais d'études expérimentales et théoriques au travers de simulations de type Monte-Carlo (considérant le modèle TSA). Ces dernières ont montré des modifications dans l'aimantation à saturation et dans le champ coercitif des NPs [102] tel que le montre la figure 3.9.

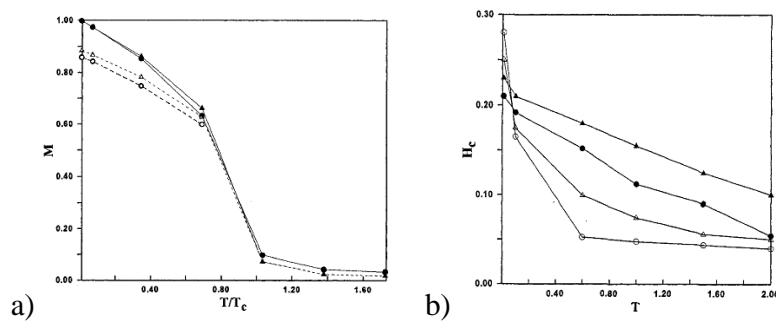


Figure 3-9: Dépendance de a) l'aimantation normalisée et du b) champ coercitif en fonction de la température pour des NPs de 8 (cercles) et 12 (triangles) paramètres de maille de rayon dont l'anisotropie de surface est égale à celle du cœur (motif plein) ou 10 fois supérieure (motif vide) [102].



L'augmentation de la valeur de l'anisotropie de surface contribue à faire diminuer l'aimantation car elle introduit un désordre de surface qui tend à éliminer la contribution de la couronne lorsque moyennée sur l'ensemble de la NP. De même, à faible température, le champ coercitif sera plus élevé dans les petites NPs qui ont l'anisotropie de surface la plus élevée contrairement à ce que prédit l'équation 3.24 (i.e. que les plus grandes NPs auront le champ coercitif le plus grand). Cependant, à plus haute température, cet effet disparaît car les fluctuations thermiques écrantent alors la contribution de la surface [109]. Cette augmentation du champ coercitif (et donc de l'anisotropie) a été observée à très basse température pour des NPs de Fe [110] et de Co [111,112] comme le montre la figure 3.10b. En revanche, l'aimantation à saturation (figure 3.10a) mesurée à 2 K a augmenté de 30% dans les NPs de 2 nm de diamètre [111,112] ce qui va à l'encontre de ce que le modèle prédit. Chen et al [112] ont noté que la dépendance des courbes d'hystérésis en fonction de la température pouvait s'expliquer dans des NPs de 3.3 nm par la présence de deux phases magnétiques (figure 3.11) : un cœur ferromagnétique dont l'aimantation est fixe à 30 emu/g et une couronne paramagnétique de 0.7 nm d'épaisseur dont la réponse devient grande à faible température car elle constitue la phase ayant la plus grande fraction volumique de la NP.

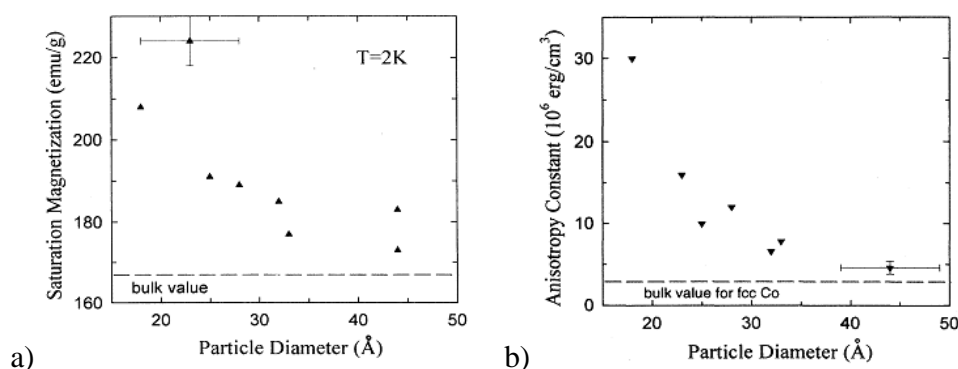


Figure 3-10: Dépendance de a) l'aimantation à saturation et de b) la constante d'anisotropie (déterminée à partir de la température de blocage) en fonction du diamètre de la NP de Co non oxydée [112] ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).



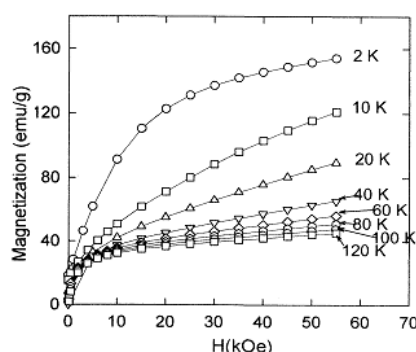


Figure 3-11: Courbe d'hystérésis de NPs de Co non oxydées de 3.3 nm à différentes températures [112] ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

L'augmentation de l'aimantation des atomes à la surface des NPs reste encore à être expliquée. Cependant, plusieurs hypothèses ont été envisagées dans la littérature telles que l'augmentation du moment orbital et celui de spin causée par la réduction du degré de coordination des atomes de surface [111,113], ainsi que la modification de la structure de bandes causée par le petit nombre d'atomes, ainsi que par la modification du paramètre de maille telle que discutée à la section 2.1.2. Ces effets sont à l'origine de l'observation d'un moment magnétique non nul dans de très petites NPs de métaux de transition  $4d$  telles que le rhodium [113]. Bien qu'il soit difficile de prédire l'aimantation des petites NPs par ces modèles, l'augmentation du moment magnétique devient faible à la température de la pièce ainsi que dans les NPs de plus de 6 nm et elle peut donc être négligée dans ces conditions.

### 3.2.2.3 Effets de surface sur les NPs ferromagnétiques recouvertes d'une couche d'oxyde

De par leurs faibles dimensions, les NPs sont sensibles à l'oxydation se produisant lorsqu'elles entrent en contact avec de l'oxygène qui tend à former une couronne d'oxyde. L'aimantation des NPs est alors généralement diminuée car l'oxyde créé est souvent de nature antiferromagnétique et l'aimantation mesurée provient alors majoritairement de la réponse du cœur non oxydé [114,115]. Ainsi, plus la NP sera petite et plus son aimantation sera faible à cause de l'accroissement du ratio surface sur volume. Cependant, la présence de cette couche d'oxyde a aussi un impact sur l'anisotropie de la NP comme le montrent les simulations de Monte-Carlo sur la figure 3.11 lorsque l'on considère l'existence d'une anisotropie à l'interface entre le cœur et la couronne d'oxyde [102].



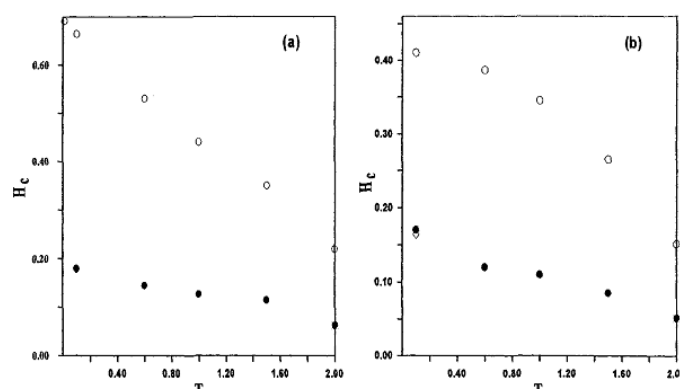


Figure 3-12: Champ coercitif en fonction de la température pour des NPs ayant une couronne d'oxyde de 2 paramètres de maille d'épaisseur, dont le rayon est de a) 8 et b) 10 paramètres de maille et dont l'anisotropie d'interface est égale à celle du cœur (motif plein) ou 10 fois supérieure (motif vide) [102].

Ces résultats théoriques montrent que l'anisotropie d'interface joue un rôle important dans les NPs en contribuant à augmenter l'anisotropie effective qui est plus grande que celle calculée pour un matériau ferromagnétique (figure 3.9b). L'anisotropie d'interface contribue à augmenter l'anisotropie d'échange au niveau de l'interface et à bloquer les moments magnétiques. Cette nouvelle anisotropie est considérée unidirectionnelle [102,116,117] car elle provient de l'influence de la couche d'oxyde lorsque celle-ci est dans son état antiferromagnétique car lorsque la température est suffisamment haute pour que l'oxyde soit paramagnétique, l'anisotropie d'interface n'est pas observée. Ce comportement a été vérifié expérimentalement pour le Fe [118] et le Co [116,117,119] tel que montré sur la figure 3.13. Le champ coercitif croît de manière importante lorsque la température diminue comme l'avait prédit les résultats de la figure 3.12. De plus, sous une température inférieure à la température de blocage de la couche oxydée, la courbe d'hystérésis devient antisymétrique et se retrouve décalée par rapport à  $H=0$ . Ce comportement correspond à un blocage causé par l'anisotropie d'échange entre une couche antiferromagnétique et une couche ferromagnétique. La barrière énergétique à surmonter pour renverser l'aimantation se trouve augmentée et cela explique la grande dépendance à faible température du champ coercitif.



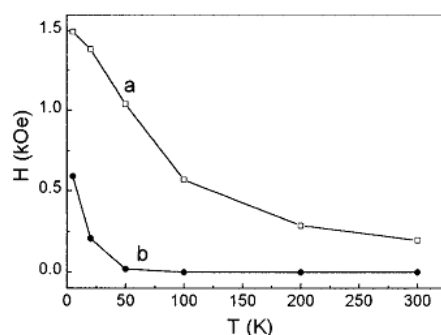


Figure 3-13: a) coercivité et b) décalage de la courbe d'hystérésis en fonction de la température dans des NPs de Fe entre 15 nm et 40 nm recouvertes d'une couche d'oxyde [118] ( $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

### 3.2.3 Impact des défauts structuraux

Les NPs ne sont généralement pas des systèmes parfaits comme nous les avons représentées. Leur cœur peut renfermer des lacunes ou des impuretés telles que de l'oxygène ou des atomes provenant du procédé de fabrication. Restrepo et al [120] ont étudié théoriquement l'impact des lacunes à partir du modèle TSA par des simulations Monte-Carlo. Lorsque le nombre de lacunes est faible, on peut constater sur la figure 3.14a que la structure est semblable à celle sans lacune prédite par le modèle TSA. Néanmoins, l'augmentation du nombre de défauts a comme impact de modifier l'organisation des moments autour des lacunes et un nombre important de ceux-ci contribue à faire diminuer de manière importante l'aimantation en bloquant certains moments du cœur (figure 3.14b). La contribution de l'anisotropie de surface sur les propriétés du cœur devient alors moins importante comparativement à l'influence des défauts. De plus, ceux-ci altèrent la structure de bandes et modifient l'aimantation.

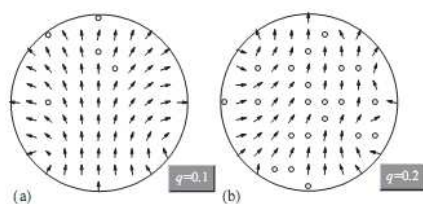


Figure 3-14: Configuration des moments dans le cas  $K_S/K_C = 75$  pour un cas ayant a) 10% et b) 20% de défauts dans la NP [120].



### 3.2.4 Structures cœur-couronnes et aimantation

Afin de protéger le cœur ferromagnétique ou superparamagnétique des NPs face à l'oxydation, plusieurs auteurs tentent de recouvrir le cœur d'un matériau qui agira comme une barrière de diffusion face à l'oxygène tel que l'or [121], le tungstène [122] ou l'oxyde de silicium [123,124]. Néanmoins, bien que ces couronnes soient diamagnétiques (Au, SiO<sub>2</sub>) ou paramagnétiques (W), leurs impacts sur les propriétés magnétiques ne sont pas négligeables tant sur les cœurs de Co (4 nm) [122] que de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (13 nm) [121].

Figuroa et al [122] ont ainsi noté une réduction de l'aimantation à saturation du cœur de cobalt de 0.52  $\mu_B$  à 0.30  $\mu_B$  et de l'anisotropie effective de  $1.43 \cdot 10^{-6}$  erg/cm<sup>3</sup> à  $1.0 \cdot 10^{-6}$  erg/cm<sup>3</sup> lors du recouvrement par une fine couche de tungstène de 0.6 nm à 4.5 nm. Bien que cette réduction de l'aimantation puisse être partiellement expliquée par la création d'un alliage, Mandal et al [121] ont aussi observé une petite réduction de l'aimantation lorsqu'un cœur de ferrite se retrouve couvert d'or. L'utilisation d'une couronne pour protéger de l'oxydation entraîne donc des changements dans les propriétés des particules en altérant le comportement des atomes situés au niveau de l'interface entre les deux phases et pouvant créer des zones magnétiquement mortes telles que lors de recouvrement par le carbone [125].

### 3.3 Valeurs typiques d'aimantation

Le tableau 3.1 montre les propriétés (solide massif) de quelques matériaux composés de métaux de type *3d* ainsi que les valeurs calculées des diamètres critiques [97] à partir des propriétés des solides massifs. Parmi les éléments purs, le Co est celui qui a la plus grande anisotropie et donc le plus petit diamètre critique de passage à l'état superparamagnétique, soit de 8 nm à la température de la pièce.



Tableau 3.1: Constantes et dimensions critiques déterminées à partir des propriétés des solides massifs pour différents matériaux ( $D_{cr}^{SPM}$ ,  $D_0$  et  $D_2$  sont calculées).

	Matériaux	Type	$\theta_C$ ou $T_N$	$M_S/\rho$ (0K)	$K$	$D_{cr}^{SPM}$	$D_0$ ou $D_2$
Matériaux purs			K	emu/g	$10^4$ J/m <sup>3</sup>	nm	nm
	Fe	FM	1043	221.71	4.8	16	20
	Co (fcc)	FM	1388	166.1	45	8	56
	Co (hcp)	FM	1360	163.1	41	8	56
	Ni	FM	627	58.57	-0.55	33	48
Matériaux oxydés	NiO	AFM	530	-		-	-
	CoO	AFM	291	-		-	-
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	AFM	33	-		-	-
	FeO	AFM	298	-		-	-
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AFM	948	0.4	120	5.5	
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FM	873	80	0.46	35	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FM	858	92	-1.1	26	76
Alliages	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FM	790	80	18	10	320
	FeCo	FM	1259	235	-1.6	23	
	Fe <sub>2</sub> Co	FM		245			

Tableau 3.2: Aimantation déterminée expérimentalement de petites NPs de cobalt selon la taille, le milieu liquide, la température et le procédé de fabrication.

Matériau	$D$	$T$	$M_S/\rho$	Milieu / Surfactant	Procédé	Gaz	Réf.
	nm	K	emu/g(Co)				[#]
Co	$\infty$	300	148				97
Co	9	252	23	ethanol	thermal decomposition	Ar	126
Co/CoO	6.4	300	29	20% nitric acid	modified sol-gel		127
Co/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	300	18	n-heptane / AOT and DEHP	inverse micelle	vide / air	128
Co/CoO	3	300	15	n-heptane / AOR and DEHP	inverse-micelle		129
Co/CoO <sub>x</sub>	9	360	29	di water / dendrimers	dendrimer template	vide	130
Co	10	300	148	ethylene glycol / oelic acid, wax	surfactant mediated polyol process		131
Co	9	5 300	20 0.15	toluene / oelic acid, elaidic stearic acid	thermal decomposition	He	132
Co	35	300	101	ethylene glycol	polyol		133
Co	3 24	300 300	26 86	oelic acid, trioctylphosphine	thermal decomposition		134
Co	15	300	38		thermal decomposition		135



Note : Les aimantations sont exprimées en emu/g dans le système *CGS* (centimètres grammes secondes) ce qui correspond en unités *SI* (système international) à :  $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .

Cependant, l'aimantation à saturation change beaucoup lorsqu'il est question de NPs comme le montre les exemples tirés de la littérature compilés dans le tableau 3.2 pour des NPs de Co fabriquées en milieu liquide et le tableau 3.3 pour des NPs encapsulées. À la température de la pièce, l'aimantation du Co de 148 emu/g ( $148 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) n'est pas observée sauf dans de rares occasions : NPs très grandes ou synthèse dans un environnement sans oxygène en utilisant des surfactants denses. De manière générale, les NPs de Co en milieu liquide de moins de 10 nm ont une aimantation inférieure à 30 emu/g. De même, les NPs encapsulées montrent une baisse de l'aimantation par rapport à celle du solide massif tout en étant supérieure à celle de NPs de Co libres. Néanmoins, l'augmentation de l'épaisseur de la couronne contribue à faire diminuer l'aimantation tandis que les NPs figées dans une matrice ont l'une des plus élevées. Il demeure donc difficile de prévoir l'aimantation des NPs synthétisées bien qu'en général, une réduction par rapport au solide massif est à envisager.



Tableau 3.3: Aimantation de petites NPs de cobalt encapsulées selon la taille, la température, le procédé de fabrication et la nature de la matrice ou de la structure cœur-couronne (cœur@couronne).

Matériau	<i>D</i> nm	<i>T</i> K	<i>M<sub>s</sub>/ρ</i> emu/g(Co)	Matrice / Solvant	Procédé	Gaz	Réf. [#]
Co	3	300	118.7	graphene sheets / ethylene glycol	in situ hydrazine hydrate reduction	N <sub>2</sub>	136
Co	5	250	57,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	electron beam vapor deposition	Vide	137
Co	4@0.6 4@1.5 4@4.5	40 40 32	50 44 29	deposited W / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> substrate	sputtering deposition	Vide	122
Co	~ 60 Co <sub>90%</sub> Co <sub>75%</sub> Co <sub>70%</sub>	300	80 32 25	SiO <sub>2</sub> / ethanol	sol-gel combined with hydrogen reduction		124
Co	57 57@13	300	81 67	free zinc oxide	activated plasma evaporation		138
Co	24	300	25	porous amorphous carbon	chemical precipitation		139
Co/CoO	10@2	300	80 29	SiO <sub>2</sub> / oelic acid SiO <sub>2</sub> / no acid	thermal decomposition		140
Co	20	300	38	WS <sub>2</sub> / acetone	thiosalt decomposition	H <sub>2</sub>	141
Co	27@5	300	158	carbon	high pressure chemical vapour deposition	Ar	142



## **CHAPITRE 4    EFFET DU SOLVANT SUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES PAR PROCÉDÉS LASERS**

Ce chapitre retranscrit un article accepté dans le *Journal of Physical Chemistry C* en 2012. Il traite de la croissance en solution de NPs suite à l'interaction de celles-ci avec un faisceau laser de type femtoseconde ou nanoseconde. Ce phénomène devient important lorsque nous tentons d'effectuer la synthèse de grands volumes et de concentrations élevées de NPs afin d'en obtenir une masse ou un nombre de particules adéquat pour des caractérisations magnétiques et éventuellement pour des applications commerciales. La croissance stimulée en solution doit aussi être contrôlée lors de la synthèse en absence d'agents stabilisants tels que les surfactants lorsque l'on veut prévenir la dégradation de ceux-ci par le laser ou dans l'objectif de maximiser les futures biofonctionnalisations. Le mécanisme de croissance observé et modélisé est basé sur une approche de diffusion en milieu liquide suivi d'une coalescence stimulée par laser. La fréquence des événements de croissance sera entre autres déterminée par des propriétés du solvant. Nous complèterons ensuite par des informations additionnelles sur l'influence du solvant sur les propriétés des NPs synthétisées telles que l'oxydation.

### **4.1 Article intitulé « Modeling solvent influence on growth mechanism of nanoparticles (Au, Co) synthesized by surfactant free laser processes »**

#### **4.1.1 Authors**

Paul Boyer and Michel Meunier

Département de Génie Physique, Laser Processing and Plasmonic Laboratory, École Polytechnique de Montréal, Case Postale 6079, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada.

#### **4.1.2 Abstract**

Co and Au nanoparticles have been synthesized by femtosecond laser ablation and fragmentation in various liquids (n-hexane, diethyl ether, toluene, 2-propanol, acetone and methanol) to investigate their influences on the size of the generated particles. Results suggest that nanoparticle growth with the absence of surfactants occurs from light absorption by the colloids



through diffusion coalescence and can be controlled by the solvent polarity, the processing time and the laser power. Furthermore, the growth has been related to the electrostatic repulsion energy and to the change in the nanoparticle temperature due to the laser light absorption by using the DLVO theory. Nanosecond laser annealing of Au particles in methanol also confirms the proposed model.

### 4.1.3 Introduction

The synthesis of nanoparticles (NPs) by laser ablation [28,30] and/or fragmentation [28,30,70] in liquids has been recently investigated as a one or two step versatile process which allows to produce NPs of any materials [30], thus making it a useful tool for NPs development and research. It is also known as a green process [30,58,70] since it does not require the use of strong reducing agents, chemical precursors or washing and purifying steps as used in chemical synthesis. The purity of the produced NPs and of the colloidal solution is therefore higher yielding to an expected reduced cytotoxicity and surface contamination for biomedical applications [43,53,58] and to a higher magnetization for ferromagnetic materials.

Solvents have tremendous effect on the resulting NPs size and properties. The forces between charged colloids acting through a liquid medium are well known and explained by the DLVO theory [18] that combines the effect of attraction through the van der Waals forces and an electrostatic repulsion due to electrolytes in solution. These charged ions are attracted by the colloids and create an electrical double layer around them that screens the particle surface charge. NPs aggregation can then occur by collisions through Brownian motion [143] which allow to control the final agglomerate size by tuning the electrolyte (electrostatic repulsion) and surfactant (steric repulsion) concentration. However, for the synthesis of pure nanoparticles, one would like to process NPs without using salts that could contaminate the NPs (defects, impurities) or surfactants that could hinder further functionalization [14] for biomedical applications.

During laser processes, hot atoms and aggregates are ejected inside the solvent and can generate a shockwave, a plasma plume and a cavitation bubble [28,30]. The NPs size, ranging from 2 to 100 nm, and size distribution can be controlled by tuning the laser fluence [23,28,30], the liquid temperature [57], the pressure [56] or by using surfactants [28,30]. Recent studies have also shown that NPs growth can occur inside the cavitation bubble in the initial steps [34] through



Ostwald ripening. Even if the synthesis mechanisms have been addressed in the literature [28,30,144], growth remains under investigation.

Here we report on the influence of the solvent on laser synthesized NPs of Co and Au *without* using surfactants. The NPs size in solution is changing as a function of time due to laser light absorption by the particles reaching temperatures above the solvent ebullition threshold since heat deposition is highly localized. Even if Ostwald ripening is considered to be the main growth mechanism in the laser induced cavitation bubbles, results and simulations strongly suggest that NPs agglomerate following a diffusion coalescence process. We present and reveal why, different groups have obtained different results while using the same laser parameters [23,45,46,59,145].

#### **4.1.4 Experimental methods**

The NPs were synthesized using a femtosecond laser (Spectra Physics, Hurricane, 120 fs, 0.9 mJ/pulse, 10 kHz, 800 nm). For the ablation, a 99.9% pure 4 mm disk bulk target of Co or Au was placed in 30 mL of liquid. The laser was then focused with a 15 cm lens 1.6 mm below the target surface to avoid non linear effects in the liquid and to give a better energy transfer to the target with a processing time of 4 or 60 minutes. For the fragmentation, the initial solution was made from ablated NPs with a large and wide size distribution. The laser beam was then focused inside the liquid, 1 cm below the surface. The solution was stirred by degassing with argon during the process. Nanosecond laser annealing (Brillant-B, 5 ns, 532 nm, 400 mJ/pulse, 8 mm beam, 10 Hz) was done in the same way as the fragmentation but with an unfocused beam and with a degassing flow rate 5 times smaller. This was done in order to reduce the number of bubbles that could act as small lens and therefore alter the growth mechanism from annealing to fragmentation. Au was used for the nanosecond laser annealing because of its high absorption near the laser wavelength to reduce the experimental processing time since aggregation occurs in methanol at room temperature. The NPs size distributions were probed by TEM using a Jeol-2100F on NPs dried on a carbon coated copper grid.

#### **4.1.5 Results and discussion**

In an effort to gain a better understanding of the growth behavior, NPs average size were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) after short (4 min) and long (60 min) ablation time using a femtosecond laser with a laser power of 350 mW in different solvents. In



each case, more than 700 NPs were counted and the experiment was repeated more than three times. Figure 4.1 gives an example of NPs size distribution for short and long ablation time when synthesized in methanol. Such a process is usually described by a log-normal [46,53,57,58] and parameters are given in Figure 4.1. Even if laser processes are known to generate NPs with broad size distributions, the reproducibility under the same processing conditions of the mean size and the standard deviation is less than 1 nm in acetone and around 2 nm in methanol. Although no correlation has been seen between the average diameter and the solvent properties for short ablation, a clear behavior appears for long processing time. Figure 4.2a shows the average diameter as a function of the solvent polarity for (in ascending order): n-hexane, toluene, diethyl ether, 70% toluene/30% 2-propanol, acetone, 10% toluene/90% 2-propanol, 2-propanol and methanol. The same correlation was also observed for the size dispersion (not shown). Figure 4.2b shows that the same trend was observed after long laser fragmentation at a power of 650 mW. Although toluene decomposition is known to generate a carbon coating, degassing with compressed air instead of argon or nitrogen during the process leads to carbon free NPs (not shown here). Degassing with compressed air was therefore used in our toluene experiments in order to avoid NPs growth quenching by the presence of the carbon matrix. Some of these solvents have also been found in the literature [146,147,148] to decompose and generate molecules that could act as surfactants and quench the NPs growth. In that case, laser fragmentation experiments in these solvents should have lead to the formation of smaller NPs as the processing time increased due to the increase of these solvents related surfactants. Since in our experiments there was no significant change of the mean NPs size between fragmentations during 30 and 60 minutes, we conclude that surfactant-solvent quenching did not occur either because these surfactants were in a too small concentration or because they did not interact with the NPs or prevented coalescence.



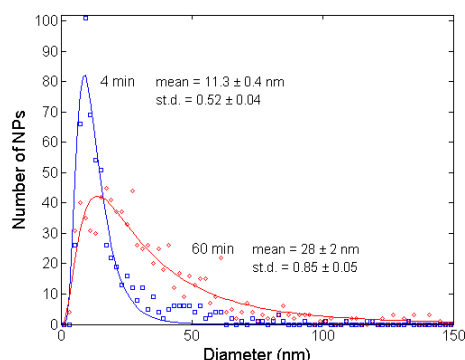


Figure 4-1: Histograms and log-normal fits of Co NPs ablated by a femtosecond laser in methanol at 350 mW for 4 and 60 minutes. The parameters *mean* and *st.d.* are respectively the mean and the standard deviation that are used to characterize the log-normal distribution and the error is based on 95% confident bounds determined numerically.

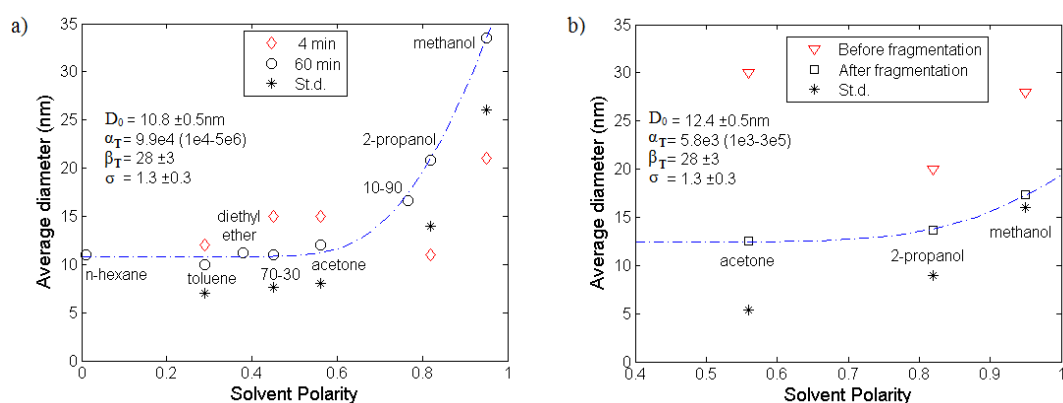


Figure 4-2: Average Co NPs diameter as a function of solvent polarity for a) ablation during 4 minutes (diamonds) and 60 minutes (circles) and b) before (triangles) and after (squares) fragmentation. The stars indicate the standard deviation after 60 minutes and the error based on the reproducibility between experiments is the size of the marker used. The solutions X-Y mean X% toluene/Y% 2-propanol. The parameters  $D_0$ ,  $\alpha_T$ ,  $\beta_T$  and  $\sigma$  were obtained using equation 4.11 and fitting the points for (a) long ablation and (b) after fragmentation.

