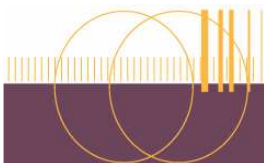


# Chimie douce, méthodes de compaction (HIP, SPS) et nanostructuration de matériaux inorganiques

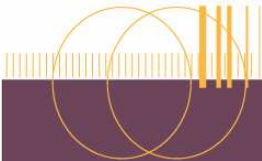
**N. JOUINI**

**[jouini@lpmtm.univ-paris13.fr](mailto:jouini@lpmtm.univ-paris13.fr)**

**Tel: 0149403494**

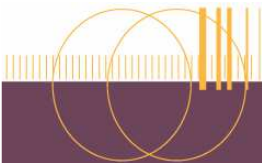


- △ Nécessité de la mise en forme des nanomatériaux pour permettre leur utilisation dans différents domaines (obtention de film, pièce massive..)
- ⇒ Objectif : Obtenir des matériaux denses à grains nanométriques pour conserver les propriétés dues au confinement de la taille des particules
- ⇒ Verrou : Élaborer des nanomatériaux massifs sans occasionner une croissance exagérée des particules
- ⇒ Moyen : Stratégie «Bottum-up »
  - Élaboration des nanopoudres par chimie douce
  - Compaction Isostatique à Chaud (CIC) & Frittage Flash (SPS)
- ⇒ Finalité : Matériaux pour le magnétisme, matériaux de structure voire couplage entre ces propriétés

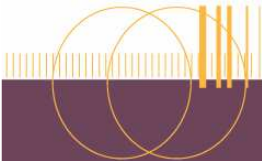


- Mise en œuvre combinée de méthodes de chimie douce et méthodes de compaction (HIP, CIP, SPS, extrusion, HIP sous champ)

SPS: équipement acquis en commun avec plusieurs laboratoires de l'Île de France et installé à Thiais avec le soutien du département de chimie du CNRS



- Chimie douce : *faible température*, faible coût, souplesse, passage par phases hors-équilibre
- Hydrolyse forcée en milieu polyol : contrôle de taille et de forme
  - polyols → solvant polaire à haute  $T_{\text{ébullition}}$ 
    - réducteur doux
    - $\epsilon_r$  élevée (dissolution de sels inorganiques)
  - taux d'hydrolyse :  $H = n \text{H}_2\text{O} / n \text{M}^{2+}$ 
    - réduction (métaux) ou hydrolyse (oxydes ou hydroxides)



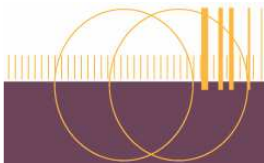
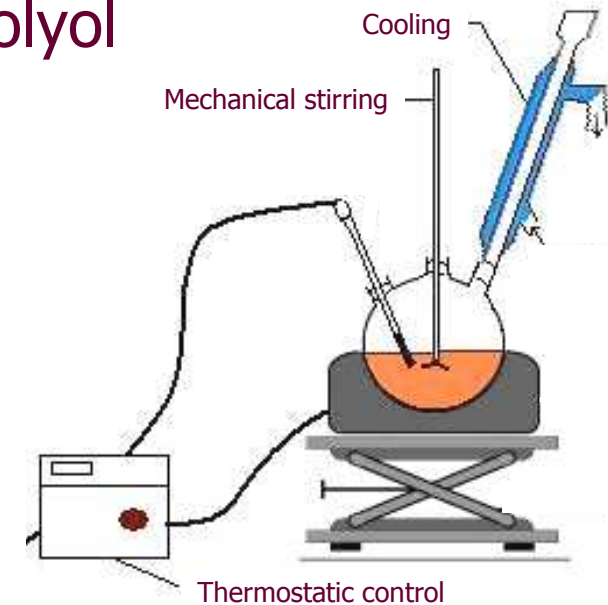
## Synthèse des nanopoudres par hydrolyse forcée ou réduction en milieu polyol

1. Obtention de métaux par réduction:

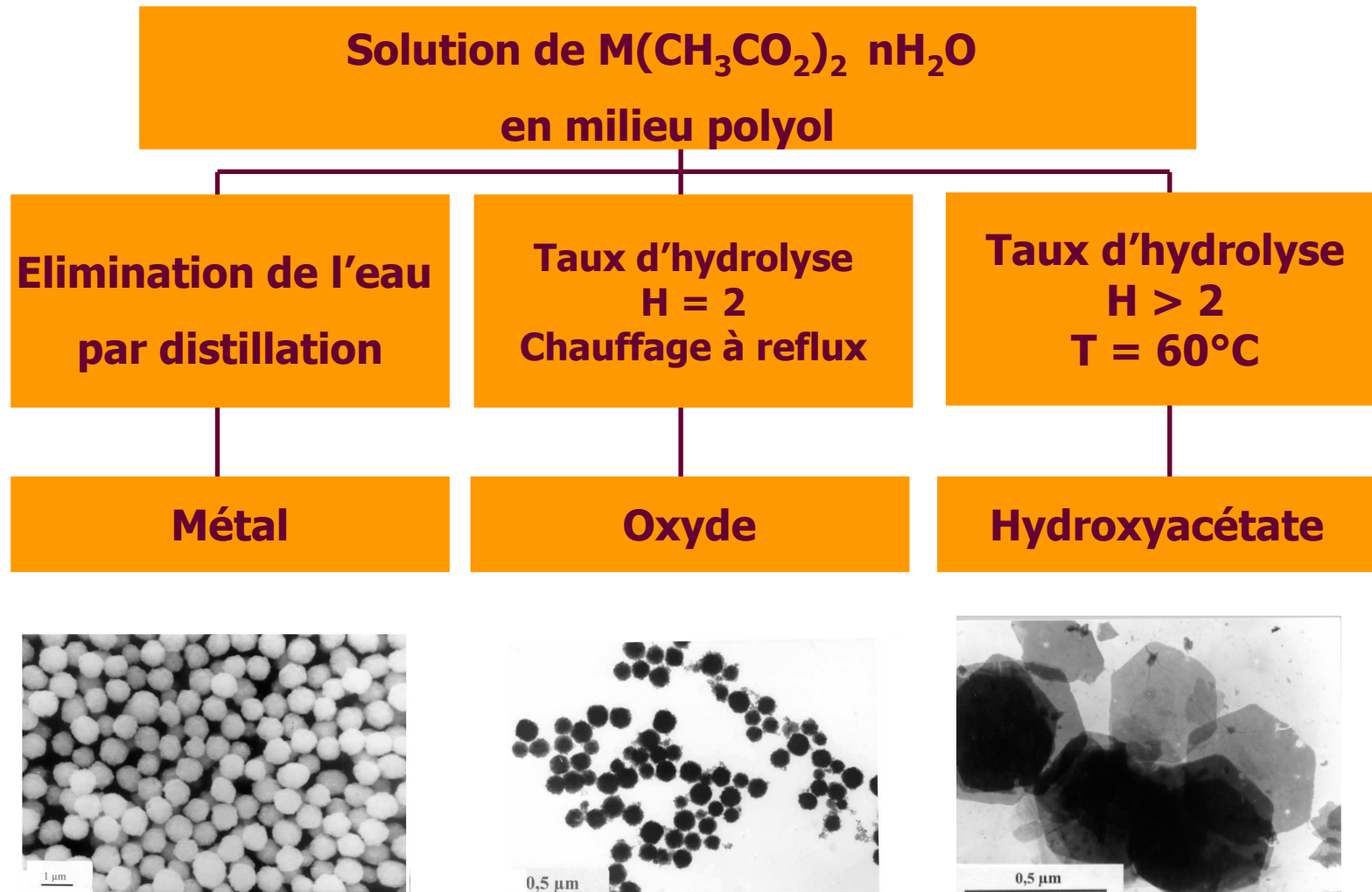
F. Fiévet, M. Figlartz, G. Viau (Université paris 7)