As the ablation time increases, the NPs in solution absorb and diffuse the laser beam, leaving less energy reaching the bulk target thus resulting in smaller produced NPs [57]. This effect can be seen in Figure 4.2a for small polarities while for larger ones, a growth is observed. Since the produced NPs did not show any significant change after two weeks, growth is expected to occur during the laser process. Figure 4.3 shows a schematic of a focused beam into a liquid where NPs



are randomly distributed due to Brownian motion, sometime into the beam path and most of the time outside the beam where the NPs are probably not affected because they do not have enough kinetic energy to overcome the electrostatic repulsion from their charged surface [30,62] or to merge together. As seen in the figure, the laser fluence is expected to be high enough at the focal point to result in NPs fragmentation or ablation, while outside this zone, but still in the laser path, photon absorption yields to a heating process and growth of NPs. Growth by NPs diffusion coalescence therefore occurs in the vicinity of the focal point due to heating. Since the NPs absorption changes with the wavelength, growth could also be favored or hindered by selecting a laser wavelength at which NPs absorb respectively more or less light. Figure 4.1 shows that the size distribution of NPs is log-normal with a large tail to the right as is expected from diffusion coalescence growth while a left tail would have been expected for Ostwald ripening [149]. The latter would imply that growth occurred through interparticle transport of single atoms but for laser processes in liquids at a repetition rate of 1 kHz (1 ms between each pulse), the NPs are heated and cooled down rapidly [36] (around 30 ns) and they would therefore not have enough time to exchange enough atoms with their neighbors to alter significantly their size. Moreover, if this type of exchange would occur locally, the size distribution would not change much since every NP would give atoms when heated and take atoms when cooled down. If the atom exchange occurs on a larger scale, the very large NPs observed on Figure 4.1 could not occur by Ostwald ripening since each NP would receive very few atoms because of the dispersion. Since the NPs are hot only for a very short period of time, the only way they have of generating large particles is through the merging of NPs. Growth is therefore expected to occur through a diffusion coalescence model which is known in the limit of many coalescence events to generate a log-normal size distribution [149,150] and to increase the size dispersion. When NPs are heated by light absorption [36], their mean free path (Brownian motion) and therefore their kinetic energy will also be increased since the surrounding solvent will also be heated but at a lower temperature. These NPs will therefore have more energy to overcome the electrostatic repulsive force and will collide together more frequently inducing growth. The larger NPs become more stable since their mean free path varies inversely with their size. The NPs temperature increase will also allow them to increase their bounding efficiency since it will increase the diffusion of atoms to allow reshaping in order to minimize their surface tension.



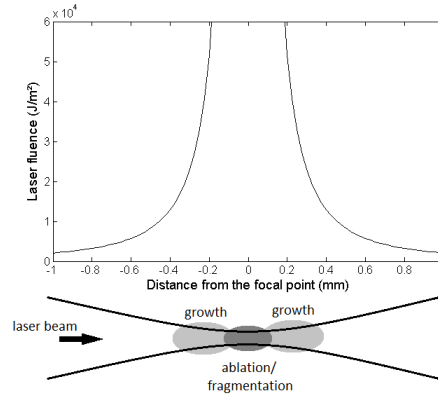


Figure 4-3: Laser fluence as a function of the distance from the focal point. Along the beam path, growth could occur before the ablation region. For fragmentation, growth could occur before or after the processing region at the focal point.

We can model the growth behavior by using the perikinetic agglomeration theory [15,18,151] where the kinetic collision constant ( $k_a$ ) between two particles of same size is written as

$$k_a = \frac{8k_B T}{3\eta} \exp(-V_{int}/k_B T) = k_0 \exp(-V_{int}/k_B T) \quad (4.1)$$

where  $V_{int}$  is the maximum of the sum of the electrostatic repulsion potential ( $V_r$ ) and the attractive potential ( $V_a$ , generally from the van der Waals forces) between two NPs,  $k_B$  is Boltzmann constant,  $T$  is the NP temperature,  $\eta$  is the liquid dynamic viscosity and  $k_0$  is the Brownian kinetic collision constant. Since the NPs have a broad size distribution with a high percentage of NPs near the mean value, we can have a good estimate of the behavior by expressing the change of the NPs concentration as a function of the NPs mean radius as

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -k_a N^2 \kappa \xi \quad (4.2)$$

where  $N$  is the NPs concentration,  $t$  is the growth time,  $\kappa$  is the binding efficiency upon collision and  $\xi$  is the volume fraction in which growth will occur. As previously shown, growth will occur in the vicinity of the focal point where the NP and the solvent temperature is high enough to overcome the electrostatic repulsion force and to induce NP reshaping and binding. By assuming that  $k_a$  and  $\kappa$  are almost constant, which is valid when the NPs size does not change too much, solving equation 4.2 yields



$$N = \frac{N_0}{1 + \kappa \xi N_0 k_a t} \quad (4.3)$$

where  $N_0$  is the initial concentration of NPs. Since the number of nanoparticle ( $n$ ) is related to the concentration by the solvent volume ( $V_L$ ) and the total volume of NPs ( $V_{NP}$ ) by

$$n = NV_L = \frac{V_{NP}}{(4/3)\pi R^3} \quad (4.4)$$

we can therefore express the mean NP radius ( $R$ ) as

$$R = R_0 [1 + \kappa \xi N_0 k_a t]^{1/3} \quad (4.5)$$

From the DLVO theory [18], we know that  $V_r$  between two charged spherical NPs with a low surface potential can be expressed by

$$V_r = 2\pi\epsilon R \psi^2 \exp(-\delta h) = V_{r,\infty} \exp(-\delta h) \quad (4.6)$$

where  $\epsilon$  is the permittivity,  $\psi$  is the NP surface potential,  $1/\delta$  is the electrical double layer thickness and  $h$  is the NPs separation. We can then obtain the solution of the growth model by combining equations 4.1, 4.5 and 4.6:

$$R = R_0 \left[ 1 + \kappa \xi N_0 \frac{8k_B T}{3\eta} t \exp\left(\frac{-V_a - 2\pi\epsilon R_0 \psi^2 \exp(-\delta h_{\max})}{k_B T}\right) \right]^{1/3} \quad (4.7)$$

Since there are no electrolytes in solution, the electrostatic repulsion potential is larger than the attractive one. The maxima of the total NP potential interaction ( $h_{\max}$ ) will therefore be near the NP surface. Also, the double layer thickness [15] ( $1/\delta$ ) will become large in the absence of electrolytes since  $\delta$  is proportional to the electrical charge inside the solution that screens the surface potential:

$$\delta = ze \sqrt{\frac{2c_0 N_A}{\epsilon k_B T}} \quad (4.8)$$

where  $N_A$  is Avogadro's number,  $c_0$  is the electrolyte concentration,  $e$  is the electronic charge and  $z$  is the electrolyte charge. Nevertheless,  $\delta$  will not be equal to zero because the solvent will induce electrical screening through its polarity ( $P_{Pol}$ ) with less efficiency but still linearly ( $\delta h_{\max} \equiv P_{Pol}(\sigma)$ ) since a polar molecule can be oriented inside an electrical field (here from the NP), it can



be attracted by its strong field gradient near the surface and plays the same electrical screening role as that of an electrolyte.  $\sigma$  would therefore be expressed as

$$\sigma = \varphi e \sqrt{\frac{2c_0 N_A}{\epsilon k_B T}} h_{\max} \quad (4.9)$$

where  $\varphi$  would be the conversion factor to express the polarity as an effective electrolyte charge :  $z = \varphi P_{Pol}$ . We can rewrite equation 4.7 as

$$R = R_0 \left\{ 1 + \left[ \kappa \xi N_0 \frac{8k_B T}{3\eta} t \exp\left(\frac{-V_a}{k_B T}\right) \right] \exp\left(\frac{-V_{r,\infty} \exp(-P_{Pol} \sigma)}{k_B T}\right) \right\}^{1/3} \quad (4.10)$$

from which, by grouping factors, the diameter ( $D$ ) can be expressed as

$$D = D_0 [1 + \alpha_T \exp(-\beta_T \exp(-P_{Pol} \sigma))]^{1/3} \quad (4.11)$$

This equation was used to fit the experimental values of Figure 4.2. Although the values of  $\alpha_T$ ,  $\beta_T$  and  $\sigma$  are correlated when looking at equation 4.11, their allowed range of values are fixed by the constants leaving only unknown  $T$  and  $\kappa \xi$  in  $\alpha_T$  and  $T$  and  $\psi$  in  $\beta_T$ . We assumed that the values of  $\sigma$  and  $\beta_T$  were the same in both cases since the samples have the same properties (zeta-potential, concentration, volume) and therefore a similar heat increase is expected in the growth region. The standard deviation of the distribution also increases when NPs grow as a result of both the initial size dispersion and the increase originating from the random collisions of the diffusion coalescence model. The values of  $\alpha_T$  for ablation (9.9e4) and fragmentation (5.8e3) processes differ because in ablation, new NPs are generated while in fragmentation, NPs are continuously broken down. The NPs must therefore constantly restart their growth from the moment they are fragmented and not from the start of the process. Although the processing time has been strongly reduced, the change in geometry allows growth to occur above and below the focal region leading to a doubling of the growth volume. Overall, the fragmented NPs have less time to grow which is seen by the smaller  $\alpha_T$  value. The values of  $\alpha_T$ ,  $\beta_T$  and  $\sigma$  can be found experimentally but it is difficult to predict them since the exact values of key parameters like NP maximal temperature and ionization cannot be measured easily.

However, we can use approximated values based on the literature in order to evaluate the validity of the fit from equation 4.11. The solvent parameters for acetone to methanol are known:



viscosity ranges from  $3.06\text{e-}4$  to  $5.44\text{e-}4$   $\text{m}^2/\text{s}$  and the permittivity from 20 to 30. The time [36,78] during which the NPs are hot goes from 25 ns to 70 ns depending upon the liquid heat conductivity and the laser deposited energy. Since the thermal conductivity of liquids is much smaller than the one for the NPs, the solvent heating is localized in the vicinity of the NPs in the growth region. In addition, the shockwave also increases the solution kinetic energy leading to an effective temperature increase of the solvent. Both these effects will locally heat the solvent and its temperature is estimated to be between 300 and 500 K. Mafuné et al [68] have seen that the charge state for nanosecond laser fragmentation could be increased from 60 to more than 710. Although we cannot measure it directly, the NPs in the growth region after the femtosecond laser pulse could have a charged state around 120 mV for a short period of time after the laser pulse based on results from Mafuné [68]. Assuming that the initial NPs radius is of 6 nm (from Figure 4.2), that the ablated mass is of  $3.65\text{e-}4$  g, that the growth volume is of  $1 \text{ nm}^3$  and that the other parameters are taken to be the average of the expected values, we obtain the following values for equation 4.11:  $\alpha_T = 3.9\text{e}5$  and  $\beta_T = 26$ . Therefore, using literature values, we obtained values that are near the ones obtained by the fit of equation 4.11 on the results from Figure 4.2a which confirms the idea that growth occurred through a diffusion coalescence process.

In order to see if the growth occurs from light absorption by the NPs or from the heat released by the ablation or the fragmentation, we have performed nanosecond laser annealing at 532 nm for 30 minutes at 10 Hz in methanol with an unfocussed beam on Au NPs that were previously synthesized by laser fragmentation. Using the equations from Letfullin et al [36], we have modeled the estimated average temperature increase of 35 nm Au nanoparticles for laser powers of 30, 70 and 200 mW by solving

$$C_{NP}(T)\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{3K_{abs}I_0f(t)}{4R_0} - \frac{\mu_\infty T}{(s+1)R_0^2} \left[ \left( \frac{T}{T_\infty} \right)^{s+1} - 1 \right] \quad (4.12)$$

where  $K_{abs}$ ,  $I_0$ ,  $f(t)$ ,  $C_{NP}$ ,  $T_\infty$ ,  $\rho$ ,  $\mu_\infty$  and  $s$  are respectively: NP absorption efficiency (4.02 from the Mie theory [152]), laser intensity, laser time profile (5ns Gaussian), specific heat (129 J/K/kg), solvent temperature (298 K), NP density ( $0.0193 \text{ kg/cm}^3$ ), solvent heat conductivity ( $0.21 \text{ W/K/m}$  at 298 K) and a constant depending upon the thermal properties of the solvent ( $s = 1$ ). Table 4.1 shows the average diameter measured by TEM as a function of the laser power and the estimated temperature as deduced from equation 4.12. The estimated NP maximum temperature achieved in



this experiment is below the melting temperature of gold (1337 K) which supports the idea that growth does not originate from Ostwald ripening because atoms evaporation from the NP would not be significant during its short excited time. By analyzing the NPs size, we considered that NPs were spherical even for the 200 mW sample. This can lead to an underestimation of the size since some NPs can be partially bounded by their surface without having completely merged and were counted separately in the measurements since we could not identify them. Nevertheless, we can see that growth has occurred even at low laser powers and increases slowly as the NPs temperature becomes higher. Since the number of laser pulses is small and the degassing was 5 times smaller than for femtosecond processes, growth occurs with NPs that are in their vicinity and have less time to homogenize the size distribution through the solution which becomes very large. This can be seen in Figure 4.4 where large and small NPs can be simultaneously seen even in the sample annealed at 200 mW and in Table 4.1 by the difference between the average diameter and the mass weighted average diameter. The fast growth that occurred at 30 mW and the slow increase at higher laser powers cannot be explained by Ostwald ripening since an increase of the NPs temperature should have brought a faster evaporation/exchange of atoms and therefore a faster growth. The slow growth can only be explained by the diffusion coalescence model with the slow increase of the solvent temperature coming from the NPs and therefore slowly increasing NPs collisions. The initial fast growth is also consistent with the model since NP reshaping occurs only above a fix temperature although some collisions occur at room temperature in methanol. Nevertheless, results shown in Figure 4.4 indicate that the collision frequency is dependent upon the laser power since an increase of the NPs size is observed. If the collision frequency was not altered by the laser, NPs growth would have been limited since the number of NPs merging together would have remain constant and therefore would not show large differences as the laser power is increased above the reshaping threshold. The formation of very big particles at higher laser power indicates that there is an increase in the number of interacting NPs, suggesting that the laser stimulated the collision frequency. Nanosecond laser annealing can therefore be used as a second processing step in order to induce NPs growth through a diffusion coalescence process. Overall, it is clear that light absorption by the NPs can lead to growth in



solution during laser processes and therefore needs to be taken under consideration when fabricating NPs by laser processes<sup>1</sup>.

Tableau 4.1: Measured average Au NPs diameter as a function of the nanosecond laser annealing temperature estimated from laser powers: 580 K for 30 mW, 740 K for 60 mW and 1020 K for 200 mW.

Laser power (mW)	Estimated temperature (K)	Average diameter (nm)	Standard deviation (nm)	Mass weighted average (nm)
0	293	32	24	49
30	580	47	33	69
70	737	51	33	74
200	1016	53	66	122

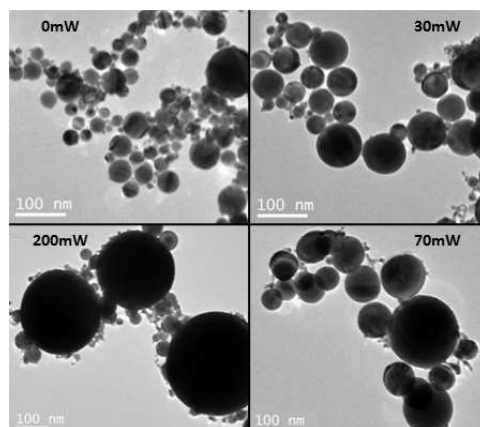


Figure 4-4: TEM pictures of Au NPs annealed with an unfocused nanosecond laser at 532 nm in methanol for various laser power.

#### 4.1.6 Conclusion

In summary, a careful choice of solvent during laser processes permits to control the NPs morphological properties without having to reduce the yield by lowering the laser fluence or by

---

<sup>1</sup> Better predictions and fitting could be achieved using the extended DLVO theory which gives a better approximation of the repulsion energy and by resolving numerically the equations for each NP (considering their different radius), especially when the size distribution becomes large. The binding efficiency as a function of temperature and the influence of surfactants as growth limiter should also be studied to gain a better control over the process.



using surfactants that can hinder further functionalization for biomedical applications or catalytic processes. This can be achieved by controlling growth through the liquid polarity that plays the same role as the electrolyte in the DLVO theory but with the advantage that laser allows to achieve NP temperatures above the solvent ebullition point due to localized heating of the particles which would not have been possible in chemical synthesis. The NPs size can also be altered by growth from nanosecond laser annealing. In both cases, the increase in the NPs size originated from their heating caused by the absorption of some of the laser light through a diffusion coalescence model. This allows us to have a better control of the final NPs size while keeping them pure from impurities or surface contamination.

#### **4.1.7 Acknowledgments**

The authors acknowledge Yves Drolet for his technical help and the Canadian Research Chair on laser micro/nano-engineering of materials for financial contributions. PB also acknowledges the Natural Science and Engineering Research Council of Canada for his scholarship.

### **4.2 Informations supplémentaires**

La croissance induite par laser nanoseconde dans le méthanol présentée au tableau 4.1 et à la figure 4.4 montre un comportement de croissance relativement homogène pour des puissances allant jusqu'à 70 mW. Cependant, lors des recuits à 200 mW, on observe la présence de petites et de très grandes NPs, ce qui contribue à la très grande valeur de déviation standard. De plus, il est difficile de distinguer si les petites NPs ont commencé à fusionner avec les grandes. Nous croyons que les grandes NPs se sont formées dans la région où le faisceau laser entre dans le milieu liquide. Celles-ci, compte tenu du faible taux d'agitation de la solution et de leur faible mouvement brownien, auraient ensuite masqué une partie du laser et les NPs se trouvant plus en profondeur auraient été moins stimulées. Ceci expliquerait la grande inhomogénéité des tailles observée lors du recuit à 200 mW. Une plus grande agitation pourrait permettre une meilleure uniformité de la distribution de taille.

### **4.3 Informations additionnelles sur l'influence du solvant**

En plus d'affecter la stabilité des NPs, le solvant contribue aussi à altérer leur surface (et éventuellement leur cœur selon le type de traitement effectué). Lorsque les NPs chaudes entrent



en contact avec le milieu liquide, des réactions chimiques peuvent se produire à leur interface et ainsi modifier la composition des couches atomiques situées en périphérie des particules. Dans les solvants purs, ces réactions chimiques originent de trois phénomènes : décomposition du solvant sur la NP, interaction avec des radicaux libres du solvant (ayant été décomposé par le laser) ou réaction avec des espèces gazeuses dissoutes dans le milieu liquide.

### 4.3.1 Oxydation des NPs

L'oxygène est dissout naturellement dans les solvants à des concentrations qui varient selon la nature du liquide utilisé. Les liquides sont donc caractérisés par une constante appelée coefficient d'Ostwald qui est une mesure du ratio entre le volume du gaz absorbé sur le volume du liquide absorbant. Ces valeurs ont été tabulées dans la littérature [153,154] et sont représentées dans le tableau ci-dessous pour les solvants que nous utilisons.

Tableau 4.2: Constante d'Ostwald de O<sub>2</sub> à la température de la pièce.

Solvant	Constante d'Ostwald	Température (°C)
Eau	0.0347	20
Acétone	0.2794	25
Méthanol	0.246	20
2-propanol	0.2463	25

On remarque que le volume d'oxygène dissout est important et que l'eau est le solvant qui en contient le moins. Afin d'évaluer l'impact de l'O<sub>2</sub>, nous avons effectué l'ablation femtoseconde de Co avec une puissance de 125 mW (60 minutes dans un volume de 30 mL, les autres conditions étant identiques à celles de l'article) dans l'eau préalablement bullée une heure par un flux d'air comprimé ou d'azote afin de retirer l'oxygène dissout en saturant la solution de N<sub>2</sub>. Nous avons ensuite déterminé le ratio d'atomes d'oxygène sur celui de cobalt à partir de la spectroscopie EDXS du TEM.

Tableau 4.3: Ratio normalisé d'oxygène sur cobalt pour des NPs produites dans une solution d'eau préalablement dégazée.

Gaz utilisé pour dégazer	Diamètre (nm) de la NP étudiée		
	10	50	100
Air comprimé	1	0.4	0.35
N <sub>2</sub>	0.2	0.04	0.03



Le tableau précédent montre les résultats obtenus et l'on constate que le remplacement de l'oxygène dissout par l'azote a permis de limiter l'oxydation. De plus, le ratio diminue lorsque la taille des NPs augmente ce qui indique que l'oxydation s'est produite principalement sur la surface et que le centre des grandes NPs n'a pas été significativement affecté. Cependant, le retrait de l'oxygène dissout n'a pas complètement cessé l'oxydation des NPs car l'eau a pu se décomposer par contact avec les agrégats chauds ou avec la plume du plasma libérant ainsi de l'oxygène. En revanche, la faible variation de la fraction d'oxygène entre les NPs de 50 et 100 nm produites en présence du flux de  $N_2$  (bien que la fraction d'atomes à la surface ait diminué par deux) est biaisée par la présence d'oxygène provenant du film de carbone qui impose une limite inférieure au seuil de détection. Il est aussi envisageable que la formation d'un oxyde surfacique se produise lorsque nous faisons sécher les NPs en présence d'air. La figure 4.5 montre de grandes NPs observées par TEM sur lesquelles nous remarquons clairement une structure de type cœur-couronne ce qui confirme que l'oxydation s'est produite de façon importante sur la surface des particules et sur de grandes épaisseurs. De plus, étant donné que la croissance des agrégats en NPs durant l'ablation s'effectue dans la bulle de cavitation, il est possible qu'une fraction d'oxygène soit présente dans le cœur. Le dégazage par l'azote permet aussi de limiter l'oxydation de cette phase et ainsi préserver le cœur magnétique des particules.

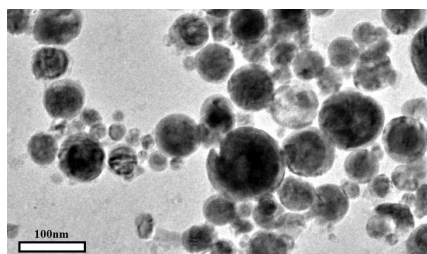


Figure 4-5: Image TEM de NPs de cobalt synthétisées dans de l'eau dégazée à l'azote.



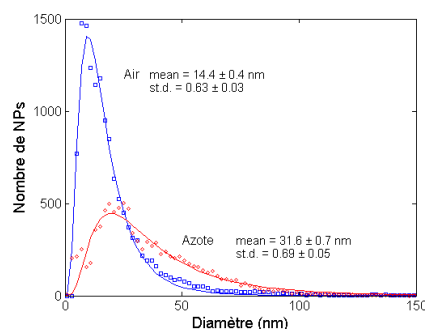


Figure 4-6: Distribution de taille de NPs de Co produites dans l'eau dégazée à l'air comprimé ou à l'azote. Les paramètres *mean* et *st.d.* indiquent respectivement la moyenne et la déviation standard qui décrivent la distribution log-normale de diamètre. L'erreur correspond à un intervalle de confiance de 95% déterminé numériquement.

Le dégazage de l'eau a aussi produit une modification importante de la distribution de taille des NPs comme le montre la figure 4.6 en doublant le diamètre moyen. Dans l'eau, l'oxydation contribue donc à stabiliser la coalescence des NPs.

Le procédé de fragmentation par laser permet, quant à lui, à l'oxygène libre d'interagir plusieurs fois avec une NP étant donné que celle-ci se fera briser à maintes reprises exposant ainsi de plus en plus les atomes de son cœur. Afin de caractériser la vitesse d'oxydation durant la fragmentation, des NPs de Co ont été produites par des ablations à 690 mW (60 minutes dans un volume de 30 mL, les autres conditions étant identiques à celles de l'article) dans une solution d'acétone. Par la suite, cette solution fut séparée en échantillons de 17 mL sur lesquels une fragmentation à 690 mW a été effectuée pour diverses durées tout en étant dégazée par un flux d'air comprimé ou d'argon. Le volume de la solution colloïdale ainsi obtenu fut ensuite réduit à 1 mL par évaporation et finalement mélangé à une solution de polystyrène dissout dans du toluène et séché sur une lamelle de silicium. Les NPs ainsi formées se retrouvent figées dans une matrice de polystyrène qui limite l'interaction directe entre l'air et les NPs tout en prévenant l'agrégation des NPs.

La vitesse d'oxydation peut alors être mesurée à partir de l'aimantation des NPs car l'oxydation du cobalt change son état ferromagnétique vers un état antiferromagnétique. Étant donné que la température de Néel de l'état antiferromagnétique du CoO est de 291 K et que les mesures d'aimantation ont été effectuées à la température de la pièce 295 °C, le CoO a une réponse



paramagnétique de faible amplitude comparativement au cœur de Co. Les courbes d'aimantations sont donc corrigées en effectuant une régression linéaire à haut champ afin de ne conserver que l'aimantation de l'état ferromagnétique. Une réduction de l'aimantation à saturation (aimantation sous un champ de 7500 Oe) durant la fragmentation correspondra alors à l'accroissement du volume occupé par l'oxyde comparativement au volume non oxydé initial.

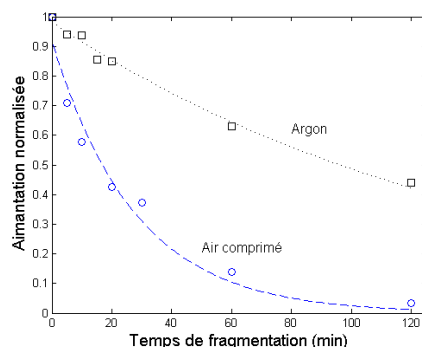


Figure 4-7: Aimantation normalisée de NPs de Co en fonction du temps de fragmentation et dégazée par un flux d'air comprimé ou d'argon. Les lignes pointillées correspondent à des décroissances exponentielles.

La figure 4.7 montre le ratio d'aimantation à saturation en fonction du temps de traitement selon le type de gaz utilisé. Les lignes pointillées représentent une régression exponentielle  $\exp(-t/\tau)$  dont les temps caractéristiques sont de  $\tau_{\text{air}} = 27 \pm 5$  min et  $\tau_{\text{argon}} = 142 \pm 10$  min. Bien que le diamètre moyen ait évolué de 28 à 12nm, aucune modification significative du rayon ne fut observée au-delà de 30 minutes (équilibre entre fragmentation et coalescence). Néanmoins, le volume oxydé de la NP continue d'augmenter car elle continue de se briser et d'être exposée à de l'oxygène.

Autant dans le cas de l'ablation que de la fragmentation, la présence d'oxygène dissout dans la solution entraîne une vitesse d'oxydation environ 5 fois supérieure que lorsque la solution est saturée d'argon ou d'azote bien que la concentration d'oxygène soit nettement inférieure à celle du solvant. Ceci s'explique par le fait que la diffusion de l'oxygène dissout par mouvement brownien est beaucoup plus grande que celle du solvant et qu'il ne requiert pas d'être décomposé, comme le solvant, pour pouvoir interagir avec les NPs.



### 4.3.2 Formation de couronnes de carbone

Tel que nous l'avons précédemment mentionné, le toluène peut être décomposé [73,155] afin de former des matrices / couronnes de carbone. La figure 4-8 montre le résultat d'une ablation femtoseconde dans du toluène sous une puissance de 120 mW (11 minutes dans un volume de 10 mL, les autres conditions étant identiques à celles de l'article) selon le type de dégazage préalablement effectué. En absence d'oxygène, le toluène a interagi avec le plasma et les NPs chaudes formant ainsi une matrice de carbone et a emprisonné les NPs avec leurs voisins : elles ne sont plus indépendantes en solution. En contrepartie, la synthèse en présence d'oxygène permet de ne pas observer de carbone sur les particules. Amendola et al [73] ont montré que la couche de carbone provenant de la décomposition du toluène pouvait être retirée sous une forte oxydation. Cependant, la courte durée des procédés lasers femtosecondes favoriserait plutôt une interaction de l'oxygène dissout avec la surface des NPs ainsi qu'avec le toluène décomposé afin de les passiver et de prévenir leur interaction. La présence d'oxygène a aussi contribué à l'observation d'une modification de la taille des NPs comme le montre la figure 4.9. La présence de la matrice de carbone a comme effet de stabiliser les NPs en les emprisonnant, ce qui empêche leur croissance une fois la couronne de carbone formée qui agit comme une barrière. Parmi les solvants utilisés, la formation de cette couche de carbone n'a été observée que pour le toluène car son cycle de benzène se décompose sous une énergie faible comparativement aux composés non aromatiques [155].

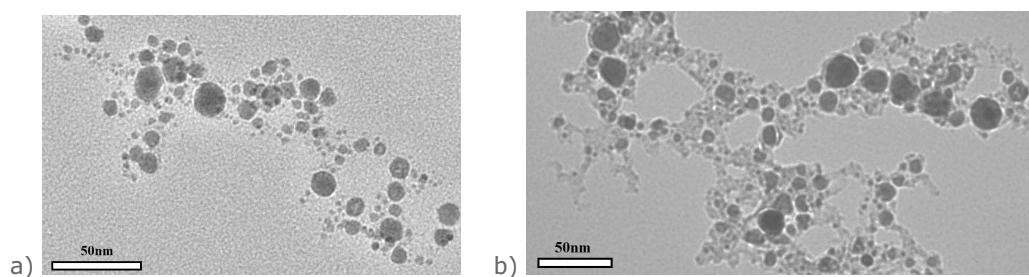


Figure 4-8: Synthèse de NPs de Co dans le toluène dégazé a) à l'air comprimé ou b) à l'azote. En absence d'oxygène, on remarque que le carbone a formé une matrice autour des NPs.



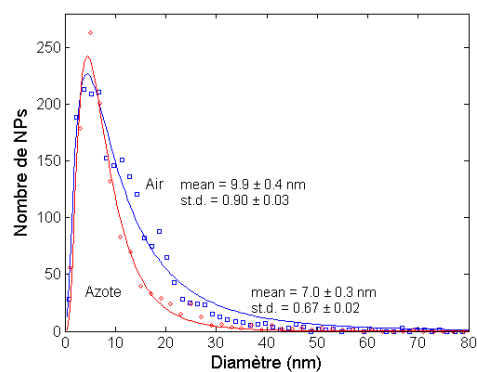


Figure 4-9: Distribution de taille de NPs de Co produites dans le toluène dégazé à l'air comprimé ou à l'azote. Les paramètres *mean* et *st.d.* indiquent respectivement la moyenne et la déviation standard qui décrivent la distribution log-normale de diamètre. L'erreur correspond à un intervalle de confiance de 95% déterminé numériquement.



## CHAPITRE 5 PROPRIÉTÉS DES NPS ET DES ALLIAGES MAGNÉTIQUES

Ce chapitre se subdivise en trois sections afin de couvrir les propriétés magnétiques des NPs fabriquées par laser. Nous verrons dans un premier temps le comportement magnétique des NPs fabriquées par ablation et fragmentation à partir d'une cible composée de cobalt afin d'identifier l'influence des paramètres des procédés lasers sur la courbe d'aimantation. En second lieu, nous présenterons un article publié dans la revue *Journal of Applied Physics* en 2012 qui traite du comportement de NPs composées d'alliage entre le fer, le cobalt et le nickel. Nous verrons des différences sur l'aimantation à saturation comparativement au comportement attendu de Slater-Pauling pour les solides massifs. Finalement, nous observerons le comportement des NPs en fonction de la température lors de recuits dans différents milieux : colle de céramique, polystyrène et acétone. L'acétone permettra d'étudier l'impact des recuits lors du processus de synthèse. En revanche, les recuits des NPs figées permettront de déterminer le comportement magnétique des particules grâce au polystyrène (pour des basses températures, NPs indépendantes et isolées) ou à la céramique (pour des hautes températures, NPs juxtaposées).

### 5.1 Influence de l'ablation et de la fragmentation sur la courbe d'aimantation

Comme nous l'avons vu précédemment, la synthèse dans l'acétone nous permettra d'obtenir des NPs dont les dimensions sont contrôlées et reproductibles et qui sont, après fragmentation, dans le voisinage du diamètre critique superparamagnétique du cobalt. Puisque l'étude des propriétés magnétiques requiert la synthèse d'une quantité suffisante de NPs afin de mesurer un signal nettement au-dessus du bruit, la synthèse de NPs est effectuée par ablation femtoseconde à forte puissance afin d'optimiser la production. Néanmoins, la position du point focal par rapport à la surface de l'échantillon peut modifier les propriétés structurales des NPs générées selon la littérature [23,46]. Afin de vérifier son influence sur la réponse magnétique des particules, nous avons fabriqué des NPs en utilisant la technique d'ablation décrite précédemment dans 20 mL d'acétone sous une puissance laser de 615 mW pour une durée de 15 minutes (afin de limiter l'absorption du faisceau laser par les NPs en solution). Durant l'expérience, le niveau d'acétone a été continuellement corrigé afin de maintenir le volume constant. La figure 5.1 montre l'aimantation ainsi obtenue en fonction de la position du point focal sous la surface de la cible.



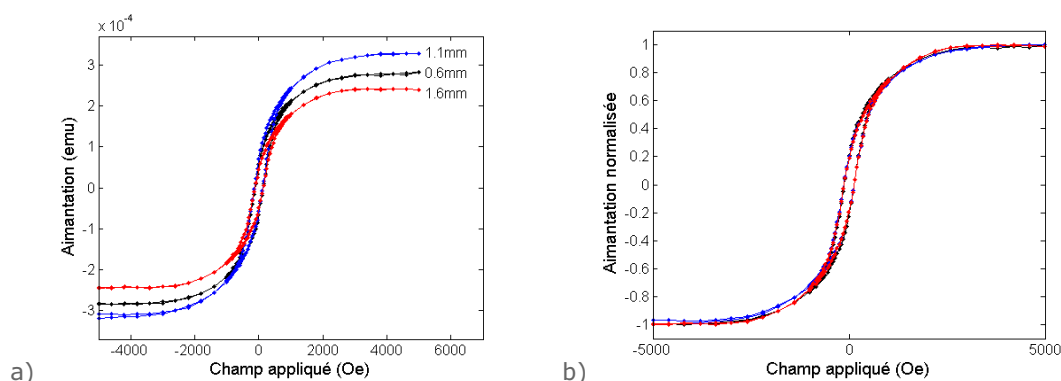


Figure 5-1: Courbe d'aimantation de NPs figées dans du polystyrène et produites par ablation dans de l'acétone pour trois positions focales situées sous la surface de la cible montrant a) le signal brut et b) le signal normalisé pour un champ de 5000 Oe ( $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

La forme de la courbe d'aimantation (figure 5.1b) se superpose dans les trois cas et nous indique que la distribution de taille des NPs est probablement identique. Une hystérésis avec un champ coercitif de 150 Oe est visible indiquant qu'une partie des NPs adoptent un comportement ferromagnétique tel qu'attendu car leur taille moyenne de 21 nm est plus grande que le diamètre superparamagnétique de 8 nm basé sur les propriétés du cobalt cristallin massif. En revanche, la quantité de NPs produite varie en fonction de la position du point focal (figure 5.1a) et est maximisée pour la valeur de 1.1 mm ce qui est consistant avec la littérature [23,46].

Lors de la fragmentation, la taille des NPs diminue et entraînera donc un changement de leur état ferromagnétique vers un état superparamagnétique (figure 5.2a). Cette réduction de taille aura plusieurs répercussions sur les propriétés magnétiques. Tout d'abord, comme nous l'avons préalablement mentionné, l'augmentation de la surface fera en sorte qu'une plus grande quantité de NPs soient exposées à l'oxygène et deviennent antiferromagnétiques faisant diminuer l'aimantation. La fragmentation des NPs est aussi visible au travers de la réduction de la valeur du champ coercitif (figure 5.2b) qui est nul pour les NPs superparamagnétiques et qui diminue selon l'équation 3.24 lorsque les dimensions se rapprochent du rayon critique. Le champ coercitif global ne devient cependant pas égal à zéro car il y a une faible fraction des NPs qui ont un rayon magnétique (rayon de la NP qui n'est pas oxydé) légèrement au-dessus du rayon critique.



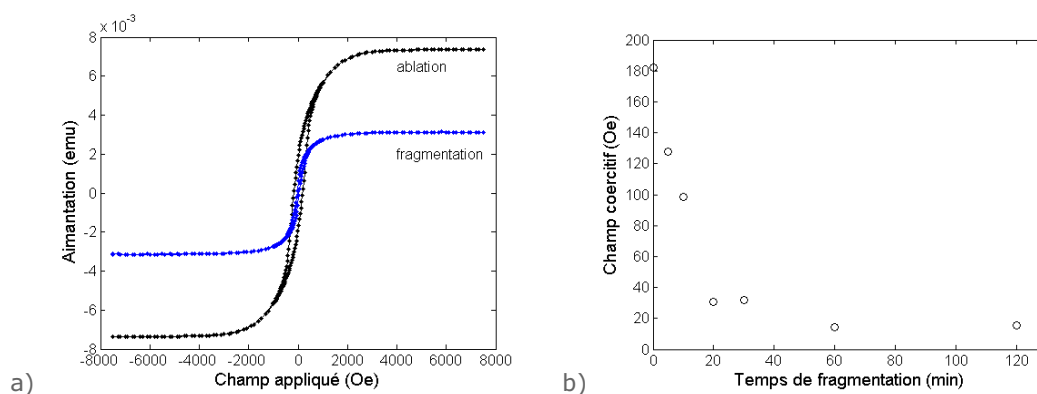


Figure 5-2: a) Courbe d'aimantation de NPs ablatées avant et après fragmentation de 120 minutes. b) Champ coercitif des NPs en fonction du temps de fragmentation basé sur une interpolation linéaire (l'erreur est d'environ 5 Oe) ( $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

## 5.2 Formation d'alliages par la technique de fragmentation

La technique de fragmentation peut être utilisée afin d'induire la formation d'alliages à partir de NPs composées de matériaux de nature différente. Pour ce faire, les NPs de chaque élément sont d'abord synthétisées par ablation dans l'acétone sous une puissance de 760 mW (60 minutes, 30 mL) afin d'augmenter le taux de production. Les solutions sont ensuite mélangées dans une proportion correspondant à la fraction volumique des éléments que nous souhaitons produire et une fragmentation (760 mW, 30 min, 15 mL) est effectuée sur ce mélange binaire. Les NPs (Fe, Co et Ni) ainsi produites à partir des mêmes conditions de synthèse ont des tailles similaires comme le montre le tableau 5.1 (déterminées à partir de mesures TEM).

Tableau 5.1: Taille des NPs produites à partir du double processus d'ablation et de fragmentation.

Matériau	P (mW)	D (nm)
Co	740	12
Fe	740	11
Ni	740	11
FeCo	860	12
FeCo <sub>2</sub>	740	12
Fe <sub>2</sub> Co	740	11

Les NPs ainsi produites ont été caractérisées à partir de mesures de spectroscopie dispersive en énergie de diffraction de rayons X (EDXS) réalisées à partir du TEM. Les résultats pour 4 NPs de tailles différentes sont compilés dans le tableau 5.2. La composition des NPs est identique, avec une précision de 1%, à celle de la concentration initiale du mélange. Le processus de



fragmentation a donc permis par une succession de cassures des particules et de coalescences des fragments de produire une homogénéisation de la distribution des différents éléments dans l'ensemble des NPs et ainsi de former des alliages entre les métaux de transitions étudiés.

Tableau 5.2: Compositions, déterminée par EDXS, de NPs produites par fragmentation d'une solution constituée de 50% de NPs de Fe et de 50% de NPs de Co.

Taille NP (nm)	Fraction de Fe
10	50.4 %
20	50.2 %
20	49 %
40	48.9 %

### **5.3 Article intitulé « Amorphous Slater-Pauling like behaviour in magnetic nanoparticles alloys synthesized in liquids »**

#### **5.3.1 Authors**

Paul Boyer, David Ménard, Michel Meunier

Département de Génie Physique, Regroupement Québécois des Matériaux de Pointe, Laser Processing and Plasmonic Laboratory, École Polytechnique de Montréal.

#### **Present address**

Case Postale 6079, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada.

#### **5.3.2 Abstract**

Nanoparticles of Fe, Co, Ni and their alloys, with an average diameter of 12 nm were synthesized in liquids using a laser. Their saturation magnetization exhibited a Slater-Pauling-like behaviour with two main differences compared to that expected in bulk materials. First, the amplitude of the magnetization was found to be roughly 5 times smaller. Secondly, the disappearance of the ferromagnetic behaviour occurred at Ni instead of the expected  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}$ . The behaviour can be explained by the presence of non-magnetic oxidized shells which reduced the fraction of ferromagnetic atoms and induce through strain an amorphous structure in the metallic core.



Annealing at 500 K leads to some crystallization of the particles and thus to a partial recovery of the expected magnetization.

**Keywords:** Slater-Pauling, nanoparticles, magnetism, amorphous, transition metals, oxidation, magnetization, alloys.

### 5.3.3 Introduction

Ferromagnetic (FM) nanoparticles (NPs) have received considerable attention in the recent years due to their potential in biomedical applications such as hyperthermia [6,10], drug delivery [6,10] and magnetic resonance imaging enhancement [6,156]. Several of these applications are critically dependent on the saturation magnetization of the particles. In the case of bulk metallic alloys, the saturation magnetization is usually described by the Slater-Pauling curve [95,96], that is, the magnetization is a function of the valence electron number per atom of *3d* transition metal. Slater-Pauling behaviour is also observed in Ni thin films grown and measured in-situ under vacuum which preserve their bulk magnetization down to thicknesses of 2 nm for temperatures below 300 K [157]. For films having thicknesses of few atomic layers, theoretical studies showed that fluctuations of the Ni magnetization could occur due to an increase of *sp-d* hybridization with the substrate but disappeared after 4 atomic layers [158,159].

In small metallic NPs, the observed magnetization values often differ from that of the bulk materials. Recent publications report values of the saturation magnetization for small Co NPs at room temperature between 1 and 158 emu/g as opposed to 143 emu/g for bulk Co. Values above 80 emu/g are found when the NPs are larger than 25 nm [133,134,160], when very dense surfactants are used like oleic acid [131] or when the NPs are successfully encapsulated or placed inside a core-shell structure before oxidation could occur [124,138,140,142]. For NPs becoming smaller than 15nm, saturation magnetization below 30 emu/g are usually observed. They are presumably originating from the formation of a non-magnetic oxide shell around the NPs [126,127,129,130] or from interaction with a non-magnetic shell (magnetization reduction as the shell thickness increases in W [122] and SiO<sub>2</sub> [124]). Moreover, NPs below 10 nm have magnetic properties that differ from the bulk due to their finite size and high surface to volume ratio. The surface atoms have a reduced coordination number that leads to a modified anisotropy and easy axis orientation [102,104,107] which can alter the magnetization leaving the core and the shell with different properties. At very low temperatures (2K), Chen et al. [161] have reported that the



surface shell in oxide free Co NPs with a diameter of 2 nm leads to an increase by 30% of the saturation magnetization. Defects and vacancies inside the core are also known to lower the magnetization per magnetic sites and to alter the local easy axis orientation [120].

Making oxide free metallic NPs is challenging since these NPs tend to form core-shell structures with oxide shell thicknesses of 1-2 nm [114,162]. This work is aimed at characterizing the saturation magnetization of 12 nm NPs alloy of Fe, Co and Ni made by laser ablation and fragmentation [28,30] in acetone and without using surfactants or reducing agents to keep the NPs free of impurities. Comparisons with the Slater-Pauling curve, along with other characterization, suggest that the decrease of magnetization does not only occur from the creation of a non-magnetic shell but also from an amorphous structure of the NPs core.

### 5.3.4 Experimental

NPs were synthesized by a two-step process using a femtosecond laser (Spectra Physics, Hurricane, 120 fs, 0.9 mJ/pulse, 10 kHz, 800 nm) at 700 mW [163]. For the first step, laser ablation was performed on targets of 99.9% pure Fe, Co or Ni. The ablation took place in 30 mL of acetone to limit oxidation [162]. The laser was focalized with a 15 cm lens 1.6 mm below the target surface to avoid non linear effects in the liquid and to transfer a maximum of energy to the target. Processing time for this step was 60 minutes. Fragmentation of the NPs, of either one or a mix of two elements, was subsequently performed to reduce their size and to induce intermixing. This second step was done with the same laser settings except for the focalization point that was fixed 5 mm below the liquid surface. The solution was stirred using an argon gas during this 60 minutes long fragmentation step. The NPs size distributions were subsequently probed by transmission electron microscopy (TEM) using a Jeol-2100F on NPs dried on a carbon coated copper grid. Energy dispersive X-ray scattering (EDXS) measurements were also performed on single particles for chemical analysis. Structural analysis was completed by X-ray diffraction (XRD, X'PERT from Philips). The magnetic measurements were performed with a vibrating sample magnetometer (VSM, EV9 from ADE Technology) at room temperature on samples consisting of NPs dried at 60 °C in air on a silicon substrate and fixed in a polystyrene matrix. In-situ annealings were performed within the VSM by submitting the sample to a heated flow of argon. For this part, the NPs are dried on a silicon substrate and covered with a ceramic adhesive.



### 5.3.5 Results and discussion

TEM characterization was performed on the NPs synthesized by the two-step femtosecond laser process. Figure 5.3 shows a representative picture of a sample of Co NPs. The NPs are spherical and reveals a log-normal size distribution as evaluated from samples of more than 500 NPs [164]. A median diameter of 12 nm and a standard deviation  $\sigma_{std} = 0.43$  were obtained using an image recognition software analysis. These results could be reproduced from sample to sample and for each material with a precision better than 1 nm. No significant differences in the size distributions were observed for the synthesis of either Fe, Co, Ni and their alloys. EDXS analysis in the TEM (not shown) performed on individual NPs allowed us to verify that their stoichiometry was identical to that of the initial colloid mixture ratio with a maximum error of 1%. This indicates that the fragmentation induces good intermixing between the NPs, allowing an easy control of the alloy stoichiometry from the initial concentrations of NPs.

No crystalline structure could be observed on the fragmented NPs from XRD characterization. Figure 5.4 shows the XRD spectra for a sample of Co NPs. While the results suggest an amorphous state for the ablated or the fragmented NPs, a crystalline structure consistent with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  could be observed after they were annealed for one hour in air. The same amorphous structure has also been observed for Fe and Ni NPs as shown in the supplementary material section. Based on the Scherrer formula [80], the average crystallite diameter would be estimated as 1.4 nm which is much smaller than the size observed in TEM. This discrepancy can be attributed to the short range atomic ordering [15,165] in the amorphous structure. The lack of a long range order results in a reduction of the number of interfering parallel atomic planes. Although this does not alter the constructive interferences, the quality of the destructive ones decreases in the vicinity of the diffraction peaks due to the reduction of the number of interfering rays and therefore broadens the XRD peaks leading to an underestimation of the nanoparticle size.



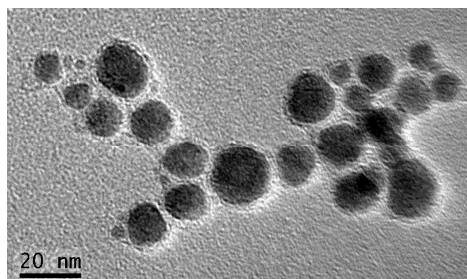


Figure 5-3: TEM picture showing spherical Co NPs with an average size of 12 nm.

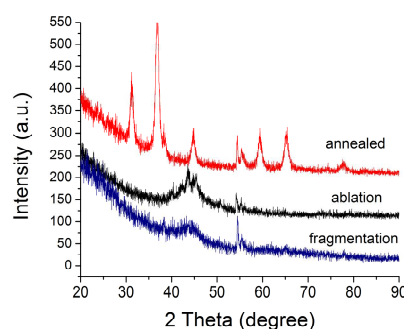


Figure 5-4: XRD spectra of Co NPs after ablation, fragmentation or one hour annealing at 275 °C in air. The crystalline structure is amorphous after laser ablation or fragmentation and is a crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  after annealing.

The magnetization curves were measured at room temperature on each fragmented samples. Fields were varied from -7500 to 7500 in steps of 300 Oe and with steps of 30 Oe from -1000 to 1000. Figure 5.5 shows a typical result as observed in fragmented cobalt NPs. The overall S-shaped anhysteretic curves strongly suggested a superparamagnetic (SPM) behaviour. This was further confirmed on some of the samples from the invariability of the  $M$  vs  $H/T$  curves measured between 300 and 400 K. The saturated magnetic moments of the sample, on the order of  $5 \times 10^{-3}$  emu, were about two orders of magnitude greater than the one from the sample holder ( $1.5 \times 10^{-5}$  emu). Only the pure Ni sample required to be compensated for the induced diamagnetic signal from the sample holder, which was done by applying a linear correction based on the high field data. A small hysteresis could be observed in the Fe-Co alloys and is believed to originate from a small fraction of NPs with size above threshold for the FM to SPM transition.

Assuming that all samples are in a SPM state, the distribution of their magnetic diameter can be extracted through numerical minimization of:



$$M_{norm} = \frac{M(H)}{M_S} = \int \left[ \frac{1}{R\sigma_{std}\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\ln(R)-\ln(\alpha_m))^2}{2\sigma_{std}^2}\right) \right] \left[ \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] dR \quad (5.1)$$

where  $R$  is the NP radius,  $\alpha_m$  and  $\sigma_{std}$  are respectively the log-normal mean NPs radius and standard deviation,  $H$  is the magnetic field,  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature,  $\mu$  is the NPs magnetic moment,  $M_S$  is the saturation magnetization and  $M_{norm}$  is the magnetization curve normalized to 1. The term in the first bracket is the log-normal size distribution and the second one is the Langevin function describing the normalized average magnetization of a SPM particle with a magnetic moment of  $\mu = M_S(4\pi R^3/3)$ . Assuming that the  $M_S$  value corresponds to that of the bulk particles, the values of  $\alpha_m$  and  $\sigma_{std}$  which minimise the deviation between the experimental magnetization curve and equation 5.1 can be numerically extracted. Further, assuming that the particles have a core-shell structure, for which the magnetic core has the same properties as the bulk and the shell is non-ferromagnetic, a fit with the experimental results shown on Figure 5.5 allows us to obtain a mean diameter and standard deviation of 9.2 nm and  $\sigma_{std} = 0.28$  respectively. Very similar values, with variations on the order of a fraction of nm, are obtained for all samples. Although these values are smaller than those obtained by TEM, they would be in good agreement with some values reported for other NPs in the literature [114,162] by considering a 1.4 nm thick AFM oxide shell.

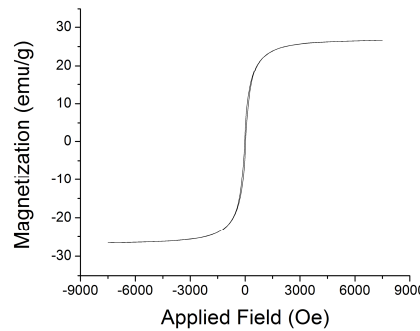


Figure 5-5: Typical magnetization curve of Co NPs showing superparamagnetism with a saturation magnetization of 27 emu/g (1 emu/g = 1 Am<sup>2</sup>/kg, 1 Oe = 10<sup>3</sup>/4 $\pi$  A/m).



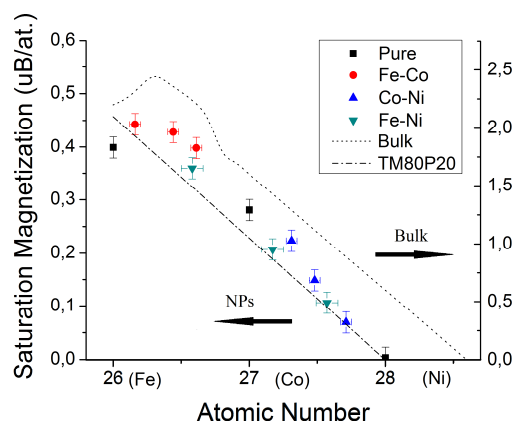


Figure 5-6: NPs room temperature (left) and bulk Slater-Pauling [96] at 0 K (right) saturation magnetization of Fe, Co, Ni and their alloys.  $\text{TM}_{80}\text{P}_{20}$  indicates the magnetization of an amorphous bulk alloy made of 80% transition metal and 20% P.

In order to gain a better understanding of magnetic NPs, we have measured the saturation magnetization of alloys made of Fe, Co and Ni. Figure 5.6 shows the room temperature Slater-Pauling-like behaviour [15] exhibited by the NPs. The expected bulk behaviour at 0 K is also shown for comparison, but on a different scale (right axis on the figure). Note that the moments are given in units of Bohr magneton per atom, assuming that all atoms in the NPs are equally magnetic. While the general behaviour of the bulk materials is preserved, the magnetization is much smaller than the expected bulk values: about 5 times smaller for Fe and Co. According to some studies [126,127,129,130], this reduction could be attributed to the formation of an AFM oxide shell around the NPs resulting in a lower fraction of ferromagnetic atoms. If this was the only effect, the Slater-Pauling curve would only be expected to scale down by a fix factor corresponding to the volume ratio between the core and the NP, without altering its overall shape. Upon closer analysis, the transition from the FM to the paramagnetic state occurs at Ni instead of the expected  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}$  [96]. Besides being reduced in amplitude, the curve is thus also shifted to the left (toward Fe), as observed in amorphous materials [15] as indicated by the dashed-dotted line on the graph ( $\text{TM}_{80}\text{P}_{20}$ ). This corresponds to a reduction of 0.6  $\mu_B/\text{at.}$  for an amorphous structure through the use of B, P or Si to stabilize the glassy state. Considering this, in the case of our samples, this would lead to a 2.5 nm thick AFM oxide shell with a mean magnetic diameter of 7.0 nm. Although this assumption gives an upper boundary on the thickness of the oxide shell, the core volume is significantly smaller than the one obtained from equation 5.1.



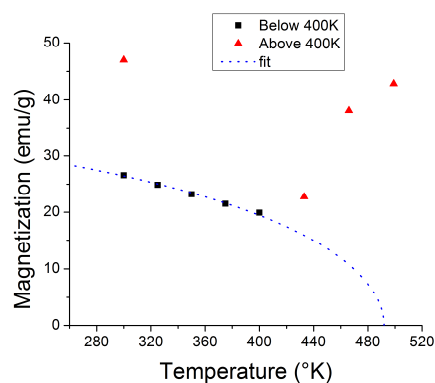


Figure 5-7: magnetization of Co NPs as a function of temperature and the fit for the NPs heated below 400K computed from the model of Stifler [166] using equations 2 and 3 ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

Magnetization curves were also measured in the temperature range of 300 K to 500 K on the cobalt samples. The saturation magnetization is shown in Figure 5.7. For temperatures below 400 K, the values of the magnetization decrease steadily with increasing temperature and are reversible. However, above 400 K, the sample undergoes irreversible changes resulting in the appearance of hysteresis along with the irreversible increase of the magnetization (increased up to a temperature of 500 K). Following this heat treatment, the transformed sample exhibited a somewhat higher magnetization which is reversible between 500 K and 300 K (our measurement range). The hysteresis at 300 K, after annealing at 500 K, is shown in Figure 5.8. The result indicates a clear FM state with a coercive field of 1130 Oe and a remanent to saturation magnetization ratio of 0.414, values that are closer to those expected for bulk hcp Co [167]. A possible explanation for the increased magnetization and disappearance of the superparamagnetic state, when heating above 400 K, is that the NPs dried on silicon merged with their neighbours and crystallized. Since the NPs were capped, we do not expect any significant oxidation reduction. The increased magnetization is thus likely due to an increase of the crystallinity and to the reduction of the interface area between the core and the shell resulting from the NPs coalescence.