2. Obtention d'oxydes et d'hydroxydes lamellaires  
(LHS et LDH) par hydrolyse forcée

S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet (Université paris 7)

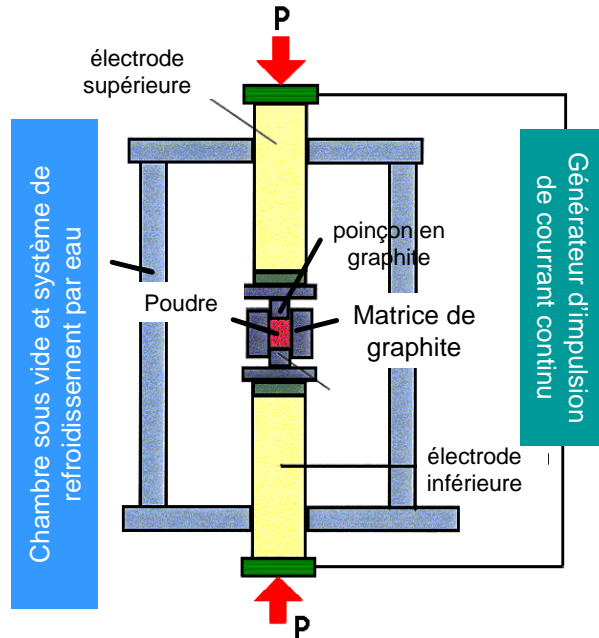


# Cas du Cobalt



L. Poul et al. J. Sol-Gel Sci. Tech., 2003

## Poudres consolidées sous pression par courant pulsé (effet Joules)



1. Poudres placées dans un moule en graphite.
2. L'ensemble est positionné sous argon entre deux électrodes.
3. Une pression uniaxiale et un fort courant pulsé sont appliqués entre les électrodes.
4. L'énergie induite par effet Joules consolide les poudres en un matériau massif nanostructuré.

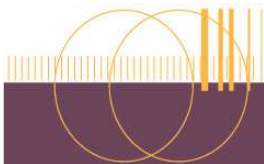
Conditions expérimentales : Pression : 100 MPa

Montée en température : 100°C/min

Temps de palier : 5 min

Température de palier : 500 to 700 °C

Spark Plasma Sintering equipment : CIRIMAT (C. Estournes) & ICMPE (C. Godart)



# Hot Isostatic Pressing (HIP)

1. La poudre est placée dans un container en acier.
2. Après avoir fait le vide dans le container celui-ci est scellé.
3. Au début du cycle une pression est appliquée à l'échantillon.
4. Le cycle de température induit des modifications de la pression. La poudre est densifiée.



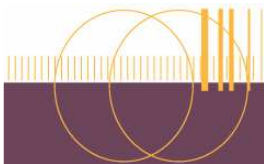
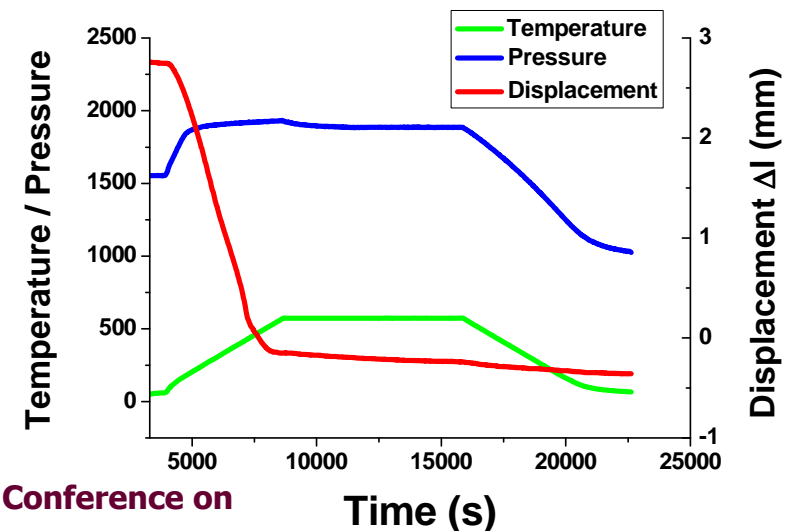
## Conditions expérimentales :

- Pression : de 150 à 300 MPa
- Rampe de température : 6°C/min
- Température de palier : 600 °C
- Temps de palier : 1 heure

J.P. Fondère, Proceeding of the 2005 International Conference on

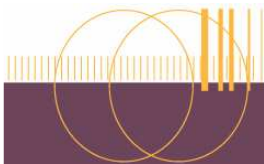
Hot Isostatic Pressing, pp 234-239

HIP equipment : LPMTM (J-P. Michel & F. Schoenstein)