A direct measurement of the Curie temperature could not be achieved but a very rough estimate can be obtained based on a model from Stifler [166]. According to this model, the temperature and the magnetization are linked through:



$$T = \frac{3\theta_C}{\gamma_H} \frac{M}{M_0} \quad (5.2)$$

$$\frac{M}{M_0} = \coth(\gamma_H) - \frac{1}{\gamma_H} \quad (5.3)$$

where  $\theta_C$  is the Curie temperature,  $M$  is magnetization at a given temperature  $T$  and  $M_0$  is the saturation magnetization at 0 K. From equation 5.3, we can obtain  $\gamma_H$  numerically from the ratio  $M/M_0$ . Therefore assuming we know  $M_0$ , we can compute  $\theta_C$  by taking the best fit from equation 5.2 using the values of  $M$  vs  $T$  from Figure 5.7. The best fit is obtained by iterating the value of  $M_0$  to find the smaller standard deviation between the computed values of the Curie temperature for a given value of  $M_0$ . The optimal values for the experimental data below 400 K are  $M_0 = 36.8$  emu/g and  $\theta_C = 492$  K (dotted line on Figure 5.7), whereas the sample annealed at 500 K exhibits values of  $M_0 = 51.6$  emu/g and  $\theta_C = 1230$  K, which is close to the expected bulk value of 1388 K. Similar reduction of  $\theta_C$  for the amorphous NPs has been observed in bulk amorphous Co containing B or P [15]. This reduction is not limited to Co NPs as can be seen for  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$  and  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{42}$  in the supplementary material section.

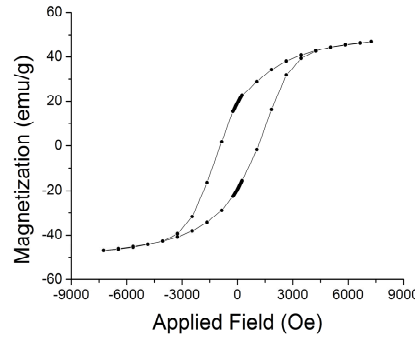


Figure 5-8: Room temperature hysteresis curve of Co NPs after been annealed at 500 K. The coercive field and the remanent to saturation magnetization ratio are close to those of bulk hcp Co (1 emu/g = 1 Am<sup>2</sup>/kg, 1 Oe = 10<sup>3</sup>/4 $\pi$  A/m).

In summary, we have synthesized NPs free of surfactants in order to study the magnetization of the NPs alone (without charge transfer). Although the size dispersion is wider than those from chemical synthesis, the reproducibility of the synthesized particles is high. Moreover, the majority of the NPs are in the vicinity of 12 nm (80% are within a radius of +/- 1.5 nm based on the magnetic measurements) which allows us to analyse their collective behaviours. The absence



of satellite peaks in the XRD spectra, the lower estimated Curie temperature and the lower observed magnetization as compared to bulk values and the shifted Slater-Pauling-like behaviour are all consistent with the NPs being in an amorphous state and this in spite of the fact that no non-magnetic atoms were used to stabilize them into a glassy state. An important difference with the bulk material is the presence of an oxide shell with a different lattice parameter than that of the core. As the bulk modulus and volumes of the core and the shell are similar, this mismatch may result in important lattice strains which are likely to result in defects at the interface between the core and the shell and within each phase. We believe that these defects are responsible for the formation and stabilisation of the observed glassy state that leads to the reduction of the magnetization and of the Curie temperature. This modification of the magnetization induced by the strain could also explain why the saturation magnetization of Co NPs capped with W [122] or SiO<sub>2</sub> [124] decreases as the shell thickness increases.

Indeed, Co NPs reported here exhibit comparable saturation magnetization (27 emu/g) to that of other NPs of similar size and exposed to oxygen published in the literature [126,127,129,130]. This leads us to believe that this amorphous Slater-Pauling-like behaviour in small NPs may not necessarily be limited to the NPs fabricated by the laser synthesis technique.

### 5.3.6 Conclusion

A two-step femtosecond laser process (ablation followed by fragmentation) enabled us to synthesize NPs alloys of Fe, Co and Ni, with an average diameter of 12 nm. Investigations of their magnetic properties showed a reduction of the saturation magnetization and of the Curie temperature which is attributed to the formation of an oxide shell around the NPs. We believe that this shell is responsible for the formation and stabilization of the metals into a glassy state, as also supported by XRD measurements. The amorphous structure did not require the use of any non-magnetic atoms such as B, P or Si, as it is often the case with bulk materials. Overall, our results suggest that the oxidation of small NPs would not only create a non-ferromagnetic (often antiferromagnetic) shell which do not directly contribute to the ferromagnetism but also alter the crystalline and magnetic structure of the core leading to a strong reduction of the saturation magnetization and of the Curie temperature. The fact that the obtained values of magnetization are similar to those of oxygen exposed NPs of similar size reported in the literature suggests that these mechanisms are probably not limited to our laser-based synthesis technique. While



annealing at 500 K appears to help increasing the NPs magnetization, this temperature is difficult to achieve in liquids and NPs aggregation and coalescence would need to be prevented.

### 5.3.7 Acknowledgments

This work was supported by the Canadian Research Chair on laser micro/nano-engineering of materials and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada. The authors would like to acknowledge Yves Drolet for technical assistance.

### 5.3.8 Supplementary material

See supplementary material on the AIP Web site for the XRD spectra of Fe, Co and Ni after ablation showing amorphous structures in the NPs, and the saturation magnetization as a function of temperature of  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$  and  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{42}$  NPs and their extrapolated Curie temperature based on the model from Stiffler.

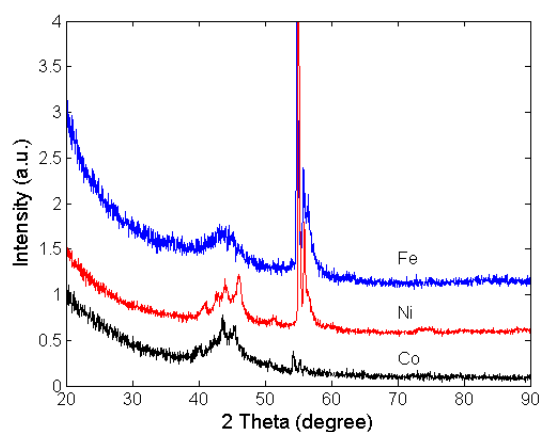


Figure 5-9: XRD spectra of Fe, Co and Ni nanoparticles after ablation in acetone. Since only the main peak is visible and broad, the structure is amorphous for all materials.



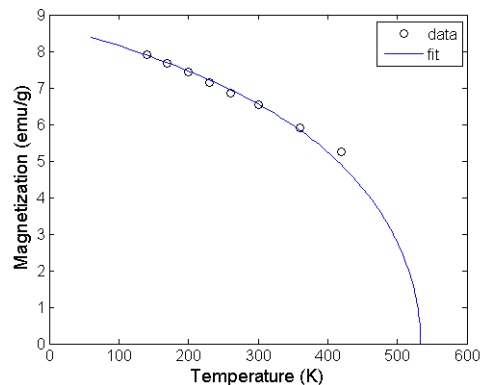


Figure 5-10: Saturation magnetization of  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$  nanoparticles as a function of temperature and the fit for the nanoparticles heated below 420 K computed from the model of Stifler using equations 2 and 3. The optimal values of the experimental data are  $M_0 = 8.7$  emu/g and  $\theta = 533$  K.

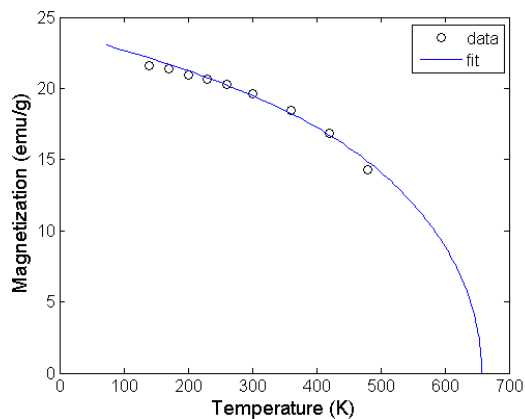


Figure 5-11: Saturation magnetization of  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{42}$  nanoparticles as a function of temperature and the fit for the nanoparticles heated below 480 K computed from the model of Stifler using equations 2 and 3. The optimal values of the experimental data are  $M_0 = 23.4$  emu/g and  $\theta = 657$  K.

## 5.4 Température et régimes d'aimantation du cobalt

Les NPs de cobalt présentées dans cet article ont majoritairement un comportement superparamagnétique car elles obéissent aux règles présentées à la section 3.2.1. En effet, elles ont un très faible champ coercitif de l'ordre de 17 Oe qui provient de la faible fraction des NPs dont la taille est au-delà du rayon critique de l'état superparamagnétique. De plus, comme le



montre la figure 5.12, les courbes d'aimantation en fonction de  $H/T$  se superposent presque parfaitement. Ce comportement n'est cependant pas observé pour des températures inférieures à 300 K comme le montre la figure 5.13 et le champ coercitif augmente lorsque la température diminue alors qu'il est relativement constant au-delà de 300 K (figure 5.14). Deux phénomènes sont à l'origine de ce changement de comportement. La réduction de la température fait en sorte que le rayon critique diminue de 8 nm (300 K) à 6 nm (140 K) selon l'équation 3.21 et qu'une plus grande fraction de NPs se retrouve dans l'état ferromagnétique et contribue à augmenter le champ coercitif de manière quasi linéaire. Cependant, ceci n'explique pas le saut du champ coercitif sous 300 K étant donné que les NPs produites par laser sont polydisperses. Son origine provient possiblement de la couche d'oxyde de cobalt qui est formée à la surface des NPs dont la température de Néel est de 291 K. À la température de la pièce, la couronne de CoO est dans un état paramagnétique et n'influence pas le comportement du cœur de Co. En revanche, dans son état antiferromagnétique, ses moments atomiques ont des orientations bien définies et interagissent avec ceux du cœur au niveau de leur interface. Comme nous l'avons mentionné dans la section 3.2.2.3, ceci aura comme impact de créer une anisotropie d'interface qui augmentera l'anisotropie globale de la NP. La couronne d'oxyde favorisera donc un état ferromagnétique dans le cœur en voulant bloquer l'orientation des spins voisins et modifiera de sorte le rayon critique superparamagnétique.

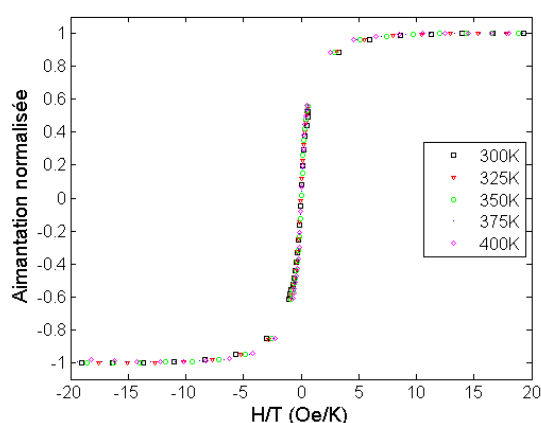


Figure 5-12: Courbes d'aimantation normalisée pour des NPs de Co fabriquées par fragmentation pour des températures supérieures à 300 K en fonction de  $H/T$  ( $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).



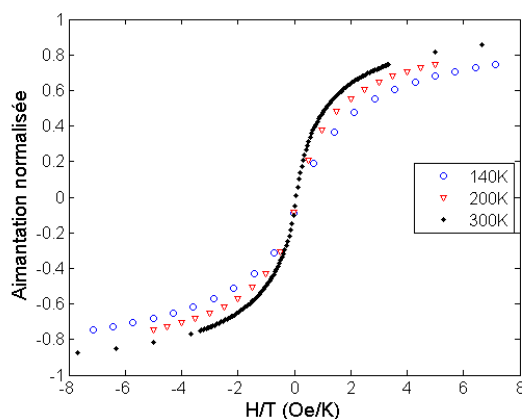


Figure 5-13: Courbes d'aimantation normalisée pour des NPs de Co fabriquées par fragmentation pour des températures inférieures à 300 K en fonction de  $H/T$  ( $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

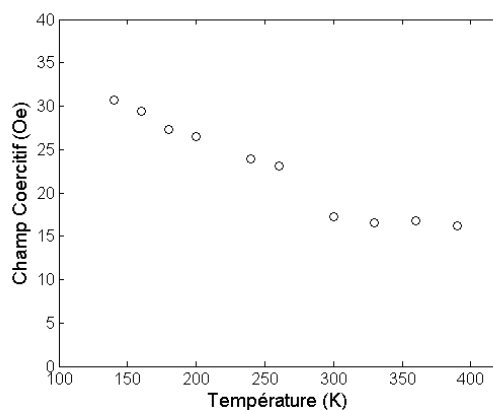


Figure 5-14: Variation du champ coercitif en fonction de la température pour des NPs de Co (l'erreur est de 2 Oe) ( $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

## 5.5 Recuit par laser de NPs

Lors des recuits effectués dans le VSM et présentés dans l'article, les NPs ont subi une transformation lorsque la température a dépassé 400 K et elles ont coalescé avec leurs voisins donnant ainsi une très grande hystérésis. Cependant, cette même énergie qui a contribué à les unir aurait pu contribuer à altérer leur structure et à faire relaxer leurs contraintes internes. Afin d'étudier les propriétés magnétiques en absence de coalescence, nous avons effectué des recuits par laser nanoseconde sur des NPs de Co synthétisées avec les mêmes conditions que celles de l'article (ablation suivie par fragmentation). Les recuits ont ensuite été effectués avec un laser Brillant-B dont les impulsions ont une durée de 5 ns en utilisant un faisceau laser non focalisé de



8 mm de diamètre. Dans un premier temps, les NPs ont été séchées dans une matrice de polystyrène afin de limiter leurs interactions et pouvoir mesurer leur comportement par le VSM. Le même échantillon a ainsi subi plusieurs recuits de 15 minutes avec une puissance augmentant progressivement tel que le montre la figure 5.15a. La température estimée (figure 5.15b) a été calculée à partir du modèle présenté à la section 1.3 en utilisant un coefficient d'absorption calculé par la théorie de Mie (section 2.3.1) de 0.0455 pour une NP de 6 nm de rayon. Étant donné la forme complexe du profil de température et du refroidissement rapide des particules, la température estimée présentée dans la figure 5.15 correspond à la valeur moyenne d'élévation de température obtenue par le modèle (environ la moitié de la valeur maximale d'élévation).

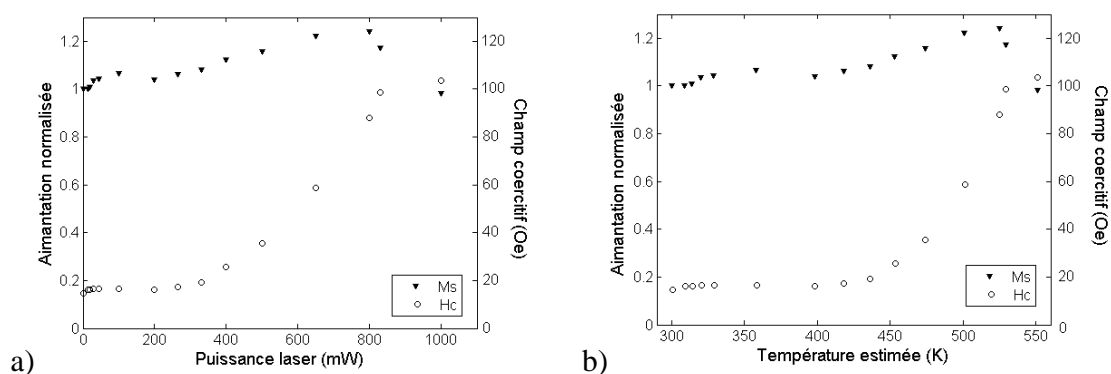


Figure 5-15: Évolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif de NPs de Co dans du polystyrène recuit successivement par laser nanoseconde pour des durées de 15 minutes en fonction a) de la puissance laser et b) de la température estimée numériquement.

La matrice de polystyrène ne reste pas intacte lors du procédé, même si elle est transparente, car elle sera chauffée par les NPs ainsi que par le substrat qui absorbe une partie de l'énergie du laser. Le polystyrène est connu pour subir une transition vitreuse autour de 90°C faisant diminuer son volume et le rendant cassant. Dans le cas de nos expériences, sa transformation commençait à s'effectuer autour de 500 mW. Sur la figure 5.15, on remarque une augmentation progressive de l'aimantation au fur et à mesure que les NPs sont exposées à une plus grande puissance laser (jusqu'à 800 mW). En revanche, le champ coercitif augmente continuellement indiquant que la cristallinité des NPs s'accroît. En effet, le recuit par laser permet de déposer l'énergie localement dans les nanoparticules durant de courtes périodes et la matrice de polystyrène les empêche de se déplacer. Les changements observés ne proviennent donc que des modifications induites dans les NPs et non pas de leur interaction. Les recuits qu'elles subissent contribuent à faire relaxer les



contraintes entre le cœur de cobalt et la couronne d'oxyde permettant d'obtenir un comportement magnétique dans le cœur qui est plus proche de son comportement cristallin. L'augmentation d'environ 20% de l'aimantation (soit  $0.06 \mu_B$ ) reste plus faible que l'augmentation de  $0.6 \mu_B$  attendue pour une transition vers un état complètement cristallin. Ceci indique qu'une partie des NPs ont subi une transformation de phase mais que la majorité n'a été que très peu influencée. En tenant compte de l'augmentation rapide du champ coercitif, nous pouvons affirmer que les NPs qui ont subi la transformation vers un état plus cristallin sont les plus grandes car le changement de la valeur du champ coercitif aurait été faible, voire inexistant, dans les NPs dont la taille est voisine ou plus petite que le rayon critique superparamagnétique. Finalement, les variations du champ coercitif et de l'aimantation à saturation se produisent lorsque la température moyenne dépasse 400 K comme pour les NPs figées dans la colle de céramique.

Les NPs peuvent aussi être stimulées en milieu liquide (acétone), suite à leur fragmentation, en effectuant un recuit nanoseconde sur des volumes de 15 mL durant 30 minutes suivant la même procédure que présentée à la section 4.1.4. Le recuit de NPs en milieu liquide montre un comportement différent se produisant pour des énergies plus faibles telles que représentées sur la figure 5.16.

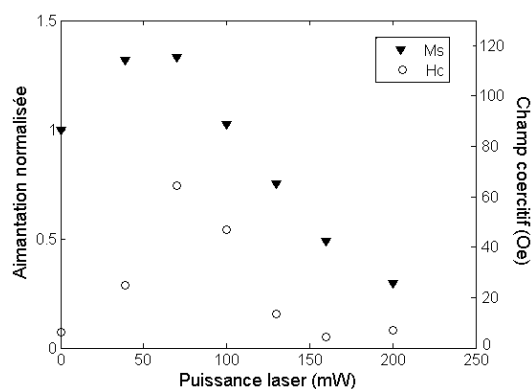


Figure 5-16: Évolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif pour des NPs de Co recuites distinctivement en milieu liquide (acétone) par laser nanoseconde.

L'aimantation à saturation a augmenté de 33% pour une puissance dix fois plus faible que dans le polystyrène. Au-delà de 75 mW, l'augmentation de la puissance ne fait que diminuer l'aimantation des NPs. De plus, contrairement au polystyrène, le champ coercitif suit le même comportement que l'aimantation. Dans tous les cas, des analyses TEM ont montré que le diamètre des NPs n'avait pas été altéré par le recuit laser. La chute importante de l'aimantation et



la réduction du champ coercitif indiquent une réduction du diamètre magnétique des NPs. Les NPs chaudes ont donc interagi avec l'acétone introduisant ainsi de l'oxygène et/ou du carbone dans leur structure. Néanmoins, l'augmentation initiale de leur aimantation montre encore une fois une augmentation de leur cristallinité.



## CHAPITRE 6 SYNTHÈSE DE STRUCTURES MÉTASTABLES CO-AU

La création de structures de type cœur-couronne dont la surface est constituée d'un métal noble est l'une des avenues explorées dans la littérature afin de protéger le cœur magnétique de l'oxydation (pour préserver l'aimantation à saturation) ainsi que pour augmenter la biocompatibilité. Cependant, ces structures restent difficiles à créer de par le désaccord du paramètre de maille entre les matériaux et nécessitent une synthèse en deux étapes (celle du cœur suivi par celle de la couronne). Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu un article publié en 2010 dans le *Journal of Physical Chemistry C* qui présente les propriétés de NPs composées de cobalt et d'or produites en utilisant la technique de fragmentation par laser. Bien que ces deux matériaux ne forment pas un alliage, les NPs produites par cette technique sont composées de ces deux éléments et l'influence de l'or sur le comportement magnétique est présentée. Dans un second temps, nous étudierons le comportement de ces NPs en fonction de la température et sous l'influence de recuits par laser nanoseconde. Il convient enfin de noter que cet article est paru deux ans avant celui présenté au chapitre précédent et peut donc parfois moins bien refléter notre compréhension des phénomènes résultant d'expériences subséquentes.

### 6.1 Article intitulé « Nanoclustered Co-Au particles fabricated by femtosecond laser fragmentation in liquids »

#### 6.1.1 Authors

Paul Boyer, David Ménard, Michel Meunier

Département de Génie Physique, Regroupement Québécois des Matériaux de Pointe, Laser Processing Laboratory, École Polytechnique de Montréal, Case Postale 6079, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada.

#### 6.1.2 Abstract

Heterostructured nanoparticles, consisting of Au and Co nanoclusters, have been synthesized by a two-step femtosecond laser technique. Au and Co targets were ablated and fragmented in acetone resulting in nanoparticles with an average diameter of 11 nm. Particles showed concomitant optical characteristics of Au and magnetic properties of Co. Energy dispersive x-ray scattering



confirmed the presence of both material in each nanoparticle and showed that the relative concentration of Au and Co can be controlled. Unalloyed Au nanoclusters are estimated to be 1.5 nm from x-ray diffraction measurement of the 220 peak width and position. Pure Co nanoparticles have a room temperature magnetization of 28 emu/g, much lower than the bulk value of 143 emu/g, probably due to surface oxidation. In the bimetallic nanostructures, Au replaced oxidized Co and protected the core from oxidation. Nanoparticles consisting of 68% Co and 32% Au showed a magnetization of 51.3 emu/g which represents a 83% increase per Co atom compared to pure Co nanoparticles.

**Keywords :** laser ablation, laser fragmentation, nanoparticles, oxydation, ferromagnetism, nanoclusters.

### 6.1.3 Introduction

Multifunctional nanoparticles with limited cytotoxicity and oxidation are highly desirable for biomedical applications [10]. When designed to simultaneously express two properties, such as specific light absorption and magnetic excitation, they may be used to diagnose and treat patients in a one-step process [10,168]. For instance, these nanoparticles (NPs) could be useful for in-vivo cell monitoring to study the effect of magnetic hyperthermia when they are too small to be resolved by magnetic imaging techniques. Furthermore, the presence of a modified surface chemistry can be expected to reduce the toxicity of transition metals. Ferromagnetic nanoparticles, having sizes around 10 nm, are suitable for biomedical applications [9,169]. In particular, metallic ferromagnets, such as Co, exhibit a much higher magnetization than magnetic oxides, which is an advantage for several applications [9,169]. However, since Co NPs oxidize easily [132,170], production of biomedical NPs exposed to oxygen results in the formation of a shell of antiferromagnetic oxides. As a result, their room temperature magnetization is greatly reduced as compared to that of the bulk material. This reduction is more effective in smaller NPs due to larger surface-to-core ratio. The oxide shell thickness, which varies according to the synthesis process, is usually around 2-2.5 nm [114,115].

For Co NPs around 10 nm exposed to oxygen, the highest reported room temperature magnetization is approximately 25 emu/g which is relatively small compared to the 143 emu/g value of the bulk material [114,171,172]. In order to overcome the oxidation problem, recent studies have focused on core-shell structures [10,71,173] or cores encapsulated [174] in a matrix



fabricated by chemical processes. However, these NPs still show a considerably reduced magnetization (10 emu/g for 18 nm NP with Au shell [173], 25 emu/g for 10 nm with Au shell [175] and 50 emu/g for 22 nm NP in SiO<sub>2</sub> [174]). These chemical processes also require environmentally unfriendly reducing agents and can leave impurities inside the NPs and on their surface. For materials without affinities such as Co and Au (different lattice parameters and surface tensions [176]), this often leads to the formation of non uniform shells [168]. A laser-assisted approach has been proposed [71] resulting in uniform Au shell around a Fe core by selectively heating and fragmenting Au NPs. However, this technique requires a matching of the material specific absorption with the wavelength of the laser used for each NP and is therefore limited in the choice of material to be synthesized.

Here, we report the synthesis of inhomogeneous bimetallic nanoparticles consisting of nanoclusters fabricated by pulsed laser processes. The technique is contamination-free [23,28,70,163] and allows one to produce NPs of any materials. The two step process (ablation followed by fragmentation) has been used to fabricate pure Au NPs [163] and Au-Ag alloys [90] that have elemental affinities. In addition, because the process involves rapid quenching of the NPs, nonequilibrium nanostructures can be fabricated between immiscible materials such as Co and Au reported in this paper. We show that these nonequilibrium processes can lead to the formation of NPs containing intermixed Co and Au nanoclusters presenting a significantly higher magnetization than those reported earlier for Co NPs of comparable size. Overall, the chemical and structural characterizations suggest that the NPs are a heterogeneous mix of smaller Co and Au nanoclusters. In what follows, we propose a synthesis process in which laser induced breakdown in liquid yields to nanoclusters binding with their neighbours [177] followed by a rapid quench to fix them in a non-equilibrium metastable state. This is also consistent with their solubility diagram [178] below 700 K which indicates no intermixing.

#### **6.1.4 Experimental section**

The steps to synthesize the NPs are as follows. Two targets of 99.9% Au and 99.9% Co were first ablated using a femtosecond laser (Spectra Physics, Hurricane, 120 fs, 0.9 mJ/pulse, 10 kHz, 800 nm). Ablations of the two materials are performed separately in 30 mL of acetone. The ablation lasted 60 minutes with the laser focused 1.6 mm below the target surface. The colloidal solutions of the different materials were then mixed together and the laser beam was focused for one hour



into the liquid to induce fragmentation. During that process, the solution was stirred by a nitrogen flow to prevent oxidation and to increase the intermixing of NPs. To further limit the oxidation of the NPs, we explored the possibility to use oxygen free chemicals like toluene, but these resulted in an undesirable carbon polymerization (not shown). Alternatively, laser processing was performed in N<sub>2</sub> degassed acetone in order to significantly reduce the oxidation as compared to NPs synthesized in water. The visible absorption was periodically measured using a Helwett Packard 8452A diode array spectrophotometer to probe the presence of a plasmonic absorption. The NPs sizes distribution was probed by transmission electron microscopy (TEM) using a Jeol JEM-2100F on NPs dried on a carbon coated copper grid. Energy dispersive x-ray scattering (EDXS) measurements were also performed on single particles for chemical analysis. Chemical and structural characterization were completed by X-ray diffraction (XRD, X'PERT from Philips) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Escalab 3 MKII from VG) on NPs dried on a Si monocrystal with a beam incidence of 2 degrees. The magnetic measurements were performed with a vibrating sample magnetometer (VSM, EV9 from ADE Technology) at room temperature on samples consisting of NPs dried at 100°C in air on a silicone substrate and fixed in a polystyrene matrix. In some cases, sample annealing has been carried out using a nanosecond Nd:YAG laser (Brilliant b from Quantel) with 5 ns pulses at 10 Hz using an unfocused 8 mm beam with an energy of 4 mJ/pulse.

### 6.1.5 Results and discussion

TEM analysis showed that the NPs after the two step process had an average diameter of 11 nm with a size dispersion of 6 nm. EDXS made on twelve single NP from 8 to 26 nm revealed the occurrence of material intermixing between pure Co and Au NPs. The mass ratio in each particle was approximately the same (within a few %) as that of the initial suspension before the fragmentation step. This indicates that the composition of the NPs can be essentially preserved and therefore adjusted from the initial colloidal ratio. The small dispersion is presumed to be caused by the non-uniform fragmentation process.

The visible absorption spectrum (Figure 6.1) was measured at various steps during the fragmentation. As shown, the specific absorption of Au near 520 nm gradually disappears with longer processing time, while no broadening is observed. This is consistent with our proposed structure of inhomogeneous nanoparticles. For instance, if core-shell structures would have been



formed, a red shift and a broadening of the specific absorption, expected to vary as a function of the gold shell thickness [179], would have been observed. Likewise, the formation of an alloy would have led to a plasmon absorption maximum depending linearly on the ratio of the constituent materials, resulting in a blue shift as seen in Ag-Cu [88] and Ag-Au [77] alloys. Since none of these phenomena occurs, we infer that the NPs are constituted of an assembly of small Au and Co nanoclusters. In agreement with our observation, very small (few nanometers) colloidal gold NPs have their plasmon peaks significantly decreased due to the limitation of the electron mean free path and the lost of the continuous density of states [180]. In addition, high ionicity of the Co matrix in which the Au nanoclusters are imbedded may further damp the plasmon peak. In samples with a higher Au ratio, the plasmon peak was partly recovered due to interactions between Au clusters.

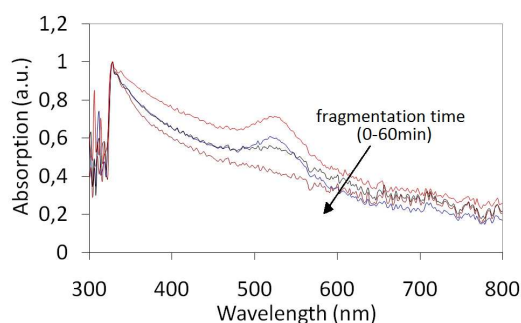


Figure 6-1: Absorption spectra of Co-Au for various fragmentation times show the gradual disappearing of Au peak as fragmentation time is increased.

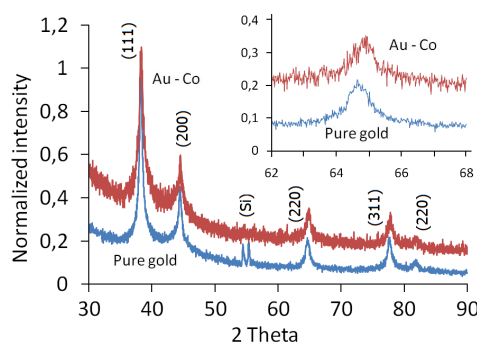


Figure 6-2: XRD spectrum of 68% Co and 32% Au NPs. The inset shows the 220 peaks around 64 degrees.

The presence of pure Au nanoclusters is further demonstrated by XRD measurements. As shown in Figure 6.2, the diffraction pattern indicates the presence of a well-defined Au structure, both



before and after the fragmentation of NPs. The absence of significant changes in the peaks position and intensities is interpreted as another evidence that Au is found in nanoclusters and that no alloying occurred with Co. The small shift of the 220 peak from  $64.69^\circ$  to  $64.84^\circ$ , along with its broadening (as shown in the inset), also support this interpretation. Note that consistent shift and broadening are also observed in the other peaks. According to Scherrer's equation [180], the broadening is a signature of a reduction in the nanoclusters size during fragmentation, indicating that the laser has indeed broken down the pure Au nanoparticles. For the 111 peak, the Scherrer equation leads to a size of 15.1 nm for pure Au and 12.3 nm for the Co-Au nanoclusters which is larger than the size (6 nm for pure Au NPs) deduced from TEM images. According to Huang et al [81], NPs made of an assembly of nanoclusters with defects between them would lead to a shift due to the difference of surface tension between the materials and the nanocluster size. Within this assumption, a reduction of the lattice parameter ( $a$ ) is given by:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{-2}{3} \chi_P \frac{\gamma_s}{R} \quad (6.1)$$

where  $\chi_P$  is the compressibility ( $4.54 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  for Au),  $\gamma_s$  is the surface stress (1.258 N/m for Au and 2.326 N/m for Co at room temperature) and  $R$  is the nanoparticle radius. Considering that the 220 peak of pure Au is located at  $64.65^\circ$ , the diameter is estimated from the previous equation to be  $7.0 \pm 1.4$  nm for the ablated nanoparticles and  $1.48 \pm 0.08$  nm for the fragmented nanoclusters. The former result agrees reasonably well with the average diameter of 6.5 nm obtained by TEM of ablated Au nanoparticles.

Figure 6.3 shows the NPs room temperature saturation magnetization per grams of Co (triangles) for samples with different atomic ratio of Au and Co. The atomic fractional ratio of Co ranges from  $r = 60\%$  to  $r = 100\%$  (pure Co). To highlight the influence of Au and put the results into perspective, we have also plotted the expected bulk magnetization resulting from (i) an inhomogeneous system with preserved Co and Au magnetic components and (ii) a  $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$  alloy with a Slater-Pauling behavior [15] (that is, alloying result in a linear variation of the moment per atom as a function of  $x$ , due to non integral number of electrons in the “ $d$ ” band). The occurrence of oxidation is expected to decrease the values by a constant factor without affecting the curve shapes. In contrast, for a core-shell structure, the oxidation of Co would have almost



continuously decreased upon increasing the Au fraction leading to an increase of the magnetization. None of these three models reflect the observed behavior.

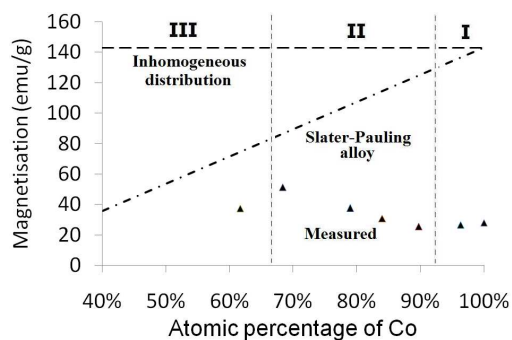


Figure 6-3: Magnetization of clustered Co-Au NPs per grams of Co (1 emu/g = 1 Am<sup>2</sup>/kg).

Upon closer analysis, we can define three distinct regions with different behavior that can be explained by the proposed clustered structure. In region 1 ( $r > 93\%$ ), a small fraction of Au nanoclusters are distributed randomly in the NPs, without apparent effect on the average Co magnetization. The NPs magnetization (around 28 emu/g) is much lower than the 143 emu/g room-temperature bulk value. This reduction would correspond to the presence of a 2.5 nm thick oxide shell around the NPs. In region 2 ( $65\% < r < 93\%$ ), the magnetization increases as the Co fraction decreases. The negative slope<sup>2</sup> of 132 emu/g(Co) is consistent with the gradual replacement of oxidized Co by Au atoms as the Au content is increased. Considering that the presence of multiple Au nanoclusters inside the NP is not favored, since it induces strain in Co due to lattice mismatch and increases the surface tension, Au nanoclusters are expected to migrate outwards, thus replacing Co nanoclusters that would have been oxidized upon contact with air. Under such circumstances, the presence of Au in the outer shell limits the oxidation of the Co core and the overall magnetic moment per Co atoms increases from 28 ( $r = 100\%$  Co) to 51.3 emu/g ( $r = 68\%$ ). This represents an 83% increase over the bare Co value. Finally, in the

<sup>2</sup> La pente de -132 emu/g lors du remplacement d'un atome de Co par un atome d'Au indique que l'Au apporterait avec lui une aimantation de 132 emu/g. Or, l'Au est paramagnétique et il ne peut pas contribuer à produire une telle aimantation qui est presque équivalente à celle du Co massif (148 emu/g). La justification de ce comportement provient du fait que l'Au remplace un atome de Co oxydé (c'est-à-dire un atome qui ne contribue pas à l'aimantation de la NP). Ce faisant, la normalisation de l'aimantation par le nombre total d'atomes de Co fait en sorte d'augmenter l'aimantation car la fraction volumique de Co non oxydé augmente.



third region ( $r < 65\%$ ), an excess of Au seems to produce a reduction of the magnetization. For these higher relative concentrations of Au, it appears more favorable for Au nanoclusters to aggregate together rather than migrate outward due to their proximity, thus leaving the Co nanoclusters exposed to air.

In order to confirm the role of Au as an oxidation limiter, we have synthesized the same NPs in water under nitrogen and air degassing. Table 6.1 shows the results for the magnetization. Under an air flow, the presence of Au has no effect since the oxidation occurs prior to the NPs formation when the nanoclusters are still hot and independent. However, under the nitrogen flow, the oxidation prior to the NPs formation is greatly reduced, leading to a magnetization increase of 29% for the bare Co. The presence of Au inside the nanoparticles further increases the saturation magnetization by 114%. In both cases, the magnetization of the NPs made in water is much lower than for those made in acetone due to higher oxidation. XPS (not shown here) has also been performed on bare Co NPs and on 50% Au - 50% Co in acetone showed that a large fraction of Co is in an oxidized state.

Tableau 6.1: Magnetization (emu per gram of Co) of Co-Au NPs at 5kOe fabricated in water with nitrogen and air degassing ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

<b>NPs mass ratio</b>	<b>Air (emu/g)</b>	<b>Nitrogen (emu/g)</b>
100% Co	0.147	0.189
50% Co / 50% Au	0.132	0.283

Another evidence of interaction between Au and Co is revealed by the increase of the saturation magnetization in samples with a high Au mass ratio (region 3) upon annealing with a nanosecond Nd:YAG to restrict oxygen diffusion in comparison to a conventional oven. The 266 nm wavelength was chosen in order to have a similar light absorption in Co and Au atoms. Figure 6.4 shows the magnetic moment of NPs of 50% Co and 50% Au prepared in acetone and fixed in polystyrene, before and after annealing for 15 and 30 minutes. For a given quantity of superparamagnetic NPs, a significant increase of their magnetization is observed (about 50% and 100% for 15 and 30 min. annealing respectively), without any apparent change in their size distribution, as confirmed by TEM observations. Annealing was also performed in 4 mL of the 60 min fragmented sample from Figure 6.1 with the Nd:YAG laser at 532 nm (to prevent the strong acetone absorption below 300 nm) with energies of 6 and 12 mJ/pulse to see the effect on



the absorption spectra. The normalized results are shown in Figure 6.5 and reveal a significant increase in the visible absorption suggesting a phase separation between both elements. We believe that, upon heating, Au segregates toward the NP surface due to its lower surface tension [176] and its lattice mismatch with Co and thus gradually reaches a core-shell state of minimum energy. Overall, this leads to a reduction of the effective contact surface between these two materials and helps to partially recover the expected atomic moment per Co atoms. This observation also supports the increase of the magnetization in region II of Figure 6.3 as a result of a non homogeneous distribution of gold inside the NP.

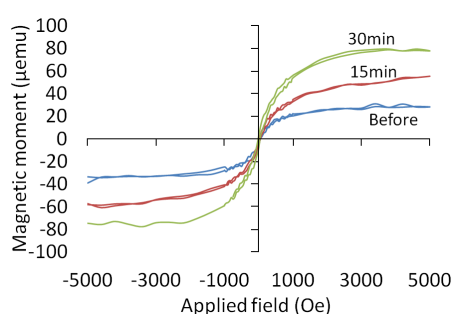


Figure 6-4: Effect of pulsed laser annealing in polystyrene on the magnetic moment of NPs with a 50% Au and 50% Co atomic ratio ( $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

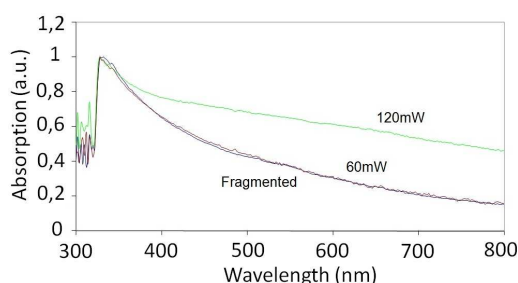


Figure 6-5: Effect of pulsed laser annealing in acetone on the absorption spectra.

### 6.1.6 Conclusion

In summary, femtosecond laser fragmentation offers the possibility to fabricate nanoclustered NPs due to the non equilibrium process that occurs during the synthesis. First, the NPs are heated and broken down into nanoclusters, which subsequently coalesce and aggregate with their neighbors. Their temperature is then rapidly quenched upon contact with the liquid environment preventing atomic diffusion and restructuration. These metastable structures can also be transformed into more stable core-shell states using pulsed laser annealing. These NPs are



multifunctional as they can concomitantly express some specific absorption of Au around 520 nm along with the superparamagnetism of Co. Oxidation reduction remains an important challenge in NPs synthesis for biomedical applications but Au can help to prevent and limit its effect on the Co cores. The structure would therefore be of great interest for biomedical applications because of both their unique properties and the well known Au fonctionnalization. Furthermore, it is anticipated that the reduction of the presence of Co atoms on the surface would also limit its cytotoxicity.

### 6.1.7 Acknowledgment

The authors thank Sébastien Besner, Louis-Philippe Carignan and Arthur Yelon, from École Polytechnique de Montréal, for valuable discussions. The financial contribution from the Canada Research Chair in Laser micro/nano-engineering of materials and the Natural Science and Engineering Council of Canada are also acknowledged.

### 6.1.8 Supporting information

Typical TEM pictures, EDXS spectra for 68% Co and 32% Au and XPS spectra are available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

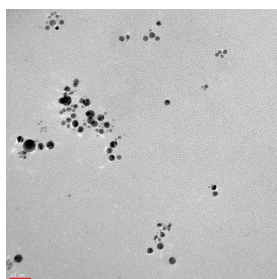


Figure 6-6: TEM picture of pure Co NPs (scale bar = 20 nm).

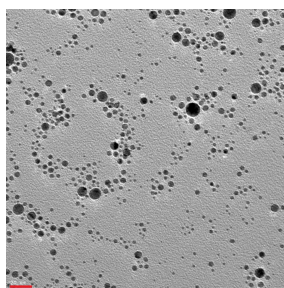


Figure 6-7: TEM picture of pure Au NPs (scale bar = 20 nm).



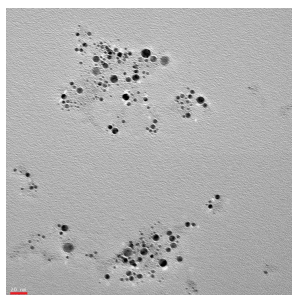


Figure 6-8: TEM picture of 68% Co and 32% Au clustered NPs (scale bar = 20 nm).

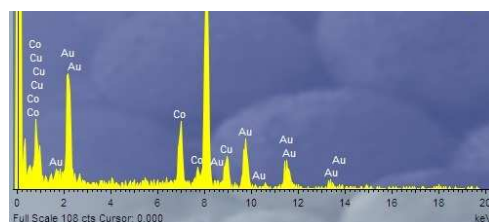


Figure 6-9: EXDS spectra of a 12nm clustered NPs of 66% Co and 34% Au while expected to be 68% Co and 32% Au from the initial suspension concentration.

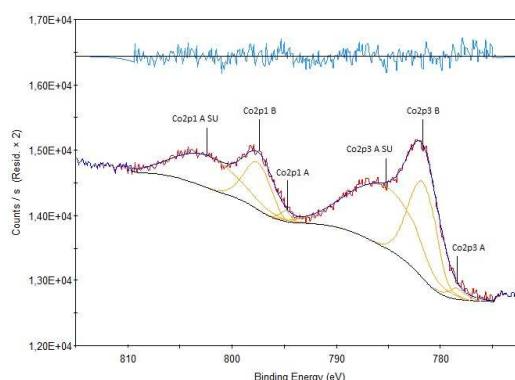


Figure 6-10: XPS spectra of Co2p1 and Co2p3 excitations in NPs of 66% Co and 34% Au.

## 6.2 Comparaison des propriétés magnétiques entre le Co et le Co-Au

En plus de modifier l'aimantation, l'insertion d'or dans les NPs modifie aussi le champ coercitif (et donc l'anisotropie) comme le montre la figure 6.11 suite à une fragmentation telle que décrite à la section 6.1.4 pour une durée de 30 minutes. Bien que l'aimantation soit similaire entre l'échantillon de Co et celui de  $\text{Co}_{85\%}\text{Au}_{15\%}$  et que leurs tailles soient identiques, la vue agrandie de la courbe d'hystérésis montre une réduction de  $H_C$ , respectivement de 75 à 25 Oe. L'inclusion d'or qui s'effectue alors à la fois sur la surface et dans le cœur de la NP contribue donc à



diminuer, à la température de la pièce, l'anisotropie effective des atomes du cœur de cobalt. Bien qu'aucun alliage ne soit formé entre l'Au et le Co, ceux-ci interagissent au niveau de leur interface et l'or peut ainsi céder une partie de ses électrons contribuant à réduire l'aimantation des atomes de Co comme le ferait un alliage entre Co et Cu. De plus, la présence d'Au à l'intérieur et en périphérie de la particule contribue à réduire la surface d'interaction entre le Co et la couche d'oxyde réduisant ainsi le couplage entre ces phases. L'anisotropie au niveau de la surface de Co se voit donc diminuer ce qui donne lieu à la réduction observée de la valeur de  $H_C$ .

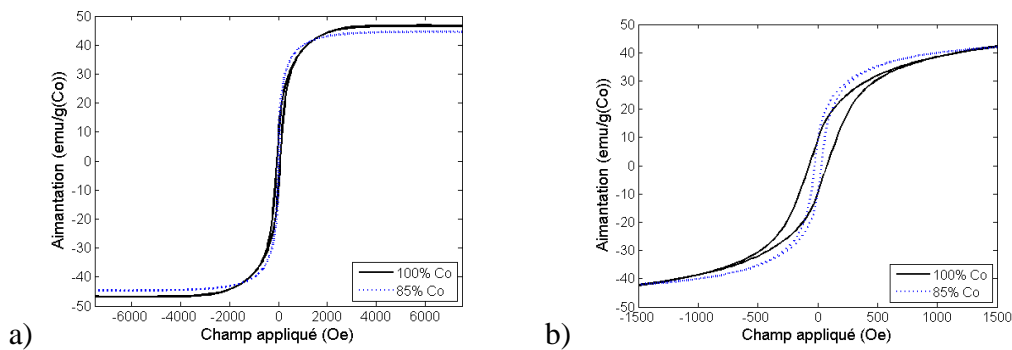


Figure 6-11: Aimantation de NPs de Co et de  $\text{Co}_{85\%}\text{Au}_{15\%}$  ayant une taille moyenne de 11 nm. a) Courbe d'hystérésis de NPs de Co (trait plein) et de  $\text{Co}_{85\%}\text{Au}_{15\%}$  (trait pointillé) et b) une vue rapprochée pour voir la petite hystérésis ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

Les dépendances de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour des NPs fragmentées durant 60 minutes et figées dans le polystyrène varient de la même manière comme le montre la figure 6.12 et elles ne sont pas fonction de la quantité d'or. L'évolution du champ coercitif en fonction de la température suit aussi la même dépendance indiquant que la présence d'or n'a pas complètement éliminé l'interaction entre le cœur de Co et la couronne d'oxyde. Néanmoins, l'augmentation du champ coercitif avec l'inclusion d'or nous indique que la dimension du cœur a légèrement augmenté et qu'une fraction plus grande de NPs se trouve au-delà de la taille critique superparamagnétique, confirmant que l'or contribue à réduire l'oxydation de la NP. Comparativement au résultat de la figure 6.11, la fragmentation de 60 minutes a contribué à créer un plus grand volume d'oxyde dans le Co pur et l'inclusion d'Au l'a limité contrairement à la fragmentation de 30 minutes où les matériaux commençaient à s'être mélangés, d'où l'inversion du comportement observé.



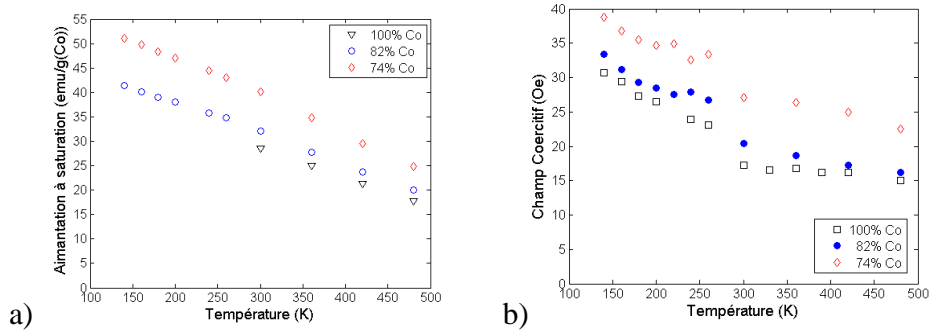


Figure 6-12: a) Aimantation à saturation et b) champ coercitif de NPs de Co,  $\text{Co}_{82\%}\text{Au}_{18\%}$  et  $\text{Co}_{74\%}\text{Au}_{26\%}$  figées dans une couche de polystyrène en fonction de la température ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$ ).

Néanmoins, l'influence du recuit rapide par laser est différente de celle que nous avons observée pour le cobalt sur la figure 5.13 et elle varie en fonction de la concentration d'Au comme le montre la figure 6.13. Contrairement au Co pur, les structures créées avec inclusions d'or (synthétisées dans les conditions présentées à la section 6.1.4) ne démontrent pas de dépendance significative de la valeur de leur champ coercitif en fonction des recuits d'une durée de 30 minutes effectués par laser nanoseconde à 532 nm.

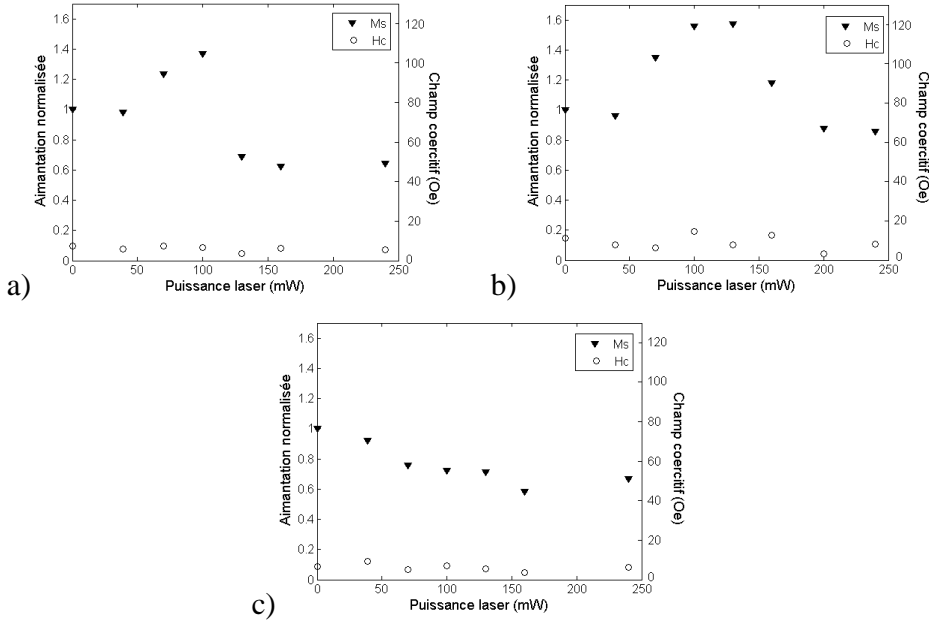


Figure 6-13: Variation de l'aimantation en fonction de la puissance laser nanoseconde pour des recuits indépendants de 30 minutes pour trois fractions d'or (en ratio atomique) : a)  $\text{Co}_{90\%}\text{Au}_{10\%}$ , b)  $\text{Co}_{83\%}\text{Au}_{17\%}$  et c)  $\text{Co}_{70\%}\text{Au}_{30\%}$ .



En revanche, des différences importantes apparaissent au niveau de l'aimantation à saturation. Dans tous les cas, le recuit à 50 mW ne fut pas suffisant pour produire une amélioration de l'aimantation bien que ce fut le cas pour le  $\text{Co}_{100\%}$ . Malgré le fait que l'absorption du laser soit légèrement supérieure pour les NPs avec de l'or, l'énergie requise pour altérer la structure cristalline se trouve plus élevée. Quant au facteur d'amplification maximal de l'aimantation, il augmente progressivement selon la fraction d'Au (1.33 pour le  $\text{Co}_{100\%}$ , 1.37 pour le  $\text{Co}_{90\%}\text{Au}_{10\%}$  et 1.57 pour le  $\text{Co}_{83\%}\text{Au}_{17\%}$ ) bien que l'aimantation initiale de ces composés était similaire (figure 6.3). Comme nous l'avons discuté dans l'article, pour les faibles concentrations, l'Au se trouve distribué aléatoirement dans la NP et souvent en son cœur. L'amélioration de l'aimantation provient de la cristallisation du cœur de Co mais aussi de la migration de l'Au vers la surface qui protège partiellement la NP de l'oxydation survenant en solution ou lors de la préparation des échantillons pour le VSM par séchage. De plus, il est envisageable de penser qu'une petite hausse se produit de par la réduction de l'interface entre l'Au et le Co lors de cette migration et qu'un partage moins élevé d'électrons se produit entre ces métaux. Dans le cas de l'échantillon  $\text{Co}_{70\%}\text{Au}_{30\%}$ , nous n'observons pas de hausse de l'aimantation car la plus grande concentration d'or et la différence de paramètre de maille et de tension de surface entre les métaux font en sorte que l'Au se retrouve déjà sur la surface de la NP comme mentionné dans l'article. Dans ce cas, le recuit n'altère pas la structure et l'aimantation ne se trouve pas augmentée. La chute de l'aimantation aux puissances plus élevées est moins importante que pour l'échantillon de  $\text{Co}_{100\%}$  et semble même atteindre un plateau montrant encore une fois les capacités de l'Au à limiter l'oxydation du cœur de Co, notamment pour le  $\text{Co}_{83\%}\text{Au}_{17\%}$  dont l'aimantation après recuit à 240 mW est identique à celle du  $\text{Co}_{100\%}$  sans recuit.

La migration de l'Au vers la surface des NPs peut aussi être observée à partir de mesures EDXS effectuées à même le TEM afin de déterminer la composition à des endroits spécifiques sur des NPs de  $\text{Co}_{70\%}\text{Au}_{30\%}$  (tel que montré sur la figure 6.14) pour différents temps de recuit par laser nanoseconde dans l'acétone. Après un recuit à 150 mW durant 20 minutes, nous remarquons une augmentation de la fraction d'or se retrouvant sur la surface par rapport à celle du cœur telle que montrée dans le tableau 6.2 pour la NP de la figure 6.14. Ces valeurs ont aussi été collectées pour 5 autres NPs entre 10 et 20 nm révélant une composition en Co du cœur entre 88% et 91% et de la surface entre 63% et 75%.



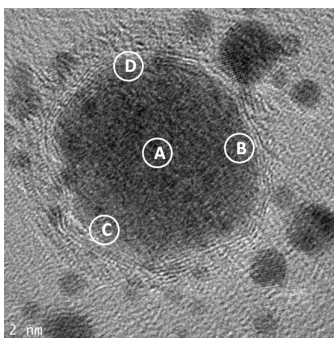


Figure 6-14: Image TEM d'un NP de  $\text{Co}_{70\%}\text{Au}_{30\%}$  de 20 nm et les zones analysées par EDXS.

Tableau 6.2: Fraction atomique des éléments identifiés aux points notés sur la figure 6.14 suite à un recuit nanoseconde à 532 nm de 20 min à 150 mW.

Position	%Co	%Au
A	89	11
B	70	30
C	63	37
D	72	28

En présumant que le trajet du faisceau dans la NP est cylindrique, une NP de  $\text{Co}_{70\%}\text{Au}_{30\%}$  de type cœur(Co)-couronne(Au) donnerait un signal de 88% en Co au point A, ce qui est très près des valeurs expérimentales. L'observation de l'augmentation de la fraction d'or en périphérie, contribue aussi à soutenir les observations que l'Au se trouve majoritairement sur la surface des NPs. Bien que nous n'ayons pas été en mesure d'observer directement cette structure, toutes les observations expérimentales effectuées corroborent cette hypothèse.