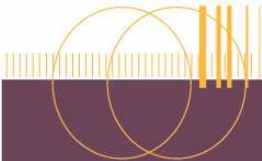


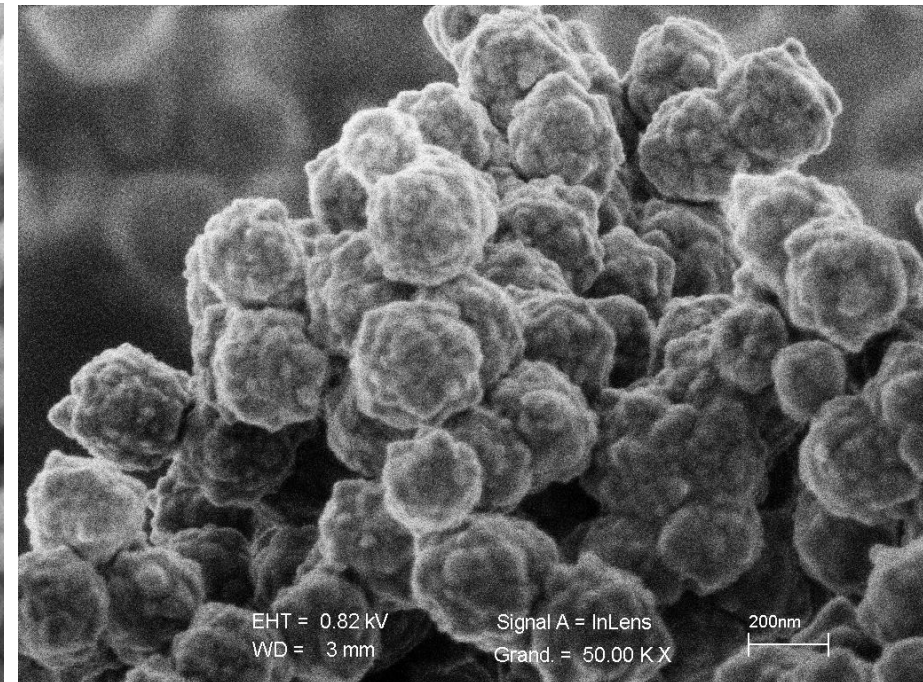
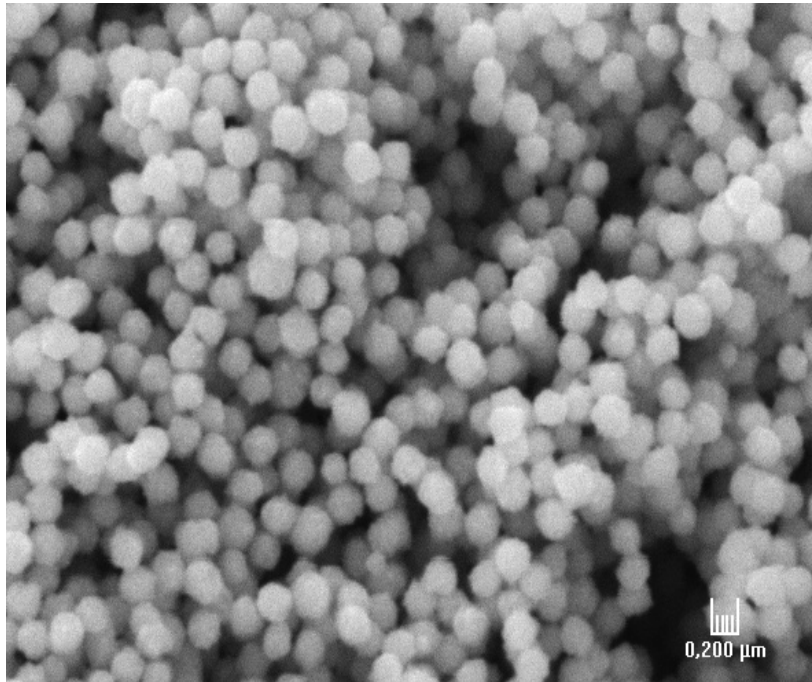
Responsable: Rémi Chiron,  
Ingénieur de recherche



# Propriétés des matériaux nanostructurés à base de Cobalt

**F. Fella, S. Hamza, F. Schoenstein, J.P. Michel, N. Jouini, G.  
Dirras , HIP 2008**





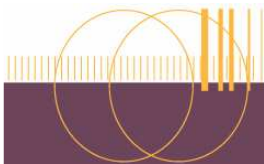
Particules micrométriques formées par un processus d'aggrégation de nanoparticules

Taille des particules: 200 nm ;

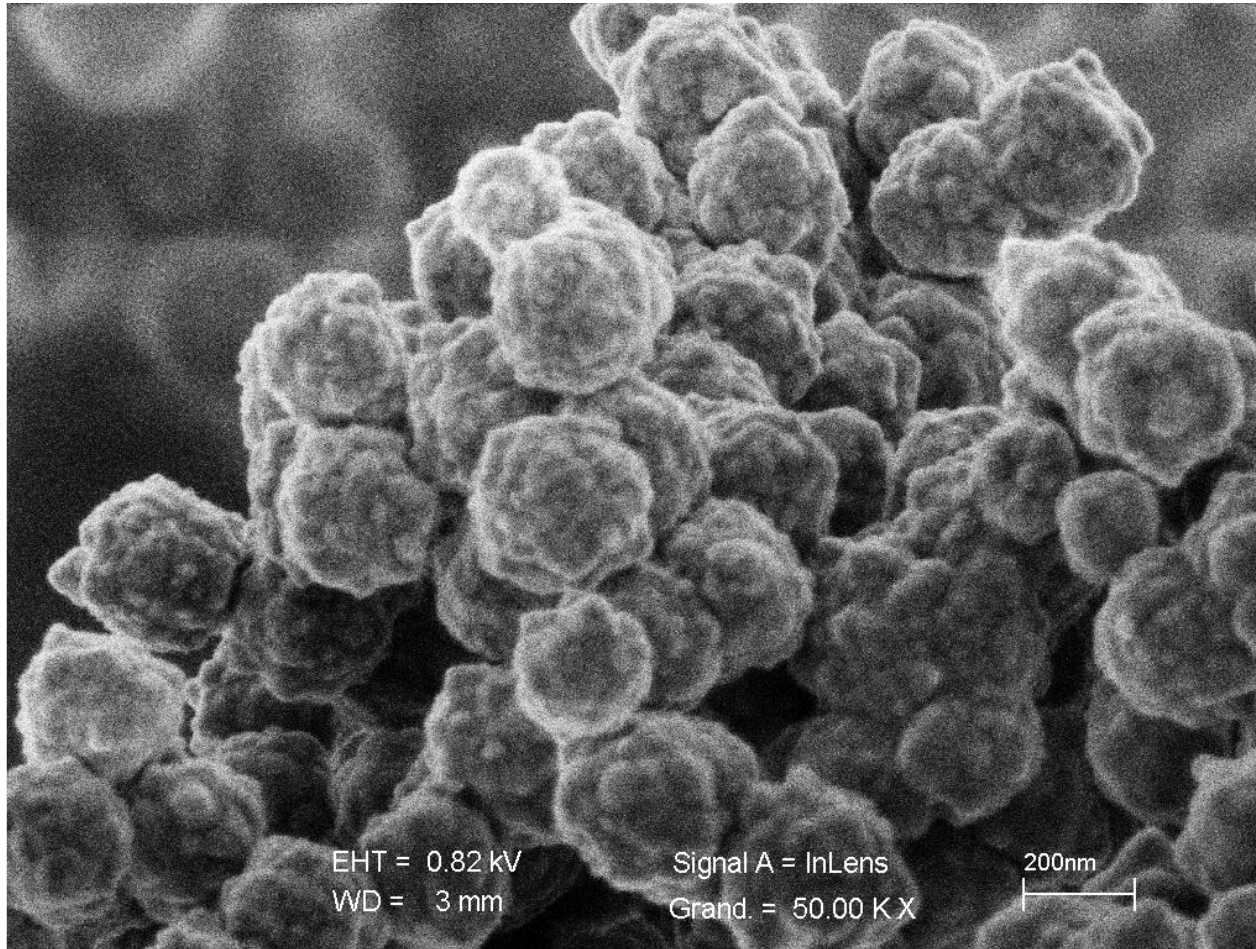
Taille des nanoparticules: 30 nm

Taille des cristallites: 7 nm

L'équation Debye-Scherrer:  $L = K\lambda / \beta \cos\theta$



# Cobalt métallique



Taille des particules:

200 nm

Taille des nanoparticules:

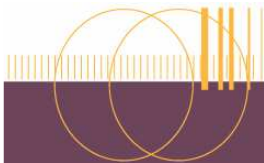
28 nm

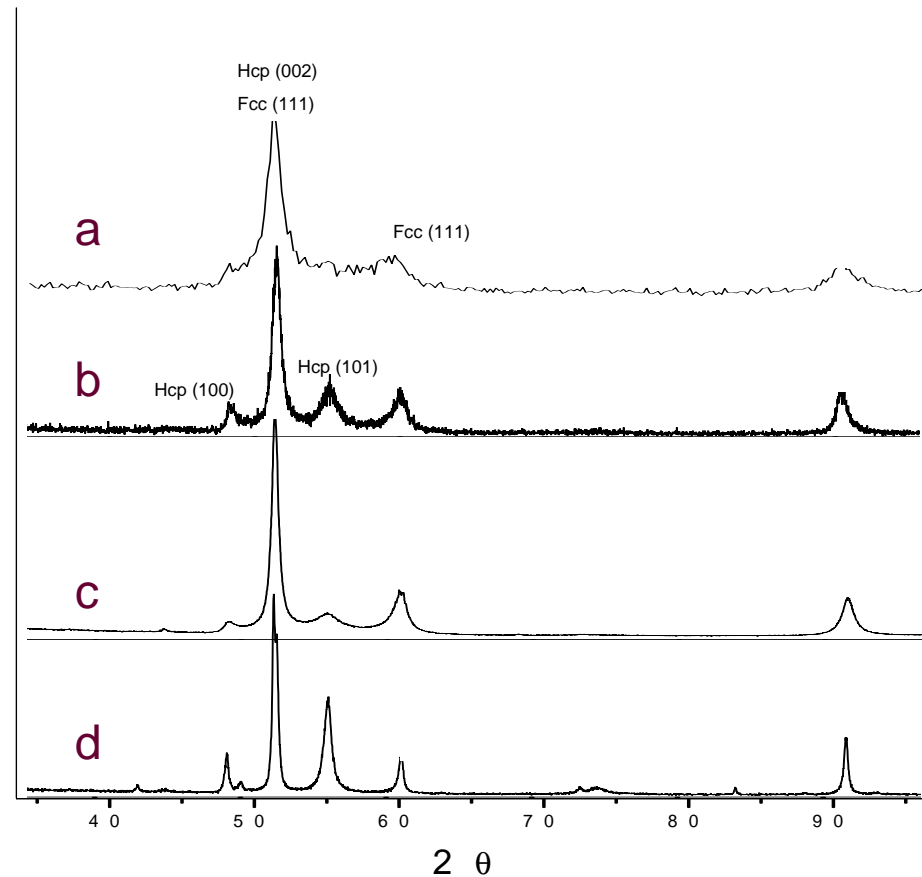
Taille des cristallites:

7 nm

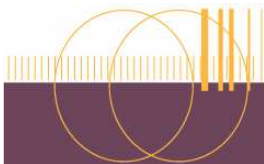
L'équation Debye-Scherrer:

$$L = K\lambda / \beta_e \cos\theta$$



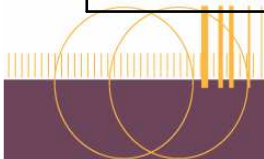


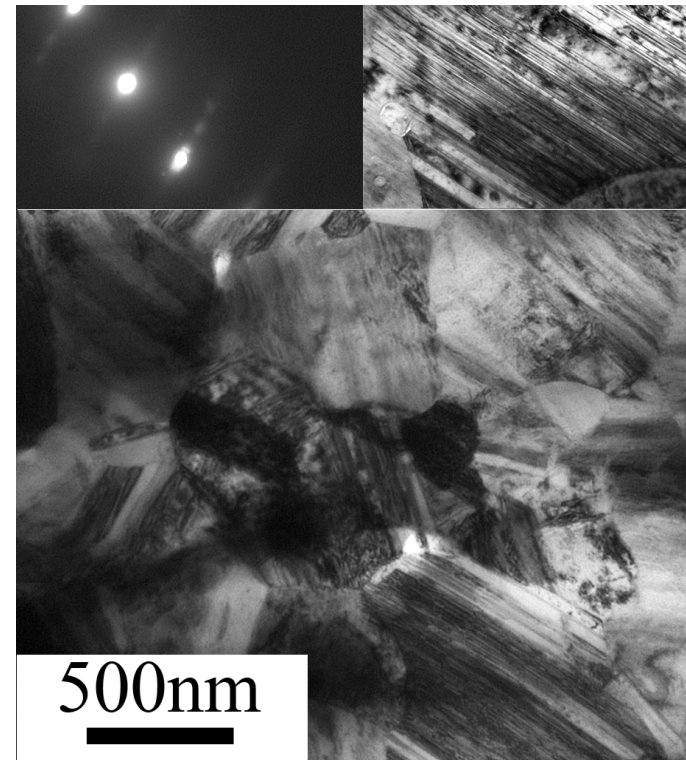
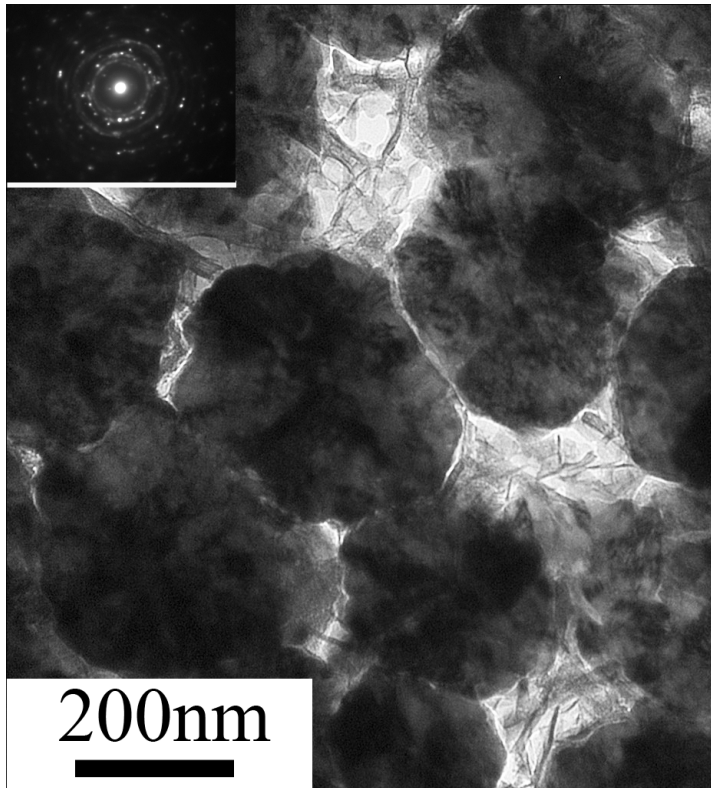
XRD spectrum of cobalt nanopowders (a) before annealing and (b) after two annealing at 300°C under Hydrogen, consolidated (c) by SPS and (d) by HIP.



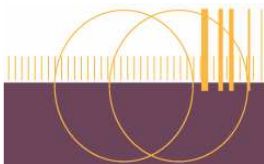
# Phases et taille des cristallites

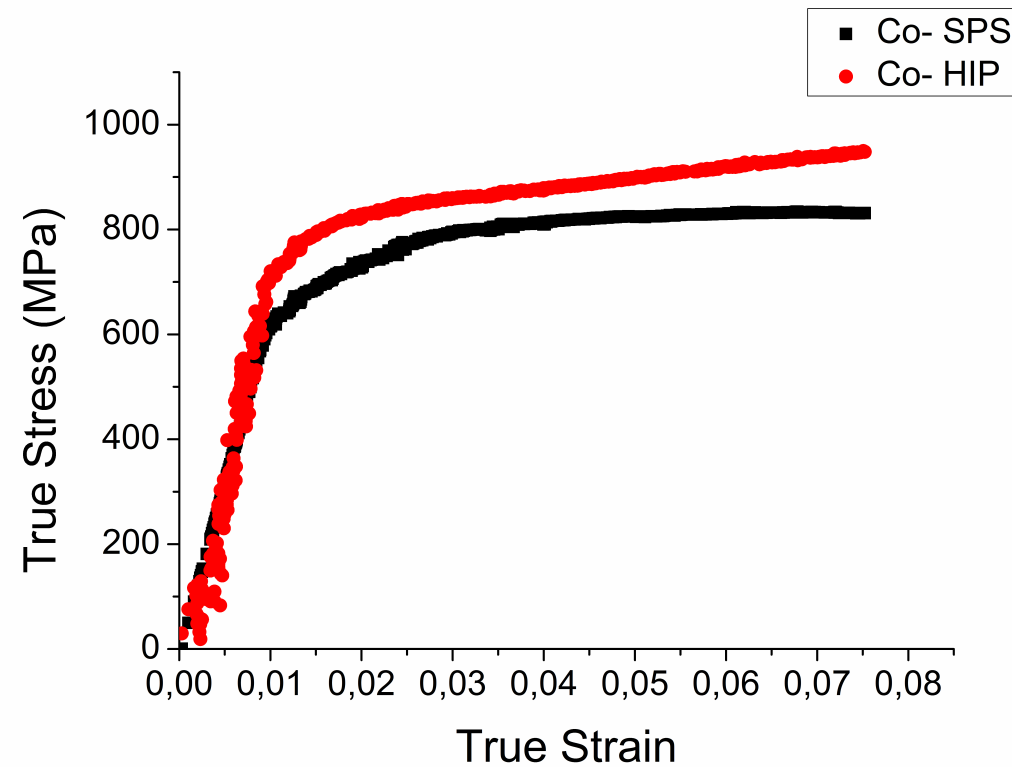
	<b>As- pre- pared</b>	<b>Heated at 300°C under hydroge n (6h)</b>	<b>Sample consolidated by SPS at 500°C and 100 MPa (2mn)</b>	<b>Sample consolidated by HIP at 500°C and 200 MPa (120 mn)</b>
<b>% fcc phase</b>	<b>97</b>	<b>86</b>	<b>94</b>	<b>77</b>
<b>% hcp phase</b>	<b>3</b>	<b>14</b>	<b>6</b>	<b>23</b>
<b>Crystallite size (nm)</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>30</b>
<b>Particle/size (nm)</b>	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>500</b>