## CHAPITRE 7 DISCUSSION

### 7.1 Effet du solvant sur la synthèse des NPs

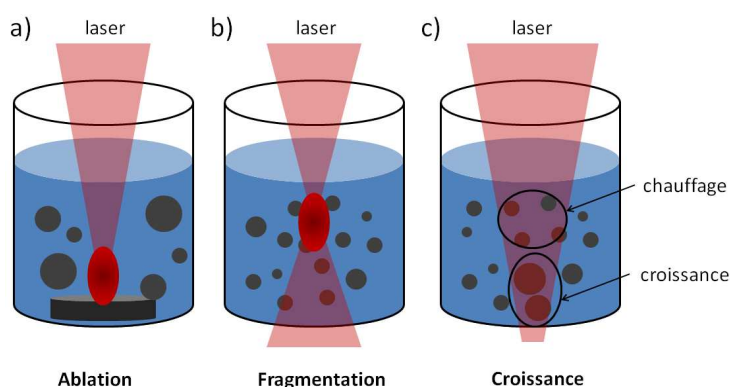


Figure 7-1: Schéma du procédé complet de synthèse : a) ablation femtoseconde générant des particules de tailles moyennes et polydisperses, b) fragmentation femtoseconde réduisant la taille et la dispersion et c) recuit par laser nanoseconde donnant lieu à une croissance.

Les procédés d'ablation et de fragmentation par laser femtoseconde (figure 7.1) ont permis de synthétiser des NPs par un procédé de fabrication « vert » car nous n'avons eu besoin que de deux éléments (afin de minimiser le nombre de produits utilisés qui était l'un des objectifs de la thèse) : une cible du matériau pour former les NPs et un milieu liquide pour récolter les particules. Bien que les propriétés du solvant puissent affecter les tailles initiales des NPs selon la littérature, l'interaction subséquente de celles-ci avec le faisceau laser en solution donne lieu à des événements de croissance. Dans un solvant à plus faible polarité (figure 7.2), les NPs sembleront stables, car le solvant ne sera pas capable d'écranter convenablement leur charge de surface et donc leur répulsion électrostatique. Ceci permet de contrôler la taille d'une nouvelle façon tout en gardant la surface des NPs exempte de surfactants donnant ainsi un avantage sur les futures fonctionnalisations pour des applications biomédicales ou de catalyse. De plus, ces résultats montrent aussi qu'il est possible d'améliorer la reproductibilité des procédés lasers en minimisant le temps d'exposition au faisceau laser des NPs en solution (tel qu'en réduisant la distance de parcours du faisceau laser dans le liquide) ou en utilisant des solvants à faible polarité. Ceci est d'autant plus important lorsque les chercheurs tentent de maximiser le taux de production car la distance interparticule diminuera et un plus grand nombre de NPs seront excitées dans la zone de croissance. L'utilisation du processus d'ablation suivi par une



fragmentation permet aussi de réduire la distribution de taille des NPs tout en réduisant leur taille moyenne rendant l'influence des événements de croissance beaucoup moins importante.

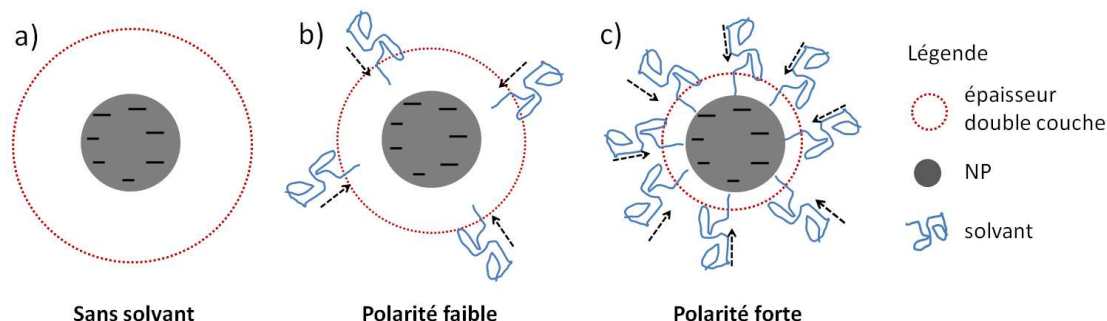


Figure 7-2: Schéma de l'impact du solvant sur la stabilité des particules : a) sans solvant, b) avec un solvant ayant une faible polarité (légère réduction du rayon de répulsion) et c) avec un solvant de forte polarité (réduction importante du rayon de répulsion).

L'acétone peut être considérée comme un bon milieu de synthèse pour former de petites NPs ayant une dispersion limitée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, nous n'avons pas observé de décomposition donnant lieu à des modifications des propriétés des NPs. Il a permis de stabiliser les NPs face à la croissance en solution tant lors du mécanisme d'ablation que pour celui de fragmentation. Ces avantages permettent aux procédés dans l'acétone de synthétiser des NPs dont les propriétés géométriques sont similaires même si les conditions expérimentales sont légèrement modifiées. De plus, la faible quantité d'oxygène dans sa structure fait en sorte que nous pouvons contrôler et limiter l'oxydation des NPs en dégazant la solution par un gaz neutre. Dans notre cas, l'acétone a donc été privilégiée comme milieu de synthèse pour la fabrication de petites NPs.

Les recuits rapides par laser nanoseconde (figure 7.1) ont permis de stimuler la croissance en solution, bien que le nombre d'impulsions soit faible, permettant d'effectuer la synthèse de très grandes NPs dans le méthanol. La combinaison des trois procédés lasers donne la possibilité de contrôler les propriétés géométriques des NPs sur une grande plage de dimensions grâce aux processus de fragmentation et de croissance, et donc d'accomplir l'un des objectifs de la thèse qui consistait à contrôler les dimensions des NPs sans l'utilisation de surfactants. Le processus de croissance permet aussi d'imaginer des NPs hétérogènes structurées par l'assemblage d'agrégats d'éléments de nature différente afin de créer des NPs multifonctionnelles. Les applications biomédicales requièrent parfois l'utilisation de NPs dont la dispersion est faible (hyperthermie,



biosenseurs) ou dont les tailles sont accordables (transport de médicaments, embolisation). Les procédés lasers que nous avons utilisés nous ont permis de contrôler ces deux paramètres ainsi que d'identifier les paramètres clefs de la synthèse afin de pouvoir augmenter notre degré de contrôle : polarité du solvant, fluence laser, longueur du trajet optique dans la solution, etc. La pureté des NPs et l'absence de surfactant sur leur surface facilitera aussi leurs fonctionnalisations futures.

Finalement, pour les matériaux sensibles à l'oxydation, il devient important de contrôler celle-ci ou de l'éliminer complètement car elle affecte aussi les dimensions de manière différente selon le milieu liquide. Dans un milieu polaire tel que l'eau, l'oxydation contribuera à stabiliser la taille des NPs et à les rendre plus petites alors que dans le toluène, les NPs oxydées seront légèrement plus grandes.

## 7.2 Synthèse et propriétés d'alliages magnétiques

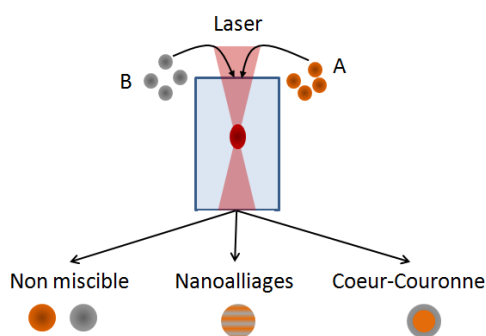


Figure 7-3: Schéma du procédé de génération d'alliage par la technique de fragmentation pouvant générer trois structures : non miscible en absence d'interaction ou à très faible concentration, nanoalliages lorsque les matériaux interagissent ensemble et cœur-couronne lorsqu'une seule particule est fragmentée.

Le procédé de synthèse combiné de l'ablation et la fragmentation par laser femtoseconde dans l'acétone nous a permis d'observer la versatilité de cette technique. En effet, nous avons été capables de fabriquer des NPs de Fe, Co et Ni ayant les mêmes propriétés géométriques sans altérer le processus de synthèse, répondant ainsi au premier objectif de la thèse. Le choix du milieu de synthèse comme agent stabilisant de croissance a joué un rôle important dans ce processus en assurant une absence de sélectivité par rapport aux matériaux utilisés. Ceci aurait pu être difficile à accomplir via l'utilisation de surfactants car leurs interactions chimiques avec les



différents matériaux auraient pu s'effectuer à des vitesses différentes selon la nature des éléments et ainsi produire une disparité entre les tailles. De plus, l'absence de molécules attachées sur la surface nous a permis de synthétiser des alliages via le processus de fragmentation (figure 7.3). En effet, lorsque les NPs sont soumises à l'impulsion laser, elles éclatent en petits fragments (figure 7.4) qui ont ensuite la possibilité de se déposer sur les NPs avoisinantes ou d'en former de nouvelles par coalescence avec les autres fragments. Étant donné que les agrégats sont chauds lors de ces collisions, il pourrait y avoir une diffusion atomique au niveau de l'interface entre les différents éléments permettant d'initier la formation de l'alliage. Puisque le processus de fragmentation brise à maintes reprises les NPs en solution, ceci contribue à long terme à homogénéiser le mélange entre les NPs et l'interdiffusion des éléments ainsi qu'à former un alliage sur l'ensemble du volume de la NP. Ce processus a été facilité par la grande miscibilité entre les matériaux utilisés ainsi que par leurs tensions de surface similaires qui favorisent l'absence de ségrégation. Comparativement à la synthèse d'un alliage directement à partir de l'ablation d'une cible ayant la stœchiométrie désirée, le double processus utilisé nous permet de nous affranchir de la limite de différence de volatilité entre les éléments car la distribution spatiale des sites de fragmentation crée un nuage de fragments qui compense pour la variation de volatilité.

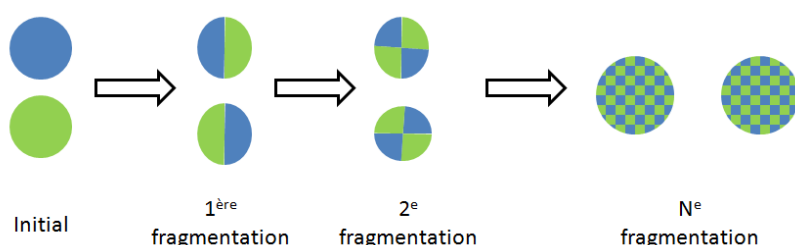


Figure 7-4: Schéma du procédé d'homogénéisation de la composition des particules suite à une série d'événements de fragmentation.

Bien que les aimantations soient plus faibles que celles des matériaux massifs, les procédés lasers ont permis de fabriquer des NPs de 11 nm de cobalt dont l'aimantation est similaire ou supérieure à la majorité des NPs de Co en milieu liquide recensées dans la littérature (section 3.3) pour des tailles équivalentes (c'est-à-dire : pour lesquelles les effets de surface se manifestent). Cependant, le même procédé de synthèse nous a permis de fabriquer et caractériser des alliages entre le Fe, le Co et le Ni ce qui nous a permis d'observer des différences entre le comportement des matériaux



massifs décrit par la courbe de Slater-Pauling et celui des NPs. L'aimantation des NPs se trouve diminuée et cette baisse n'est pas uniquement causée par la réduction du volume magnétique lors de la formation d'une couronne d'oxyde (ce qui est la principale raison avancée par la littérature). Bien que les NPs n'étaient pas parfaitement monodisperses, la formation d'un oxyde aurait dû affecter de manière plus importante les petites particules que les grosses et la forme de la courbe de Slater-Pauling n'aurait pas dû être altérée par la dispersion de taille. Ultimement, nous aurions été en mesure de calculer une fraction volumique non oxydée qui aurait théoriquement dû montrer la même dépendance de l'aimantation en fonction du nombre d'électrons de type  $d$  que le solide massif. De plus, la présence des très petites NPs aurait dû causer une augmentation de l'aimantation telle qu'observée dans la littérature [112], ce qui va à l'encontre du phénomène observé à la figure 5.6. Le changement de comportement de la courbe d'aimantation n'est donc pas expliqué par la dispersion de taille des NPs. En effet, bien que l'allure de la courbe de Slater-Pauling semble conservée, celle-ci se rapproche plus du comportement attendu dans le cas de matériaux amorphes (dont la structure cristalline a été altérée) qui serait causé par la présence de contraintes importantes entre les paramètres de maille du cœur et de la couronne. Tous les recuits effectués montrent qu'il est possible d'obtenir une augmentation de l'aimantation soit par coalescence des NPs ou par une modification de leur structure interne. Comme il a été mentionné à la section 3.2.3, la présence de défauts dans le cœur modifie l'aimantation totale en modifiant localement la direction de l'aimantation et en altérant la structure de bandes lorsqu'ils sont suffisamment nombreux. Dans le cas des structures Co@CoO, les contraintes peuvent induire des défauts au niveau de l'interface ou dans le cœur de par la grande vitesse de refroidissement des NPs entrant en contact avec le milieu liquide. Les recuits permettent ainsi de relâcher une fraction de ces contraintes et d'observer une augmentation jusqu'à 33% de l'aimantation dans les NPs de Co. Dans tous les cas, l'aimantation à saturation des composés massifs ne peut pas être utilisée pour calculer la masse de cobalt en solution ni pour faire la conception des NPs car leur comportement change lorsque les dimensions sont réduites. L'ingénierie des NPs pour les applications biomédicales doit donc prendre en compte ces changements qui constituent une variation importante entre le comportement théorique et le comportement réel des particules. Ainsi, lorsqu'il n'est pas requis d'avoir de très petites NPs, il vaut mieux chercher à augmenter légèrement la taille des particules afin de minimiser ces effets. Cependant, grâce à l'utilisation de recuits rapides par laser nanoseconde, nous avons été en mesure d'augmenter de manière



significative l'aimantation des NPs tout en prévenant leur croissance. Ces chauffes ont ainsi permis aux particules de réorganiser leurs atomes vers une configuration plus favorable permettant ainsi d'anticiper une augmentation de l'efficacité des traitements tout en réduisant la concentration de NPs (et donc la toxicologie).

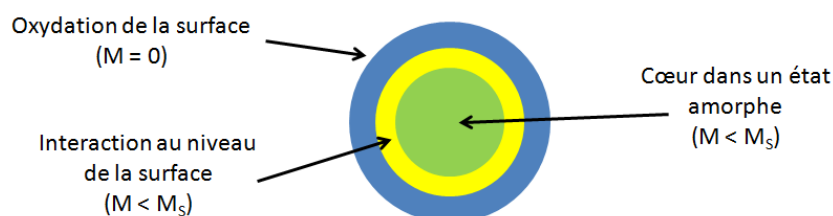


Figure 7-5: Schéma des phénomènes induits par l'oxyde qui influence l'aimantation à saturation de la nanoparticule.

Lorsque la température des NPs de Co diminue, nous voyons aussi une modification de l'influence de la couronne d'oxyde telle que prédite par les modèles théoriques (section 3.2.2.3). L'augmentation de l'anisotropie lorsque l'oxyde devient antiferromagnétique confirme l'existence de forces magnétiques au niveau de l'interface entre les deux phases. Le comportement magnétique des structures hétérogènes ne peut donc plus être considéré comme la somme des contributions provenant de chaque phase de manière indépendante car le nombre d'atomes au niveau de l'interface n'est pas négligeable dans les nanosystèmes. Il est donc très important de pouvoir contrôler et limiter l'oxydation car elle influence la NP de trois manières différentes (figure 7.5) : changement du comportement magnétique des atomes de surface (souvent antiferromagnétique), modification de la structure cristalline du cœur (par la présence de contraintes) et modification des propriétés des atomes au niveau de l'interface entre les différentes phases.

Les recuits rapides par laser ont aussi affecté de manière différente l'aimantation des NPs selon le milieu environnant. La puissance requise pour obtenir le maximum d'augmentation de l'aimantation était environ 10 fois moins élevée pour les NPs dans l'acétone que pour celles séchées dans une matrice de polystyrène. Bien que l'absorption optique soit légèrement supérieure dans l'acétone à cause de sa plus grande permittivité, sa conductivité thermique demeure plus élevée que le polystyrène. L'amplitude du changement d'aimantation est aussi plus élevée dans l'acétone. Bien que les explications demeurent encore incertaines pour expliquer ces différences, certaines hypothèses doivent être envisagées. Tout d'abord, dans le cas des NPs



figées, il est envisageable que les NPs situées à la surface supérieure et inférieure de l'échantillon ne reçoivent pas la même quantité d'énergie laser de par l'écrantage qu'effectuent les premières. Ainsi, lorsque les NPs du dessous commencent à augmenter leur cristallinité, celles du dessus seraient en train de la perdre par l'interaction avec le polystyrène car elles se trouveraient à une température plus élevée. En revanche, le recuit en milieu liquide permet d'agiter continuellement la solution et ainsi d'obtenir une meilleure homogénéité du recuit dans les NPs, d'où l'augmentation plus importante de leur aimantation globale. Il est aussi possible que le polystyrène absorbe une fraction plus importante de l'énergie du laser. Lors de la synthèse en milieu liquide, la solution était lentement dégazée par de l'argon afin de l'agiter et les petites bulles ainsi générées auraient pu contribuer à augmenter localement la densité d'énergie, effectuant un recuit à plus haute température sur un plus petit volume, bien que nous ayons essayé de l'éviter expérimentalement. Néanmoins, le recuit dans l'acétone a donné de meilleurs résultats et assure un recuit plus uniforme au travers de l'ensemble des NPs.

Pour le développement de traitements d'hyperthermie, la réduction (extrapolée) de la température de Curie dans les NPs offre aussi la possibilité de concevoir des matériaux qui auraient une toxicité modérée ou faible tout en ayant leur température de transition vers l'état paramagnétique dans la plage de 42 à 46 °C. Cette réduction a été observée dans plusieurs compositions de NPs et la température critique était chaque fois plus faible que celle observée dans des matériaux rendus amorphe par l'inclusion de 20% de bore.

### 7.3 Formation de structures hétérogènes

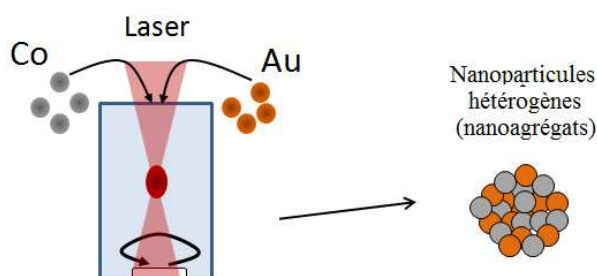


Figure 7-6: Schéma du procédé de génération de structures hétérogènes par la technique de fragmentation (4<sup>e</sup> mécanisme pouvant survenir lors de la fragmentation en présence de NPs de compositions différentes) lorsque les matériaux sont non miscibles mais qu'ils entrent en contact et sont refroidis pour former une nouvelle particule non homogène.



La même technique de fabrication que pour les alliages entre les métaux  $3d$  a été utilisée pour effectuer un mélange entre le cobalt et l'or (figure 7.6). Cependant, le résultat obtenu est différent car ces métaux n'ont que très peu d'affinité et une différence importante dans leurs tensions de surface ce qui favorise une séparation de phases entre eux. L'absence de sélectivité du processus ainsi que d'observation de structures de type cœur-couronne pour toutes les concentrations nous font penser que le processus de fragmentation n'est pas un mécanisme d'évaporation mais bien un phénomène d'explosion de Coulomb (qui, comme nous l'avons préalablement mentionné, est favorisé par l'utilisation de laser femtoseconde dans les petites NPs). La structure présumée à partir des mesures effectuées nous fait penser que la NP est hétérogène et composée par l'agrégation de petits fragments émanant de la brisure de NPs. Ce mécanisme est similaire à celui que nous avons proposé pour les structures hétérogènes par recuit dans le méthanol mais dont le phénomène de coalescence provient de la température élevée des fragments suite à la fragmentation des NPs. Cependant, la présence d'interfaces entre les éléments causés par l'absence de miscibilité et la différence importante de paramètre de maille fait en sorte que les fragmentations subséquentes auront tendance à briser les particules selon ces interfaces où les énergies de cohésion sont affaiblies. Le processus de fragmentation fera en sorte d'homogénéiser, avec le temps, la fraction d'or et de cobalt dans les NPs mais ne permettra pas d'obtenir un mélange homogène de celles-ci (figure 7.7).

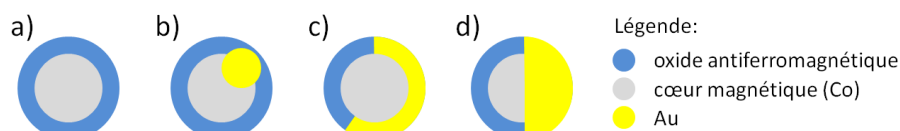


Figure 7-7: Schéma de la structure formée en fonction de la fraction volumique d'or : a) 0% (cœur de cobalt recouvert d'une couche d'oxyde), b) 0 à ~10%, c) ~10 à ~32% et d) plus de 32%.

Pour les structures ayant une faible fraction d'or, la rapidité du processus de fragmentation ainsi que le refroidissement rapide des particules par contact avec le milieu liquide font en sorte que les fragments qui se sont agglomérés n'ont pas eu le temps de diffuser dans la NP et la position des fragments d'or serait donc aléatoire dans la structure des particules (tant en surface que dans le cœur). En revanche, pour les concentrations d'or plus élevées, le regroupement des fragments d'or ou leur migration à la surface des NPs est à envisager afin de minimiser l'énergie d'interface entre les deux phases. En effet, une NP constituée de plusieurs fragments d'or séparés en son cœur nécessiterait une énergie plus faible pour être fragmentée de par la réduction importante de



l'énergie de cohésion entre ses grains. Ce phénomène de croissance permet d'expliquer la dépendance de l'aimantation en fonction de la quantité d'or selon les trois régimes identifiés préalablement. Lorsque l'or est situé dans la NP, l'or remplace autant des atomes de Co du cœur que ceux oxydés en surface. L'aimantation ne serait alors pas modifiée si l'on considère l'absence d'interaction entre les différents éléments. Cependant, une petite fraction des atomes de cobalt se trouve à l'interface avec l'or et un partage d'électrons de l'or vers le cobalt survient et contribue à réduire le moment magnétique de ces atomes donnant une petite réduction de l'aimantation globale de la NP. En revanche, lorsque l'or se retrouve majoritairement en surface (à plus haute fraction d'or), cette petite réduction est masquée par l'augmentation importante provenant de l'effet protecteur de l'or qui agit comme une barrière de diffusion face à l'oxygène. La fraction de Co oxydée se trouve alors réduite ce qui augmente le volume du cœur magnétique de la particule et donc l'aimantation par atome de Co. Pour des NPs constituées d'environ 68% à 90% de cobalt, l'aimantation par gramme total (cobalt et or, pour les particules non recuites par laser nanoseconde) se trouve ainsi conservée autour de 20 emu/g(Co+Au) ce qui permettrait de réduire, pour les applications biomédicales, la dose de cobalt sans pour autant altérer l'aimantation et ainsi possiblement réduire la toxicité des NPs, d'autant plus que l'or se retrouve alors sur leur surface.

Les recuits en milieu liquide sur des NPs contenant des inclusions d'or confirment aussi sa migration vers la surface des NPs en réduisant leur surface de contact ainsi qu'en protégeant le cœur face à l'oxydation. Les NPs sont alors plus résistantes face à l'augmentation de la température et s'oxydent beaucoup plus lentement que les NPs constituées uniquement de Co sans pour autant éliminer complètement la présence d'oxyde dans leur structure. Cependant, l'or joue un rôle important au niveau de la modification des effets et forces d'interfaces entre les différentes phases. Étant donné que l'Au est diamagnétique, sa contribution fait en sorte de diminuer très légèrement l'aimantation totale de la particule tout en contribuant à réduire légèrement le moment des atomes de cobalt avoisinant. Par contre, l'or ne modifie pas l'anisotropie des particules et tend à faire diminuer l'impact de l'interface entre le cœur et la couronne d'oxyde en réduisant leur surface de contact. Néanmoins, d'un point de vue biomédical, la présence d'or sur la surface des particules contribuerait fort probablement à réduire la toxicité de ces NPs magnétiques et l'augmentation de leur aimantation vient, encore une fois, ouvrir la possibilité de réduire la dose de NPs utilisée, donc de réduire la toxicité du traitement. La non



sélectivité du processus face au choix de matériaux utilisés permettrait aussi de synthétiser de telles structures en remplaçant l'Au, par exemple par de l'Ag ou du Cu, et ainsi d'étudier l'influence de ces matériaux sur les propriétés magnétiques et structurales des particules.

Les recuits dans le polystyrène (chapitre 6) ont montré une dépendance différente des NPs en fonction de la température que ceux effectués pour le cobalt dans la matrice de céramique (chapitre 5). La chute de l'aimantation suite à l'augmentation de la température se fait un peu plus lentement et laisserait croire que la température de Curie serait plus élevée. Cependant, cette disparité peut s'expliquer en considérant que le polystyrène n'est pas un bon conducteur de chaleur et qu'il subit une transition de phase vers un état vitreux au-delà de 90°C et qu'il absorberait une quantité importante de chaleur laissant les NPs à une température inférieure à celle du flux de gaz (utilisé pour chauffer) déterminée par le VSM.



## CHAPITRE 8 CONCLUSION

L'objectif principal de cette thèse était de former des NPs avoisinant 10 nm par des procédés lasers afin de caractériser et comprendre les paramètres de synthèse ainsi que les propriétés qui influencent leurs propriétés magnétiques, notamment leur aimantation à saturation. Plusieurs contributions novatrices ont été effectuées sur les différentes problématiques relevant de chaque section de ce projet : fabrication, caractérisation et comportement magnétique.

Du point de vue de la synthèse, nous avons utilisé les procédés d'ablation et de fragmentation par laser femtoseconde afin de synthétiser des NPs de plusieurs matériaux. Nous avons pu observer la grande versatilité de ces procédés sous le changement des conditions de traitement ainsi que comme procédé de synthèse vert car ils n'ont besoin que d'une cible solide ainsi que d'un milieu liquide évitant d'avoir recours à des composés qui polluent l'environnement et qui pourraient laisser des traces dans la composition des particules. Une méthodologie expérimentale a été développée afin d'effectuer la synthèse de NPs composées de matériaux de transition qui n'avaient qu'été que très peu étudiées et fabriquées par des procédés lasers comparativement aux métaux nobles tels que l'argent et l'or. Plusieurs problématiques ont dû être résolues afin de contrôler les propriétés géométriques de ces NPs car de nouveaux facteurs tels que l'oxydation viennent affecter grandement leurs propriétés à cause de leur réactivité accrue comparativement aux métaux nobles. L'influence de l'oxygène dissout naturellement en solution a été étudiée et nous avons montré que son remplacement par un gaz à plus faible réactivité avec les NPs tel que l'azote et l'argon pouvait réduire de manière importante le degré d'oxydation des NPs. Bien que l'on puisse croire que l'oxydation augmente à tout coup le diamètre des NPs en introduisant des atomes supplémentaires (oxygène) dans la particule, le comportement réel dépend de la nature de la solution. Ainsi, dans l'eau, le diamètre moyen des NPs ablatées en présence d'oxygène dissout se trouve plus faible que celui obtenu lors du dégazage de la solution par de l'azote, respectivement 14 et 32 nm. La présence de l'oxyde a donc permis de stabiliser la croissance des NPs alors que la situation se trouve inversée dans le cas du toluène. La présence d'oxygène dissout permet alors de prévenir la formation d'une matrice de carbone autour des NPs en réagissant avec les radicaux libres provenant de la décomposition du toluène. La croissance des NPs n'est alors plus arrêtée par cette matrice et leur taille se trouve légèrement augmentée. Lors des processus de fragmentation, nous avons constaté que le dégazage de la solution était requis



afin d'agiter la solution mais aussi pour limiter l'oxydation complète des particules qui survient par l'augmentation du nombre d'atomes à leur surface ainsi que par la fragmentation constante des particules qui exposent de plus en plus leur cœur. Nous avons observé que la fraction non oxydée de la NP suit une exponentielle décroissante, que la présence d'oxygène réduit de cinq fois le temps caractéristique d'oxydation du système et qu'il devient donc crucial de la limiter lors de la réduction de taille par fragmentation et lors de la formation d'alliages.