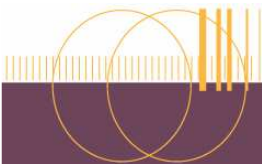


TEM observations of (a) SPS bulk microstructure where grain size and shape are kept but with some porosity and of (b) as-HIP microstructure, where two phases are visible



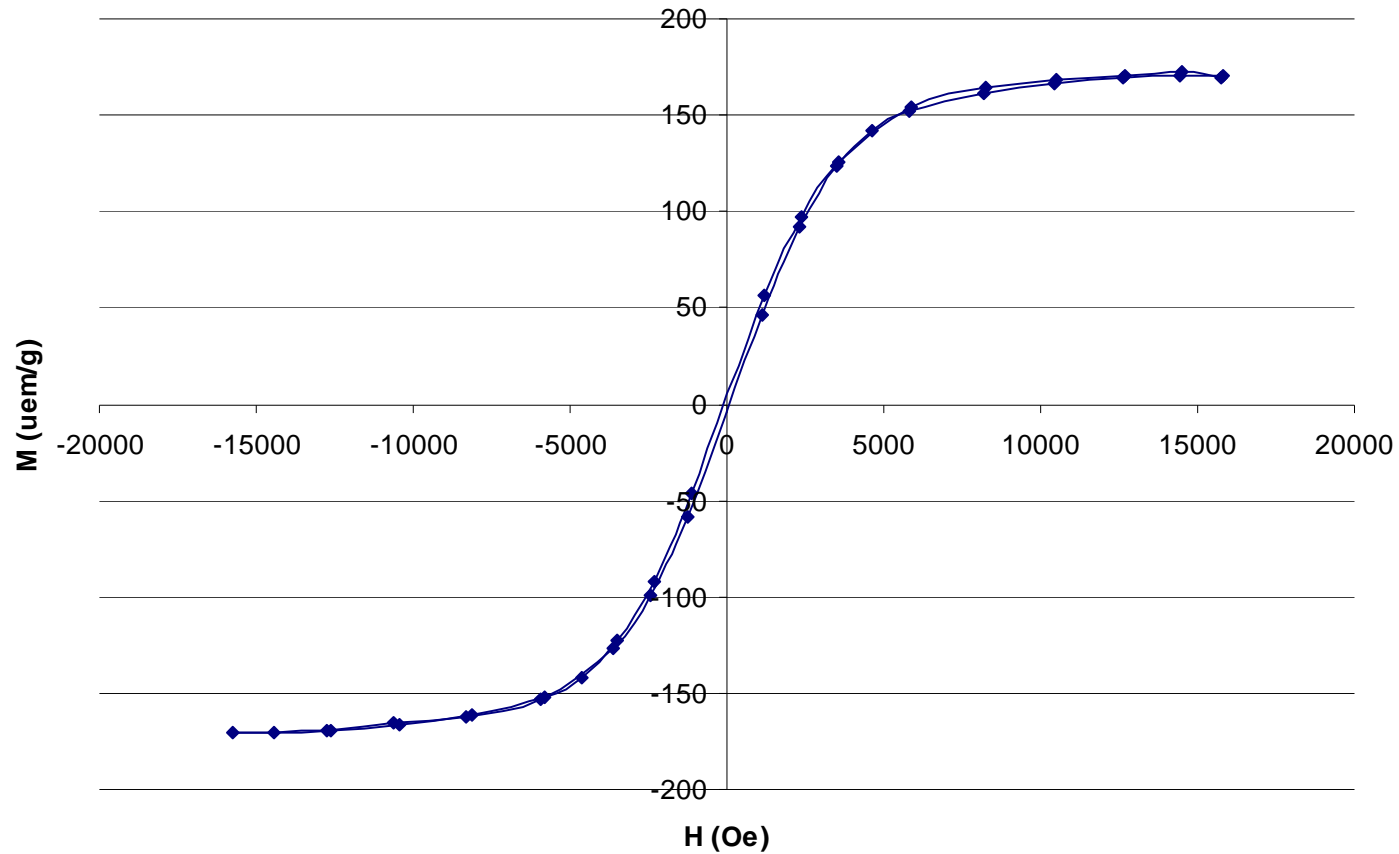


Amélioration des caractéristiques mécaniques en comparaison  
avec le cobalt massif (limite élastique: 600 et 700 MPa, Hv: 220 et 305)