Nous avons aussi élaboré une procédure de synthèse qui nous permet de contrôler les dimensions des NPs sans avoir recours aux surfactants et sans modifier la puissance laser (et donc le taux d'ablation) en étudiant les phénomènes de croissance en phase liquide suite à l'interaction entre les particules et l'impulsion laser. Nous avons mis de l'avant la présence d'un nouveau paramètre nous permettant de contrôler la croissance tant en ablation, en fragmentation que lors de recuit nanoseconde, soit la polarité du milieu liquide. Nous avons observé dans les trois cas que la taille des particules grandissait lorsque la polarité devenait plus élevée (en se servant de l'indice de polarité définie par rapport à l'interaction d'un solvant avec une surface d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Étant donné que les NPs sont chargées, l'augmentation de la polarité joue un rôle d'écrantage de la charge surfacique de la particule et permet ainsi de diminuer l'épaisseur de la double couche ionique (barrière de répulsion électrostatique entre deux NPs). Le modèle péricinétique de la théorie DLVO a été modifié et résolu afin de suivre l'évolution de la valeur moyenne de la distribution de taille et décrit bien le comportement observé expérimentalement. De plus, à partir d'estimé des paramètres clefs cette croissance (température, potentiel de surface, etc.) provenant de la littérature, nous avons été en mesure de reproduire la croissance mesurée dans les expériences d'ablation expliquant ainsi comment améliorer la reproductibilité de la synthèse. L'influence principale du solvant sur la stabilité des NPs durant les procédés lasers a ainsi été démontrée et expliquée. De plus, nous avons montré que nous pouvions utiliser cette technique afin de former de très grandes NPs sous l'influence de recuit par laser nanoseconde en milieu liquide ouvrant la porte à la synthèse de grandes nanoparticules par procédés lasers, ce qui n'est pas facile via l'utilisation de surfactant, ainsi qu'à la synthèse de structures hétérogènes. D'un point de vue biomédical, cela permettra la conception de NPs ayant de grands moments magnétiques pour, à titre d'exemple, le transport de médicaments dans les gros vaisseaux sanguins.

Cette méthodologie de synthèse a ensuite été appliquée à la synthèse de NPs composées de plus d'un élément par fragmentation de NPs composées d'un seul élément du tableau périodique. En



utilisant les mêmes conditions expérimentales, nous avons observé des différences de structure selon la nature et les propriétés des éléments utilisés. Dans le cadre de métaux de transitions de type  $3d$ , leur grande miscibilité ainsi que leurs tensions de surface similaires ont favorisé la formation d'alliages tandis que les hybrides de Co et d'Au (peu miscibles, différents paramètres de maille et tensions de surface) ont créé des structures hétérogènes. Nous avons expliqué ce comportement via le processus de destruction – création survenant lors de la fragmentation femtoseconde qui brise la NP en petits fragments grâce au mécanisme d'explosion de Coulomb. Ces petits fragments qui émanent de plusieurs NPs dans le volume de fragmentation se mélangent et coalescent afin de former de nouvelles particules. Les agrégats chauds qui entrent en contact peuvent alors interdiffuser au niveau de leur interface formant une liaison rigide ou simplement se juxtaposer lorsque leur mélange n'est pas favorable. La répétition de ce processus sur ces mêmes NPs ainsi que sur les autres de la solution fait en sorte d'homogénéiser la distribution des atomes tel que les NPs finissent avec les mêmes fractions atomiques que le mélange initial de la solution.

Du point de vue de la caractérisation, les modifications des propriétés des NPs relativement à leur état macroscopique, principalement celles des métaux de transition, a fait en sorte que nous ne pouvions pas obtenir directement certaines caractéristiques des structures créées, notamment dans le cas des NPs d'agrégats de Co et Au. Nous avons donc développé des analyses différentielles basées sur la comparaison entre les comportements théoriques déterminés pour différentes structures et plusieurs techniques de caractérisation. Ces procédures nous ont notamment permis de déterminer l'organisation du mélange entre Co et Au suite aux diverses discriminations comme étant des NPs composées de plus petits agrégats d'éléments purs. Nous avons proposé pour la première fois l'existence de ces nanostructures composées d'éléments ayant peu d'affinité et avons observé que leur structure était métastable car elle évoluait vers une migration de l'or en surface sous l'influence de recuits de par la plus faible fraction de cet élément dans les NPs ainsi que par sa tension de surface réduite.

Finalement, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques, principalement à saturation, des NPs fabriquées par procédés lasers. L'aimantation des NPs de Co obtenue par ablation-fragmentation, bien que similaire à celles de la littérature, ont une aimantation à saturation environ 5 fois plus faible que celle attendue du solide massif. Nous avons montré que l'explication usuelle que l'on retrouve dans la littérature n'est pas complètement valide, soit que



l'aimantation diminue à cause des effets de surface et de la présence d'un oxyde de type antiferromagnétique qui contribuent tous deux à réduire la dimension du cœur magnétique. Bien que cette affirmation ne soit pas fausse, elle demeure incomplète pour expliquer correctement le comportement magnétique observé dans les NPs. Afin de poser un nouveau regard sur les NPs magnétiques et grâce à la versatilité des procédés lasers, nous avons été en mesure d'étudier l'évolution de l'aimantation dans les alliages de Fe, Co et Ni en conservant les conditions expérimentales ainsi que la géométrie des NPs constantes. Nous avons ainsi pu confirmer que l'aimantation des NPs varie, tout comme celle du solide massif, en fonction du nombre d'électrons de type *d* dans la structure. Cependant, nous avons noté des différences importantes par rapport à la courbe de Slater-Pauling modélisant l'aimantation à partir d'un modèle à liaisons rigides. Dans le cas d'une modification provenant uniquement d'un comportement surfacique, la courbe d'aimantation aurait dû être réduite par un facteur constant égal au ratio entre le cœur et le volume total de la NP. Cependant, la dépendance observée dans le cas des NPs fait en sorte que la courbe se retrouve aplatie et écrasée vers le Fe comme nous nous en attendrions pour un solide amorphe. La transition de l'aimantation par zéro ne se fait plus pour l'alliage de Ni<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub> mais passe par le Ni. L'aimantation des matériaux ferromagnétiques forts se trouve alors diminuée de 0.6  $\mu\text{B}$  ce qui correspond à une perte de 35% par rapport au cobalt massif à 0 K. La présence d'oxyde à la surface des NPs altère donc la structure cristalline du cœur vers un état amorphe de par la grande différence de paramètre de maille entre les deux phases créant ainsi de fortes contraintes dans la structure de la NP.

Nous avons aussi cherché à augmenter l'aimantation des particules de Co par un procédé de fragmentation par laser qui est non sélectif par rapport à la nature des matériaux. Ce faisant, nous avons été en mesure d'observer l'influence de l'Au selon la position qu'il occupe dans la NP étant donné que les deux matériaux ne sont pas miscibles et donc considérés comme magnétiquement indépendant dans la littérature. Lorsque l'or se retrouve sur la surface, elle protège le cœur de cobalt face à l'oxydation en agissant comme une barrière de diffusion et permet ainsi d'observer des aimantations à saturation plus élevées dans le cœur magnétique. Cependant, nous avons aussi observé des fluctuations de l'aimantation lorsque la surface de contact entre les deux éléments augmentait bien que la taille des particules demeurait inchangée. Il faut alors considérer une interface dans laquelle des atomes d'or peuvent partager des électrons avec les atomes de cobalt avoisinant comme le ferait un alliage entre le cobalt et le



cuivre. Cette contribution de l'or fait augmenter légèrement le nombre d'électrons de type *d* réduisant ainsi un peu l'aimantation totale. Néanmoins, l'effet de l'or comme barrière de diffusion de l'oxygène joue un rôle prédominant permettant par le processus de synthèse par fragmentation d'augmenter l'aimantation à saturation de 28 à 51 emu/g, soit une augmentation de 83% pour l'inclusion de 68% d'or. Des recuits sur des NPs de  $\text{Co}_{83\%}\text{Au}_{17\%}$  ont montré une augmentation de l'aimantation à saturation de 57% comparativement au  $\text{Co}_{100\%}$  qui augmentait de 33%. Cependant, les NPs de  $\text{Co}_{70\%}\text{Au}_{30\%}$  ne faisaient que voir leur aimantation diminuer en laissant potentiellement de l'oxygène entrer ou en créant une petite interdiffusion au niveau de l'interface bien que les matériaux ne soient pas miscibles à la température de la pièce. La fraction d'or ainsi que sa position dans la NP affectent donc toutes deux l'aimantation des particules. De plus, nous avons montré que nous pouvions former des structures de type cœur-couronne par un processus qui ne requiert qu'une séparation de phase entre les matériaux : différences de paramètres de maille, tensions de surface ou de miscibilité.

En résumé, nous avons démontré que la technique de synthèse par procédés lasers permet de contrôler les dimensions et la géométrie des NPs formées avec un degré de contrôle accru grâce à la croissance en solution et au mélange de compositions entre les NPs par fragmentation. Nous avons aussi montré que le comportement magnétique des NPs est différent de celui que nous nous attendions correspondant plutôt à celui d'un amorphe. La technique combinée d'ablation suivie de la fragmentation dans l'acétone a aussi permis d'augmenter le taux de production tout en conservant des NPs dont la taille se situe autour de 11 nm.

Nous avons donc atteint la majorité des objectifs que nous nous étions fixés. Nous avons développé une technique de synthèse pouvant générer des NPs de matériaux / stœchiométries différentes en utilisant le même procédé de synthèse en milieu liquide grâce au double processus d'ablation et de fragmentation. De plus, nous avons montré qu'il est possible de contrôler la taille des NPs en absence de surfactant par le contrôle des conditions de synthèse et par la sélection du solvant afin de favoriser ou d'inhiber la croissance en solution. Le procédé utilisé a ainsi permis de minimiser la quantité de produits chimiques utilisée afin d'augmenter la pureté des particules tout en fabricant des NPs dont la taille moyenne se situait autour de 10 nm. De plus, les procédés hors-équilibre ont ouvert la voie à la synthèse de structures hétérogènes. Du point de vue de la compréhension de la réduction de l'aimantation dans les petites NPs, nous avons mis de l'avant plusieurs rôles joués par l'oxydation et noté des changements importants des propriétés



magnétiques des NPs tels que pour l'aimantation et la température de Curie. Cependant, la complexité de ces systèmes, notamment au niveau de la compréhension exacte de la structure, a fait en sorte que nous n'avons pu identifier la présence de l'influence des différentes surfaces telles que prédites théoriquement dans la littérature. Néanmoins, nous avons été en mesure d'optimiser l'aimantation des NPs au travers de recuits rapides par laser nanoseconde ainsi que par la formation de structures hétérogènes entre le Co et l'Au.

En ce qui concerne les applications biomédicales, nos procédés de fabrication ont donné lieu à des NPs compétitives du point de vue de leur aimantation ainsi que par le contrôle de la toxicologie en créant des structures cœur-couronnes dont la surface est constituée d'un matériau noble tout en conservant le moment magnétique total des NPs bien que la quantité de Co ait diminué. La pureté des NPs fabriquées par notre procédé ainsi que la versatilité des solvants que nous pouvons utiliser faciliteront la bioconjugaison ainsi que la fonctionnalisation des NPs. Nos résultats impliquent aussi de modifier la conception des NPs magnétiques en regard des changements de leur aimantation en saturation lorsque les tailles deviennent très petites. De plus, l'observation de la réduction de la température de Curie ouvre la voie à la conception de NPs qui pourrait avoir une température de Curie entre 42 et 46 °C. Parmi les travaux futurs qui découleraient de ce projet, nous pouvons imaginer effectuer la synthèse d'alliages à partir de la fragmentation de poudres micrométriques dispersées en solution afin de réduire l'oxydation qui survient lors de l'ablation tout en fabriquant des structures hétérogènes à partir d'or qui aiderait à réduire l'oxydation du cobalt tout au long du processus. De plus, cette approche permettrait d'augmenter le taux de production de NPs car les particules micrométriques ont moins de liaisons et ne peuvent pas dissiper thermiquement l'énergie avec un substrat de métal comparativement aux cibles solides. L'optimisation du temps de fragmentation en vue de la formation des alliages pour maximiser l'intermixage des éléments tout en minimisant l'exposition du cœur des NPs à l'oxydation lors de la formation des fragments de particules devrait aussi être étudiée. En regard des propriétés magnétiques, il serait fort intéressant de caractériser l'évolution de la courbe de Slater-Pauling selon la dimension des NPs ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde afin d'améliorer notre compréhension de l'amorphisation du cœur de la NP et ainsi mieux différencier entre les effets de surfaces et ceux de volumes (création de défauts). D'autres matériaux tels que l'argent pourraient aussi être considérés pour agir comme barrière de diffusion en empêchant le cœur magnétique de s'oxyder et il serait intéressant de pouvoir les synthétiser par notre



méthodologie et comparer leur influence sur l'aimantation et leur capacité à bloquer l'oxydation afin de déterminer quel serait le type de recouvrement optimal pour des applications biomédicales du point de vue de l'optimisation de l'aimantation et éventuellement de la toxicologie. De même, il pourrait être envisageable de créer des structures magnétiques creuses en utilisant un élément dont la tension de surface serait plus grande que celle du matériau magnétique tel que le tungstène. Il serait aussi très intéressant de pouvoir évaluer et comparer la biocompatibilité des NPs synthétisées par laser avec celles produites par d'autres procédés ainsi que d'évaluer l'influence de l'or tant sur la toxicité des NPs que sur leurs capacités à dissiper de l'énergie pour les traitements d'hyperthermie. Finalement, il serait intéressant d'être en mesure de distinguer l'aimantation des NPs en solution de celles qui sont séchées dans le polystyrène afin d'améliorer notre compréhension du processus et de développer de meilleures techniques pour limiter cette perturbation de l'état magnétique des particules.

En conclusion, plusieurs avenues de recherche restent encore à développer et la synthèse par procédés lasers, bien que sa productivité reste faible, présente de grands avantages tant du point de vue de la pureté du processus que de la grande flexibilité et versatilité des structures qu'elle nous permet de créer. En terme de développements futurs, il serait intéressant d'exploiter l'augmentation du diamètre critique du comportement de type superparamagnétique des NPs afin de produire des particules ayant un moment magnétique total plus élevé tout en conservant un minimum d'interactions magnétiques entre elles afin d'éviter les problèmes d'embolisation que présente les particules ferromagnétiques. Il serait aussi intéressant d'étudier la dissipation thermique des structures hétérogènes comparativement aux structures composées d'un seul métal de transition pour les traitements d'hyperthermie ainsi que la stabilité structurelle de ces particules suite à plusieurs séries de chauffe.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] NanoTechWire, “Sizing nanotechnology’s value chain – new report from Lux Research”, *NanoTechWire.com*, 2004. [En ligne]. Disponible : <http://nanotechwire.com/news.asp?nid=1248>. [Consulté le 12 août 2011].
- [2] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, et B. Soucy, “Les nanoparticules de synthèse : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST, 2<sup>e</sup> édition”, *Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail*, Rapport R-646, 2008.
- [3] C. Ostiguy, B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard, et M. Trottier, “Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules, 2<sup>e</sup> édition”, *Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail*, Rapport R-558, 2008.
- [4] L.O. Cinteza, “Quantum dots in biomedical applications: advances and challenges”, *Journal of Nanophotonics*, vol 4, pp. 042503-1.36 , 2010.
- [5] N.G. Khlebtsov, and L.A. Dykman, “Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles”, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol 111, pp. 1-35, 2010.
- [6] Q.A. Pankhurst, N.K.T. Thanh, S.K. Jones, and J. Dobson, “Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol 32, pp. 224001.1-15, 2009.
- [7] V.K. Varadan, L. Chen, J. Xie (2008), *Nanomedicine : Design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems* (1<sup>st</sup> éd.). United Kingdom: Wiley-Blackwell.
- [8] H.S. Lee, H. Shao, Y. Huang, and B.K. Kwak, “Synthesis of MRI contrast agent by coating superparamagnetic iron oxide with chitosan”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, no. 10, pp. 4102-4104, 2005.
- [9] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, and J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, pp. R167-R181, 2003.
- [10] P. Gangopadhyay, S. Gallet, E. Franz, A. Persoons, and T. Verbiest, “Novel superparamagnetic core(shell) nanoparticles for magnetic targeted drug delivery and hyperthermia treatment”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, no. 10, pp. 4194-4196, 2005.



- [11] M. Lévy, C. Wilhelm, J.-M. Siaugue, O. Horner, J.-C. Bacri, and F. Gazeau, “Magnetically induced hyperthermia: size-dependent heating power of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, pp. 204133.1-5, 2008.
- [12] H.E. Horng, S.Y. Yang, Y.W. Huang, W.Q. Jiang, C.-Y. Hong, and H.C. Yang, “Nanomagnetic particles for SQUID-based magnetically labelled immunoassay”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 15, no. 2, pp. 668-671, 2005.
- [13] C.C. Berry, and A.S.G. Curtis, “Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, pp. R198-R206, 2003.
- [14] C.C. Berry, “Progress in functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 224003.1-9, 2009.
- [15] R.C. O’Handley (2000), *Modern magnetic materials: principles and applications*, New-York: Wiley Interscience.
- [16] D.R. Rector, and B.C. Bunker, “Effect of colloidal aggregation of the sedimentation and rheological properties of tank waste”, *PNL-10761*, sept. 01, 1995.
- [17] M. Han, and H. Lee, “Collision efficiency factor in Brownian coagulation for unstable and stable suspension including hydrodynamics and interparticle forces”, *KSCE Journal of Civil Engineering*, vol 1, pp. 95-102, 1997.
- [18] M.J. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams (1995), *Particle deposition and aggregation: measurement, modeling and simulation*, Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [19] E. Nelson (1967), *Dynamical theories of Brownian motion 2<sup>nd</sup> ed.*, Princeton University Press, <http://www.math.princeton.edu/~nelson/books.html>. [Consulté le 8 août 2012].
- [20] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten”, *Annalen der Physik*, vol 17, pp. 549-560, 1905.
- [21] K. Autumn, M. Sitti, Y.A. Liang, A.M. Peattie, W.R. Hansen, S. Sponberg, T.W. Kenny, R. Fearing, J.N. Israelachvili, and R.J. Full, “Evidence for Van der Waals adhesion in gecko setae”, *PNAS.*, vol 99, no 19, pp. 12251-12256, 2002.
- [22] R.H. Ottewil, D.J. Wilkins, “Studies on a flow method for particle counting in colloidal systems”, *J. Colloid Science*, vol 15, pp. 512, 1960.



- [23] J.-P. Sylvestre, A.V. Kabashin, E. Sacher, and M. Meunier, “Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution”, *Applied Physics A*, vol 80, pp. 753-758, 2005.
- [24] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, and M. Suzuki, “Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water”, *Appl. Phys. A*, vol 79, pp. 803-806, 2004.
- [25] T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, and M. Tsuji, “Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles”, *Appl. Surf. Sci.*, vol 243, pp. 214-219, 2005.
- [26] P.A. Perminov, I.O. Dzhun, A.A. Ezhov, S.V. Zaboltnov, L.A. Golovan, V.I. Panov, and P.K. Kashkarov, “Silicon nanoparticles formation by means of laser ablation in liquid media”, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol 74, no 1, pp. 93-95, 2010.
- [27] M. Boutinguiza, B. Rodríguez-González, J. del Val, R. Comesaña, F. Lusquiños, and J. Pou, “Laser-assisted production of spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticles in water”, *Nanotechnology*, vol 22, pp. 195606.1-7, 2011.
- [28] K. Sugioka, M. Meunier, and A. Piqué (2010), *Laser precision microfabrication*, Berlin: Springer-Verlag.
- [29] G.W. Yang, “Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals”, *Progress in Material Science*, vol 52, pp. 648-698, 2007.
- [30] V. Amendola, and M. Meneghetti, “Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol 11, pp. 3805-3821, 2009.
- [31] Y. Tomita, M. Tsubota, K. Nagane, and N. An-naka, “Behavior of laser-induced cavitation bubbles in liquid nitrogen”, *J. Appl. Phys.*, vol 88, no 10, pp. 5993-6001, 2000.
- [32] L. Torrisi, S. Gammino, L. Andò, V. Nassisi, D. Doria, and A. Pedone, “Comparison of nanosecond laser ablation at 1064 and 308 nm wavelength”, *Appl. Surf. Sci.*, vol 210, pp. 262-273, 2003.
- [33] A.-S.Loir, F. Garrelie, J.-L. Subtil, F. Goutaland, M. Belin, R. Le Harzic, C. Donnet, Y. Ouerdane, F. Rogemond, and P. Laporte, « Study of plasma expansion induced by femtosecond



pulsed laser ablation and deposition of diamond-like carbon films”, *App. Surf. Sci.*, vol 208-209, pp. 553-560, 2003.

[34] W. Soliman, N. Takada, and K. Sasaki, “Growth processes of nanoparticles in liquid-phase laser ablation studied by laser-light scattering”, *Appl. Phys. Exp.*, vol 3, pp. 035201.1-3, 2010.

[35] C. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmano (2004), *Nanoscience: nanotechnologies and nanophysics*, Berlin: Springer-Verlag.

[36] R.R. Letfullin, T.F. George, G.C. Duree, and B.M. Bollinger, “Ultrashort laser pulse heating of nanoparticles: comparison of theoretical approaches”, *Advances in Optical Technologies*, pp. 251718.1-8, 2008.

[37] Y. Ren, J.K. Chen, Y. Zhang, and J. Huang, “Ultrashort laser pulse energy deposition in metal films with phase changes”, *Applied Physics Letters*, vol 98, pp. 191105.1-3, 2011.

[38] V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, and R. Hergenröder, “A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass sample”, *Spectrochimica Acta Part B*, vol 55, pp. 1771-1785, 2000.

[39] J.R. Ho, C.P. Grigoropoulos, and J.A.C. Humphrey, “Gas dynamics and radiation heat transfer in the vapour plume produced by pulsed laser irradiation of aluminum”, *Journal of Applied Physics*, vol 79, pp. 7205-7215, 1996.

[40] S. Nolte, C. Momma, H. Jaccobs, A. Tünnermann, B.N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, “Ablation of metals by ultrashort laser pulses”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol 14, no. 10, pp. 2716-2722, 1997.

[41] Y. Hirayama, and M. Obara, “Heat effects of metals ablated with femtosecond laser pulses”, *Applied Surface Science*, vol 197-198, pp. 741-745, 2002.

[42] A. Menéndez-Manjón, and S. Barcikowski, “Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water”, *Applied Surface Science*, vol 257, pp. 4285-4290, 2011.

[43] S. Besner, A.V. Kabashin, F.M. Winnik, and M. Meunier, “Ultrafast laser based green synthesis of non-toxic nanoparticles in aqueous solutions”, *Applied Physics A*, vol 93, pp. 955-959, 2008.



- [44] N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler, and S. Barcikowski, “Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone”, *Nanotechnology*, vol 20, pp. 445603.1-9, 2009.
- [45] A.V. Kabashin, and M. Meunier, “Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water”, *Journal of Applied Physics*, vol 94, no. 12, pp. 7941-7943, 2003.
- [46] S. Barcikowski, A. Menéndez-Manjón, B. Chichkov, M. Brikas, and G. Račiukaitis, “Generation of nanoparticle colloids by picoseconds and femtosecond laser ablations in liquid flow”, *Applied Physics Letters*, vol 91, pp. 083113.1-3, 2007.
- [47] S. Amoruso, G. Ausanio, A.C. Barone, R. Bruzzese, L. Gragnaniello, M. Vitiello, and X. Wang, “Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum: a comparison between the picoseconds and femtosecond regimes”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol 38, pp. L329-L338, 2005.
- [48] A. Semerok, C. Chaleard, V. Detalle, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdrix, and G. Petite, “Experimental evidence of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses”, *Applied Surface Science*, vol 138-139, pp. 311-314, 1999.
- [49] M. Stafe, I. Vladoiu, and I.M. Popescu, “Impact of the laser wavelength and fluence on the ablation rate of aluminium”, *Central European Journal of Physics*, vol 6, pp. 327-331, 2008.
- [50] A.K. Singh, A.K. Rai, and D. Bicanic, “Controlled synthesis and optical properties of pure gold nanoparticles”, *Instrumentation Science and Technology*, vol 37, pp. 50-60, 2009.
- [51] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, and M. Tsuji, “Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength in particle size”, *Applied Surface Science*, vol 202, pp. 80-85, 2002.
- [52] A.V. Simakin, V.V. Voronov, and G.A. Shafeev, “Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids”, *Physics of Wave Phenomena*, vol 15, no. 4, pp. 218-240, 2007.
- [53] S. Barcikowski, A. Hahn, A.V. Kabashin, and B.N. Chichkov, “Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water”, *Applied Physics A*, vol 87, pp. 47-55, 2007.



- [54] T. Tsuji, T. Kakita, and M. Tsuji, "Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water", *Applied Surface Science*, vol 206, pp. 314-320, 2003.
- [55] S. Zhu, Y.F. Lu, and M.H. Hong, "Laser ablation of solid substrates in a water-confined environment", *Applied Physics Letters*, vol 79, no. 9, pp. 1396-1398, 2001.
- [56] W. Soliman, and N. Takada, "Effect of water pressure on the size of nanoparticles in liquid-phase laser ablation", *IEEE Tencon 2010*, pp. 154-157, 2010.
- [57] A. Menéndez-Manjón, B.N. Chichkov, and S. Barcikowski, "Influence of water temperature on the hydrodynamic diameter of gold nanoparticles from laser ablation", *Journal of Physical Chemistry C*, vol 114, pp. 2499-2504, 2010.
- [58] S. Yang, W. Cai, H. Zhang, X. Xu, and H. Zeng, "Size and structure control of Si nanoparticles by laser ablation in different liquid media and further centrifugation classification", *Journal of Physical Chemistry C*, vol 113, pp. 19091-19095, 2009.
- [59] A.V. Simakin, V.V. Voronov, N.A. Kirichenko, and G.A. Shafeev, "Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment", *Applied Physics A*, vol 79, pp. 1127-1132, 2004.
- [60] G. Bajaj, and R.K. Soni, "Effect of liquid medium on size and shape of nanoparticles prepared by pulsed laser ablation of tin", *Applied Physics A*, vol 97, pp. 481-487, 2009.
- [61] A. Said, L. Sajti, S. Giorgio, and W. Marine, "Synthesis of nanohybrid materials by femtosecond laser ablation in liquid medium", *Journal of Physics: Conference Series*, vol 59, pp. 259-265, 2007.
- [62] J.-P. Sylvestre, A.V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, and J.H.T. Luong, "Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins", *Journal of the American Chemical Society*, vol 126, pp. 7176-7177, 2004.
- [63] F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow, "Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant", *Journal of Physical Chemistry B*, vol 105, pp. 5114-5120, 2001.



- [64] Y.-H. Chen, and C.-S. Yeh, "Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 197, pp. 133-139, 2002.
- [65] A.V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, and J.H.T. Luong, "Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in aqueous solution of cyclodextrins", *Journal of Physical Chemistry B*, vol 107, pp. 4527-4531, 2003.
- [66] F. Giammanco, E. Giorgetti, P. Marsili and A. Giusti, "Experimental and theoretical analysis of photofragmentation of Au nanoparticles by picoseconds laser radiation", *Journal of Physical Chemistry C*, vol 114, pp. 3354-3363, 2010.
- [67] B. Bescós, R. Hoch, H.-J. Schmidtke, and G. Gerber, "Femtosecond ionization and fragmentation of free silicon nanoparticles", *Applied Physics B*, vol 71, pp. 373-379, 2000.
- [68] K. Yamada, Y. Tokumoto, T. Nagata, and F. Mafuné, "Mechanism of laser-induced size-reduction of gold nanoparticles as studied by nanosecond transient absorption spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, vol 110, pp. 11751-11756, 2006.
- [69] F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow, "Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: laser ablation and laser-induced size control", *Journal of Physical Chemistry B*, vol 106, no. 31, pp. 7575-7577, 2002.
- [70] S. Besner, A.V. Kabashin, and M. Meunier, "Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation", *Applied Physics Letters*, vol 89, pp. 233122.1-3, 2006.
- [71] J. Zhang, M. Post, T. Veres, Z.J. Jakubek, J. Guan, D. Wang, F. Normandin, Y. Deslandes, and B. Simard, "Laser-assisted synthesis of superparamagnetic Fe@Au core-shell nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, vol 110, pp. 7122-7128, 2010.
- [72] P.V. Kazakevich, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, F. Viau, Y. Soumaré, and F. Bozon-Verduraz, "Laser-assisted shape selective fragmentation of nanoparticles", *Applied Surface Science*, vol 253, pp. 7831-7834, 2007.
- [73] V. Amendola, G.A. Rizzi, S. Polizzi, and M. Meneghetti, "Synthesis of gold nanoparticles by laser ablation in toluene: quenching and recovery of the surface plasmon absorption", *Journal Physical Chemistry B*, vol 109, pp. 23125-23128, 2005.



- [74] T. Yamamoto, Y. Shimotsuna, M. Sakakura, M. Nishi, K. Miura, K. Hirao, and M. Sagawa, "Preparation of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanoparticles under femtosecond laser ablation in liquid", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol 18, pp. 082011.1-4, 2011.
- [75] R. Teghil, L. D'Alessio, A. De Bonis, D. Ferro, A. Galasso, G. Lanza, A. Santagata, P. Villani, and D.J. Sordellet, "Ultra-short pulse laser ablation of  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  alloy: nanoparticles generation and thin films deposition", *Thin Solid Films*, vol 517, pp. 1880-1886, 2009.
- [76] T.W. Trelenberg, L.N. Dinh, B.C. Stuart, and M. Balooch, "Femtosecond pulsed laser ablation of metal alloy and semiconductor targets", *Applied Surface Science*, vol 299, pp. 268-274, 2004.
- [77] F. Hajiesmaeilbaigi, and A. Motamedi, "Synthesis of Au/Ag alloy nanoparticles by Nd:YAG laser irradiation", *Laser Physics Letters*, vol 4, no. 2, pp. 133-137, 2007.
- [78] J.H. Hodak, A. Henglein, M. Giersig, and G.V. Hartland, "Laser-induced inter-diffusion in AuAg core-shell nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, vol 104, pp. 11708-11718, 2000.
- [79] C. Br  chignac, P. Houdy, and M. Lahmani (2006), *Nanomaterials and nanochemistry*, Berlin: Springer-Verlag.
- [80] A.L. Patterson, "The Scherrer formula for X-ray particle size determination", *Physical Review*, vol 56, pp. 978-982, 1939.
- [81] Z. Huang, P. Thomson, and S. Di, "Lattice contractions of a nanoparticle due to the surface tension: a model of elasticity", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol 68, no. 4, pp. 530-535, 2007.
- [82] M. Lahmani, C. Dupas, and P. Houdy (2004), *Les nanosciences: nanotechnologie et nanophysique*, Paris: Belin.
- [83] B. Baguenard, M. Pellarin, J. Lerm  , J.L. Vialle, and M. Broyer, "Competition between atomic shell and electronic shell structures in aluminum clusters", *Journal of Chemical Physics*, vol 100, pp. 754-755, 1994.
- [84] P. Buffat, and J.-P. Boral, "Size effect on the melting temperature of gold nanoparticles", *Physical Review A*, vol 13, no. 6, pp. 2287-2298, 1976.



- [85] D.M. Wood, “Classical size dependence of the work function of small metallic spheres”, *Physical Review Letters*, vol 46, no. 11, pp. 749, 1981.
- [86] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber medien”, *Annalen der Physik*, no. 3, pp. 377-445, 1908.
- [87] R.D. Averitt, S.L. Westcott, and N.J. Halas, “Linear optical properties of gold nanoshells”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol 16, no. 10, pp. 1824-1832, 1999.
- [88] H. Jiang, K.-S. Moon, and C.P. Wond, “Synthesis of Ag-Cu alloy nanoparticles for lead-free interconnect materials”, *IEEE Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials*, pp. 173-177, 2005.
- [89] M.S. Shore, J. Wang, A.C. Johnston-Peck, A.L. Oldenburg, and J.B. Tracy, “Synthesis of Au(core)/Ag(shell) nanoparticles and their conversion to AuAg alloy nanoparticles”, *Small*, vol 7, pp. 230-234, 2010.
- [90] S. Besner, and M. Meunier, “Femtosecond laser synthesis of AuAg nanoalloys: photoinduced oxidation and ions release”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol 114, pp. 10403-10409, 2010.
- [91] A.L. Aden, and M. Kerker, “Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres”, *Journal of Applied Physics*, vol 22, pp. 1242-1246, 1951.
- [92] C.E. Rayford, G. Schatz, K. Shuford, “Optical properties of gold nanospheres”, *Nanoscope*, vol 2, pp. 27-33, 2005.
- [93] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E.E. Carpenter, and C.J. O’Connor, “Gold-coated iron (Fe@Au) nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol 159, pp. 26-31, 2001.
- [94] R.D. Averitt, D. Sarkar, and N.J. Halas, “Plasmon resonance shifts of Au-coated Au<sub>2</sub>S nanoshells: insight into multicomponent nanoparticle growth”, *Physical Review Letters*, vol 78, pp. 4217-4220, 1997.
- [95] K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer (2003). *Physics of magnetism and magnetic materials*. New-York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [96] B.D. Cullity, and C.D. Graham (2009). *Introduction to magnetic materials* (2<sup>ed</sup>). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.



- [97] J.M.D. Coey (2009). *Magnetism and magnetic materials*. New-York: Cambridge University Press.
- [98] M.E. McHenry, M.A. Willard, and D.E. Laughlin, “Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets”, *Progress in Materials Science*, vol 44, pp. 291-433, 1999.
- [99] K.H.J. Buschow, “Magnetic properties of amorphous Co and Ni alloys”, *Journal of Applied Physics*, vol 54, pp. 2578-2581, 1983.
- [100] A.P. Guimarães (2009). *Principles of nanomagnetism*. Berlin: Springer-Verlag.
- [101] W.F. Brown, “Micromagnetics and fine particles”, *Journal of Applied Physics*, vol 39, pp. 993-994, 1968.
- [102] D. Fiorani (2005). *Surface effects in magnetic nanoparticles*. New-York: Springer Science + Business Media.
- [103] F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V.I. Stepanov, and E. Dubois, “Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 186, pp. 175-187, 1998.
- [104] E.C. Sousa, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M.C.F.L. Lara, F.A. Tourinho, and J. Depeyrot, “Enhanced surface anisotropy evidenced by Mössbauer spectroscopy in nickel ferrite nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 272-276, pp. e1215-e1217, 2004.
- [105] D.A. Dimitrov, and G.M. Wysin, “Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles”, *Physical Review B*, vol 50, pp. 3077-3084, 1994.
- [106] H. Kachkachi, and M. Dimian, “Hysteretic properties of a magnetic particle with strong surface anisotropy”, *Physical Review B*, vol 66, pp. 174419.1-11, 2002.
- [107] H. Kachkachi, and H. Mahboub, “Surface anisotropy in nanomagnets: transverse or Néel?”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 278, pp. 334-341, 2004.
- [108] M. Dimian, and H. Kachkachi, “Effect of surface anisotropy on the hysteretic properties of a magnetic particle”, *Journal of Applied Physics*, vol 91, pp. 7625-7627, 2002.



- [109] X. Zianni, K.N. Trohidou, and J.A. Blackman, “Effect of surface anisotropy on the coercive field of small magnetic particles”, *Journal of Applied Physics*, vol 81, pp. 4739-4740, 1997.
- [110] F. Bodker, S. Morup, and S. Linderorth, “Surface effects on metallic iron nanoparticles”, *Physical Review Letters*, vol 72, pp. 282-285, 1994.
- [111] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, and A.R. Fert, “Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles”, *Physical Review B*, vol 57, pp. 2925-2935, 1998.
- [112] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, and G.C. Hadjipanayis, “Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles”, *Physical Review B*, vol 51, pp. 11527-11532, 1995.
- [113] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, and L.A. Bloomfield, “Magnetism in 4d-transition metal clusters”, *Physical Review B*, vol 49, pp. 12295-12298, 1994.
- [114] D. Srikala, V.N. Singh, A. Banerjee, B.R. Mehta, and S. Patnaik, “Control of magnetism in cobalt nanoparticles by oxygen passivation”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol 112, pp. 13882-13885, 2008.
- [115] U. Wiedwald, M. Spasova, E.L. Salabas, M. Ulmeanu, and M. Farle, “Ratio of orbital-to-spin magnetic moment in Co core-shell nanoparticles”, *Physical Review B*, vol 68, pp. 064424.1-5, 2003.
- [116] W.H. Meiklejohn, and C.P. Bean, “New magnetic anisotropy”, *Physical Review*, vol 105, pp. 904-913, 1957.
- [117] D.L. Peng, K. Sumiyama, and T. Hihara, “Exchange anisotropy of monodispersed Co/CoO cluster assemblies”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 39, pp. 66-69, 2000.
- [118] L.D. Bianco, A. Hernando, M. Multigner, C. Prados, J.C. Sánchez-Lopez, A. Fernández, C.F. Conde, and A. Conde, “Evidence of spin disorder at the surface-core interface of oxygen passivated Fe nanoparticles”, *Journal of Applied Physics*, vol 82, pp. 2189-2192, 1998.
- [119] S. Yamamuro, K. Sumiyama, and K. Suzuki, “Morphological and magnetic characteristics of monodispersed Co-cluster assemblies”, *Journal of Applied Physics*, vol 86, pp. 5726-5732, 1999.



- [120] J. Restrepo, Y. Labaye, L. Berger, and J.M. Greneche, "Effects of surface anisotropy and vacancies in ferromagnetic nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 272-276, pp. 681-682, 2004.
- [121] M. Mandal, S. Kundu, S.K. Ghosh, S. Panigrahi, T.K. Sau, S.M. Yusuf, and T. Pal, "Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 286, pp. 187-194, 2005.
- [122] A.I. Figueroa, J. Bartolomé, L.M. García, F. Bartolomé, C. Magén, A. Ibarra, L. Riuz, J.M. González-Calbet, F. Petroff, and C. Deranlot, "Morphology and magnetic properties of W-capped Co nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, vol 107, pp. 09B508.1-3, 2010.
- [123] W. Fu, H. Yang, L. Chang, M. Li, F. Bala, Q. Yu, and G. Zou, "Preparation and characteristics of core-shell structure nickel/silica nanoparticles", vol 262, pp. 71-75, 2005.
- [124] X.J. Yin, K. Peng, A.P. Hu, L.P. Zhou, J.H. Chen, and Y.W. Du, "Preparation and characterization of core-shell structured Co/SiO<sub>2</sub> nanosphere", *Journal of Alloys and Compounds*, vol 479, pp. 372-375, 2009.
- [125] M. Makarewicz, M. Podsiadly, and M. Balanda, "Magnetic investigation of carbon coated Co-, Ni- and Fe-nanoparticles", *Acta Physica Polonica A*, vol 115, pp. 568-571, 2009.
- [126] T. Wen, W. Liang, and K.M. Krishnan, "Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids", *Journal of Applied Physics*, Vol 107, 09B501.1-3, 2010.
- [127] S. Das, M. Patra, S. Majumdar, and S. Giri, "Exchange bias effect at the irregular interfaces between Co and CoO nanostructures", *Journal of Alloys and Compounds*, vol 488, pp. 27-30, 2009.
- [128] R. Torchio, C. Meneghini, S. Mobilio, G. Capellini, A. García Prieto, J. Alonso, M.L. Fdez-Gubieda, V. Turco Liveri, A. Longo, A.M. Ruggirello, and T. Neisius, "Magnetic properties of colloidal cobalt nanoclusters", *Journal of Physics: Conference Series*, vol 200, pp. 072100.1-4, 2010.
- [129] R. Torchio, C. Meneghini, S. Mobilio, G. Capellini, A. Garcia Prieto, J. Alonso, M.L. Fdez-Gubieda, V. Turco Liveri, A. Longo, A.M. Ruggirello, and T. Neisius, "Microstrucutre and magnetic properties of colloidal cobalt nano-clusters", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 322, pp. 3565-3571, 2010.



- [130] H.X. Wu, C.X. Zhang, L. Jin, H. Yang, and S.P. Yang, "Preparation and magnetic properties of cobalt nanoparticles with dendrimers as templates", *Materials Chemistry and Physics*, vol 121, pp. 342-348, 2010.
- [131] C.W. Kim, H.G. Cha, Y.H. Kim, A.P. Jadhav, E.S. ji, D.I. Kang, and Y.S. Kang, "Surface investigation and magnetic behavior of Co nanoparticles prepared via a surfactant-mediated polyol process", *Journal of Physical Chemistry C*, vol 113, pp. 5081-5086, 2009.
- [132] Y. Lu, X. Lu, B.T. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, "Synthesis and characterization of magnetic Co nanoparticles: a comparison study of three different capping surfactants", *Journal of Solid State Chemistry*, vol 7, pp. 1530-1538, 2008.
- [133] S.S. Kalyan Kamal, P.K. Sahoo, M. Premkumar, N.V. Rama Rao, T. Jagadeesh Kumar, B. Sreedhar, A.K. Singh, S. Ram, and K. Chandra Sekhar, "Synthesis of cobalt nanoparticles by a modified polyol process using cobalt hydrazine complex", *Journal of Alloys and Compounds*, 474 (2009) 214-218.
- [134] N.S. Gajbhiye, S. Sharma, A.K. Nigam, and R.S. Ningthoujam, "Tuning of single to multi-domain behavior for monodispersed ferromagnetic cobalt nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, vol 466, pp. 181-185, 2008.
- [135] N.S. Gajbhiye, S. Sharma, A.K. Nigam, and R.S. Ningthoujam, "Tuning of single to multi-domain behaviour for monodispersed ferromagnetic cobalt nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, vol 466, pp. 181-185, 2008.
- [136] Z. Ji, X. Shen, Y. Song, and G. Zhu, "In situ synthesis of graphene/cobalt nanocomposites and their magnetic properties", *Materials Science and Engineering B*, vol 176, pp. 711-715, 2011.
- [137] M.V. Radchenko, G.V. Lashkarev, M.E. Bugaiova, V.I. Sichkovskyi, V.I. Lazorenko, Y.A. Stelmakh, L.A. Krushynskaya, W. Knoff, T. Story, S.P. Kolesnik, and N.I. Danylenko, "Magnetic and electrical properties of ferromagnetic nanocomposites based on Co nanoparticles in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix", *Physical Status Solidi B*, vol 248, pp. 1619-1622, 2011.
- [138] H. Bala, W. Fu, Y. Yu, H. Yang, and Y. Zhang, "Preparation, optical properties, magnetic properties and thermal stability of core-shell structure cobalt/zinc oxide nanocomposites", *Applied Surface Science*, vol 255, pp. 4050-4055, 2009.



- [139] S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, Ch.N. Barnakov, N.A. Momot, V.K. Maltsev, and A.P. Kozlov, "Study of the structure and magnetic properties of Co nanoparticles in the matrix of highly porous amorphous carbon", *The Physics of Metals and Metallography*, vol 109, pp. 130-134, 2010.
- [140] N. Matoussevitch, A. Gorschinski, W. Habicht, J. Bolle, E. Dinjus, H. Bönemann, and S. Behrens, "Surface modification of metallic Co nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 311, pp. 92-96, 2007.
- [141] A. Olivas, I. Villalpando, S. Sepúlveda, O. Pérez, and S. Fuentes, "Synthesis and magnetic characterization of nanostructures N/WS<sub>2</sub>, where N=Ni, Co and Fe", *Materials Letters*, vol 61, pp. 4336-4339, 2007.
- [142] A.A. El-Gendy, E.M.M. Ibrahim, V.O. Khavrus, Y. Krupslaya, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Büchner, and R. Klingeler, "The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties", *Carbon*, vol 47, pp. 2821-2828, 2009.
- [143] M. Hywel (2003). *AC electrokinetics: colloids and nanoparticle*. England: Baldock.
- [144] F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow, "Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation", *American Chemical Society*, vol 104, pp. 8333-8337, 2000.
- [145] H.J. Kim, I.C. Bang, and J. Onoe, "Characteristic stability of bare Au-water nanofluids fabricated by pulsed laser ablation in liquids", *Optics and Lasers in Engineering*, vol 47, pp. 532-539, 2009.
- [146] T.X. Phyoca, B.H. Howarda, D.V. Martelloa, Y. Soonga, and M.K. Chyub, "Synthesis of Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO and Mg nanoparticles using laser ablation of magnesium in water and solvents", *Optical Laser Engineering*, vol 46, pp. 829-834, 2008.
- [147] P.V. Kazakevich, V.V. Voronov, A.V. Simakin, and G.A. Shafeev, "Production of copper and brass nanoparticles upon laser ablation in liquids", *Journal of Quantum Electronics*, vol 34, pp. 951, 2004.
- [148] A. Hu, J. Sanderson, A.A. Zaidi, C. Wand, T. Zhang, Y. Zhou, and W.W. Duley, "Direct synthesis of polyyne molecules in acetone by dissociation using femtosecond laser irradiation", *Carbon*, vol 46, pp. 1823-1825, 2008.



- [149] C.G. Grandvist, and R.A. Buhrman, “Size distributions for supported metal catalyst: coalescence growth versus Ostwald ripening”, *Journal of Catalysis*, vol 42, pp. 477-479, 1976.
- [150] C.G. Grandvist, and R.A. Buhrman, “Statistical model for coalescence of islands in discontinuous films”, *Applied Physics Letters*, vol 27, pp. 693-694, 1975.
- [151] M. Smoluchowski, “Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider losungen”, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, vol 92, pp. 129, 1917.
- [152] G. Mie, “Beiträge zur optic trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen”, *Annalen der Physik Leipzig*, vol 25, pp. 377-445, 1908.
- [153] J. Tokunaga, “Solubilities of oxygen, nitrogen and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol 20, pp. 41-46, 1975.
- [154] C.B. Kretschmer, J. Nowakowska, and R. Wiebe, “Solubility of oxygen and nitrogen in organic solvents from -25° to 50° C”, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol 38, pp. 506-509, 1946.
- [155] A.V. Simakin, E.D. Obraztsova, and G.A. Shafeev, “Laser-induced carbon deposition from supercritical benzene”, *Chemical Physics Letters*, vol 332, pp. 231-235, 2000.
- [156] H. Lee, H. Shao, Y. Huang, and B.K. Kwak, “Synthesis of MRI contract agent by coating superparamagnetic iron oxide with chitosan”, *IEEE Transaction on Magnetism*, vol 41, pp. 4102-4104, 2005.
- [157] C.A. Neugebauer, “Saturation magnetization of nickel films of thickness less than 100 Å”, *Physical Review*, vol 116, pp. 1441-1446, 1959.
- [158] J. Tersoff, and L.M. Falicov, “Magnetic and electronic properties of Ni films, surfaces, and interfaces”, *Physical Review B*, vol 26, pp. 6188-6200, 1982.
- [159] C.A.F. Vaz, J.A.C. Bland, and G. Lauhoff, “Magnetisme in ultrathin film structures”, *Reports on Progress in Physics*, vol 71, pp. 056501.1-78, 2008.
- [160] L. Zhang, H. Wang, and J. Li, “Solution reduction synthesis and characterizations of HCP Co nanoplatelets”, *Materials Chemistry and Physics*, vol 116, pp. 514-518, 2009.
- [161] J.P. Chen, C.M. Sorensen, and K.J. Klabunde, “Enhanced magnetization of nanoscale colloidal particles”, *Physical Review B*, vol 51, pp. 11527-11532, 1995.



- [162] P. Boyer, D. Ménard, and M. Meunier, “Nanoclustered Co-Au particles fabricated by femtosecond laser fragmentation in liquids”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol 114, pp. 13497-13500, 2010.
- [163] S. Besner, A.V. Kabashin, and M. Meunier, “Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water”, *Applied Physics A*, vol 88, pp. 269-272, 2007.
- [164] P. Boyer, and M. Meunier, “Modeling solvent influence on growth mechanism of nanoparticles (Au, Co) synthesized by surfactant free laser processes”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012.
- [165] Y. Song, L.L. Henry, and W. Yang, “Stable amorphous cobalt nanoparticles formed by an in situ rapidly cooling microfluidic process”, *Langmuir*, vol 25, pp. 10209-10217, 2009.
- [166] W.W. Stiffler, “The magnetization of cobalt as a function of the temperature and the determination of its intrinsic magnetic field”, *Physical Review (Series I)*, vol 33, pp. 268-294, 1911.
- [167] C. Petit, Z.L. Wang, and M.P. Pileni, “Seven-nanometer hexagonal close packed cobalt nanocrystals for high-temperature magnetic applications through a novel annealing process”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol 109, pp. 15309-15316, 2005.
- [168] J.K. Lim, S.A. Majetich, and R.D. Tilton, “Stabilization of superparamagnetic iron oxide core-shell nanoparticles in high ionic strength media”, *Langmuir*, vol 25, pp. 13384-13393, 2009.
- [169] A.K. Gupta, and M. Gupta, “Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications”, *Biomaterials*, vol 26, pp. 3995-4021, 2005.
- [170] A.L. Cabrera, B.C. Sales, and M.B. Maple, “Oxidation of cobalt and iron near the  $\epsilon \rightarrow \gamma$  and  $\alpha \rightarrow \gamma$  structural phase transitions”, *Physical Review B*, vol 25, pp. 1688-1696, 1982.
- [171] Y.K. Su, C.M. Shen, T.Z. Yang, H.T. Yang, H.J. Gao, and H.L. Li, “The dependence of Co nanoparticle sizes on the ratio of surfactants and the influence of different crystal sizes on magnetic properties”, *Applied Physics A*, vol A81, pp. 569-572, 2005.
- [172] S. Behrens, H. Bönemann, N. Matoussevitch, A. Gorschinski, E. Dinjus, W. Habicht, J. Bolle, S. Zinoveva, N. Palina, J. Hormes, J. Modrow, S. Bahr, and V. Kemper, “Surface



engineering of Co and FeCo nanoparticles for biomedical application”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol 18, pp. S2543-S2561, 2006.

[173] Y. Bao, A.B. Pakhomov, and K.M. Krishnan, “A general approach to synthesis of nanoparticles with controlled morphologies and magnetic properties”, *Journal of Applied Physics*, vol 97, pp. 10J317.103, 2005.

[174] M. Wu, Y.D. Zhang, S. Hui, T.D. Xiao, G. Shihui, W.A. Hines, and J.I. Budnick, “Temperature dependence of magnetic properties of SiO<sub>2</sub>-coated Co nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 268, pp. 20-23, 2004.

[175] Z. Ban, and J.C. O’Connor, “A novel synthesis of Co@Au nanoparticles and characterization”, *NSTI-Nanotech*, vol 3, pp. 320-322, 2004.

[176] G.V. Samsonov, and A.N. Krasnov, “Relation between surface tension of metals and their electron structure characteristics”, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, vol 2, pp. 485-485, 1966.

[177] N. Matsuo, H. Muto, K. Miyakima, and F. Mafuné, “Single laser pulse induced aggregation of gold nanoparticles”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol 9, pp. 6027-6031, 2007.

[178] H. Okamoto, T.B. Massalski, T. Nishizawa, and M. Hasebe, “The Au-Co (Gold-Cobalt) system”, *Journal of Phase Equilibria*, vol 6, pp. 449-454, 1985.

[179] L. Wand, J. Luo, W. Fan, M. Suzuki, I.S. Suzuki, M.H. Engelhard, Y. Lin, N. Kim, J.Q. Wand, and C.J. Zhong, “Monodispersed core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol 109, pp. 21593-21601, 2005.

[180] M. Vollmer (1997), *Optical spectroscopy of metal clusters*, Berlin: Springer.



## **ANNEXE 1 – Liste de publications et comptes rendus de conférences**

Cette annexe résume les différentes contributions scientifiques relatives à cette thèse. Celle-ci inclue les articles publiés et soumis à des revues avec comités de lecture, les présentations orales ainsi que les présentations par affiche.

---

### **1) Articles publiés et soumis à des revues avec comité de lecture**

- P. Boyer, D. Ménard, M. Meunier (2012), « Amorphous Slater-Pauling like behaviour in femtosecond laser synthesized nanoparticles », *Journal of Applied Physics*, 2012.
- P. Boyer, M. Meunier (2012), « Modeling solvent influence on growth mechanism of nanoparticles (Au, Co) synthesized by surfactant free laser processes », *Journal of Physical Chemistry C*, vol 116, pp. 8014-5019, 2012.
- P. Boyer, D. Ménard, M. Meunier (2010), « Nanoclustered Co-Au particles fabricated by femtosecond laser fragmentation in liquids », *Journal of Physical Chemistry C*, vol 114, pp. 13497-13500, 2010.

### **2) Déclaration d'inventions**

- C. Dolabdjian, S. Saez, M. Denoual, D. Ménard, P. Boyer (2010), “ Procédé pour déterminer des caractéristiques physiques de nanoparticules ou d'agglomérats de nanoparticules en régime harmonique d'excitation.”, déposé aux États-Unis en 2011.
- C. Dolabdjian, S. Saez, M. Denoual, D. Ménard, P. Boyer (2010), “Système de caractérisation de nanoparticules magnétiques en régime harmonique d'excitation”, déposé en France 26/07/2010 sous le numéro FR10/56112.



### 3) Présentations orales

- S. Besner, P. Boyer, D. Rioux, A.V. Kabashin, M. Meunier (2006), “Synthesis of colloidal nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquids”, *3<sup>rd</sup> International Congress of Nanotechnology*.
- P. Boyer, D. Ménard, M. Meunier (2008), “Magnetic nanoparticles fabricated by femtosecond laser processes in liquids”, *Laser Precision Microfabrication*.
- P. Boyer, M. Meunier (2006), “Solvent influence on the oxidation of nanoparticles synthesized by laser ablation”, *Photonics North*.

### 4) Présentations par affiche

- P. Boyer, D. Rioux, D. Ménard, M. Meunier (2010), “Fabrication of nanoparticles by laser processes for biomedical applications”, *RQMP (Réseau Québécois des Matériaux de Pointe)*.
- P. Boyer, M. Meunier, D. Ménard (2010), “Clustered and bimetallic nanoparticles of Co with Au and Fe fabricated by femtosecond laser fragmentation in liquids”, *11<sup>th</sup> Joint MMM-Intermag Conference*, Jan. 18-22, Washington DC, USA.
- S. Besner, P. Boyer, P. Daoust, D. Ménard, M. Meunier (2009), “Laser synthesis of metastable metallic nanoalloys in liquids”, *10<sup>th</sup> International Conference of Laser Ablation*.
- S. Besner, P. Boyer, D. Rioux, J.-P. Sylvestre, A.V. Kabashin, M. Meunier (2009), “Laser synthesis of nanoparticles for biomedical applications”, *RQMP*.
- S. Besner, P. Boyer, D. Rioux, A.V. Kabashin, M. Meunier (2008), “Laser green processing of nanoparticles and their use in biomedical applications”, *RQMP*.
- S. Besner, P. Boyer, D. Rioux, A.V. Kabashin, M. Meunier (2007), “Synthesis and size control of metallic and semiconductor nanoparticles with femtosecond laser based ablation and fragmentation in liquids”, *RQMP*.
- S. Besner, P. Boyer, D. Rioux, A.V. Kabashin, M. Meunier (2006), “Nanoparticles and quantum dots produced by laser ablation in liquid”, *RQMP*.



- S. Besner, P. Boyer, A.V. Kabashin, S. Patskovsky, F.M. Winnik, M. Meunier (2005), “Optical and magnetic nanoparticles produced by laser ablation in liquids”, *International Conference on Laser Ablation*.
- S. Besner, P. Boyer, A.V. Kabashin, S. Patskovsky, F.M. Winnik, M. Meunier (2005), “Optical and magnetic nanoparticles produced by laser ablation in liquids”, *GRSTB (Groupe de Recherche en Santé et Technologies Biomédicales)*.