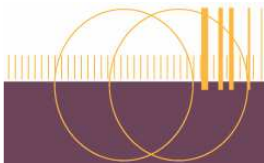


# Magnétisme du cobalt

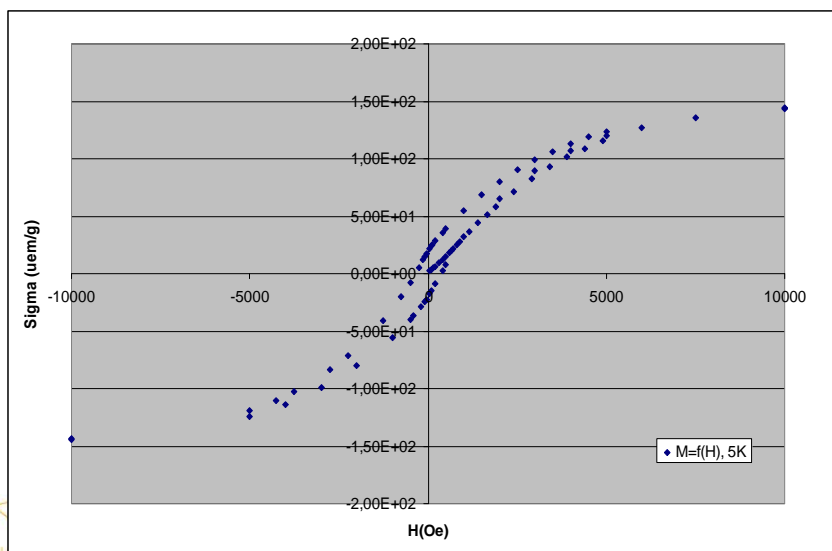
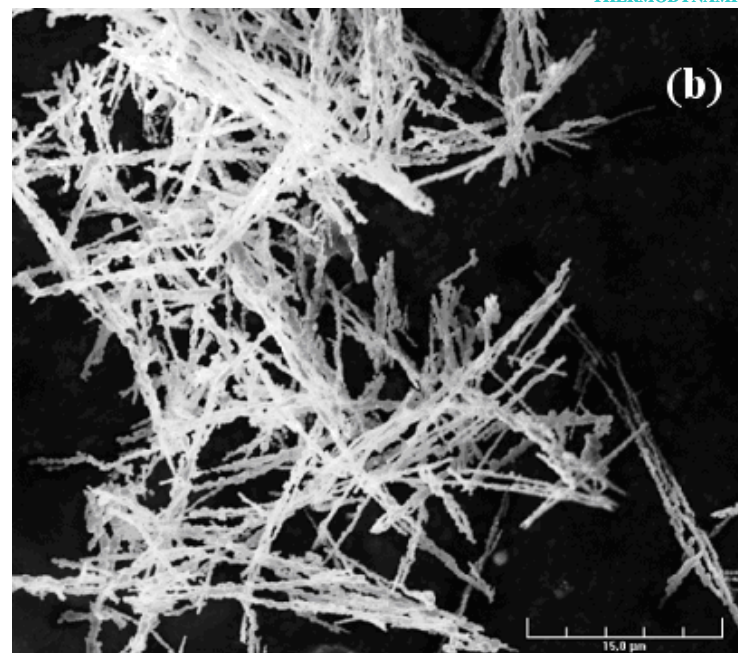
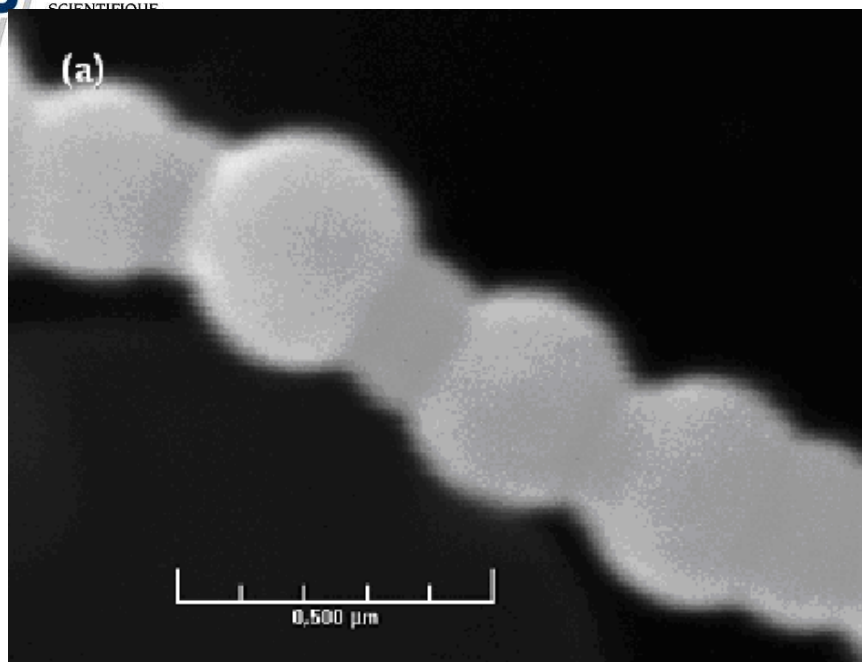
courbe d'aimantation du Co HIP (200nm ini)



Ferromagnétisme doux

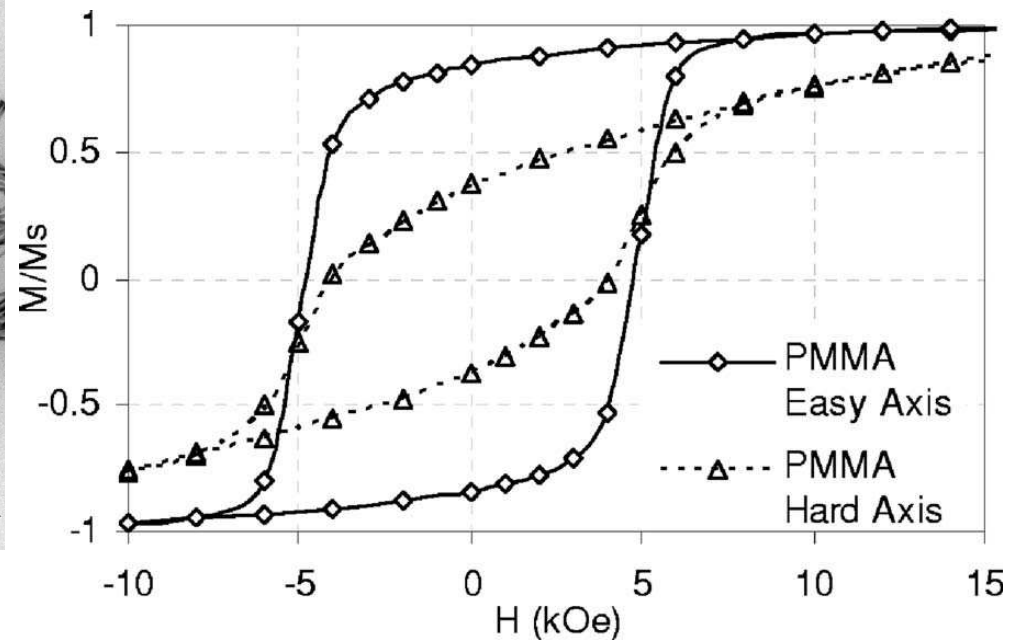
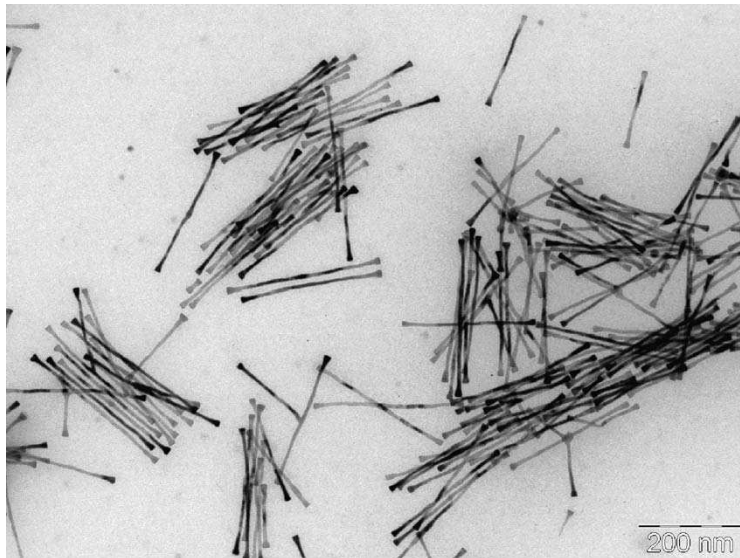


# Fibres de cobalt



A. Dakhlaoui (Post-doc)  
Fibres de cobalt élaborées par  
réduction en milieu  
polyol sous champ magnétique

# Nanofils de cobalt

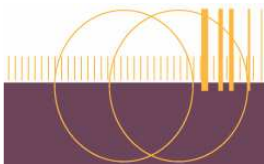


Synthèse en milieu polyol en présence de surfactant

G. Viau (Toulouse), J. Y. Piquemal (Paris 7), F. Ott (CEA Saclay)

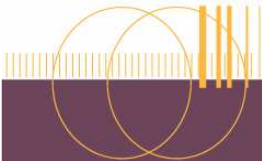
La mise en forme de ces objets sera réalisée dans le cadre d'un projet ANR

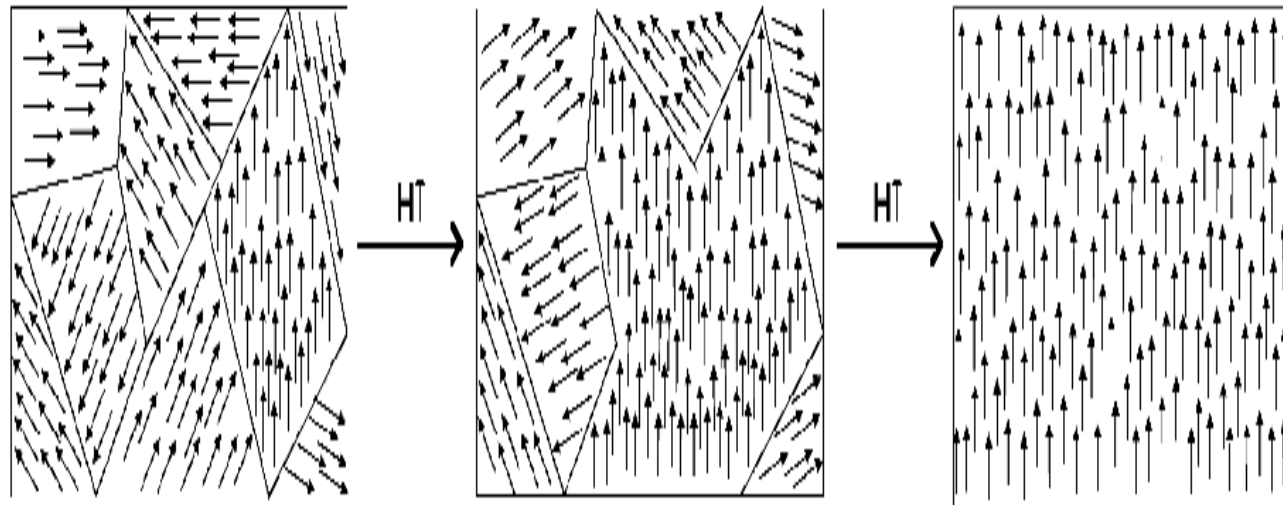
Selectionné pour financement à partir 2008 (Paris 13, CEA, Toulouse et Paris 7)



## Le spinelle de Cobalt : $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

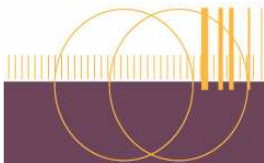
F. Schoenstein, S. Imine, J.P. Michel, N. Jouini, European  
Nanosystems 2007, paris



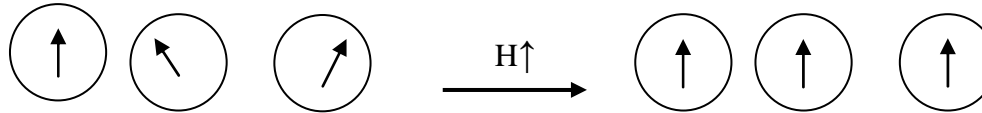


### Magnétisme des matériaux massifs :

- domaines de Weiss délimités par des parois de Bloch
- croissance ou décroissance des domaines sous l'influence d'un champ extérieur
- ordre magnétique (ferro) obtenu au dessous d'une température appelée température critique ( $T_c$ )



# Magnétisme des nanoparticules: superparamagnétisme



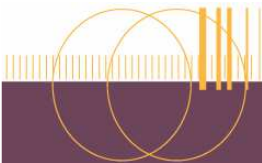
## Magnétisme des nanoparticules :

En dessous d'un rayon critique (quelques nanomètres) :

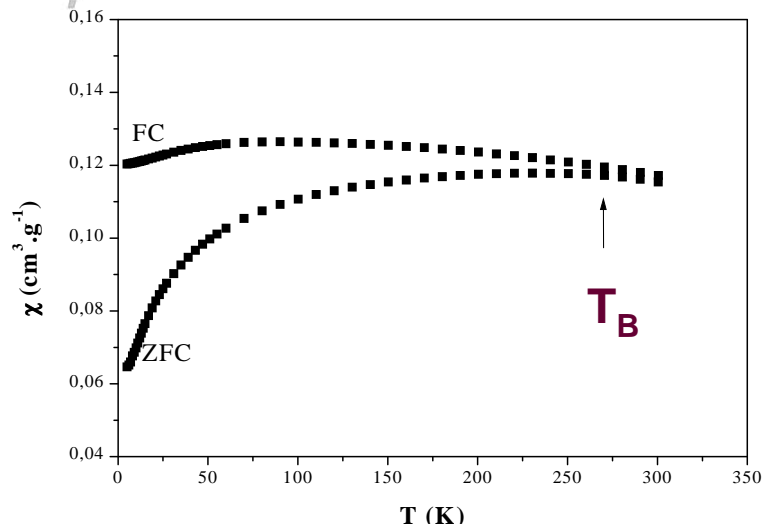
- un seul domaine de Weiss : particule monodomaine
- chaque particule porte un macro spin (résultante des moments magnétiques des atomes qui la constituent)
- le macro spin interagit avec le champ appliqué (à comparer au moment paramagnétique)
- fluctuation avec la température
- la saturation s'effectue par un processus de retournement
- ordre magnétique à une température appelée température de blocage  $T_B$  inférieure à  $T_c$

**Température de blocage (KV/25k) < Température de Curie**

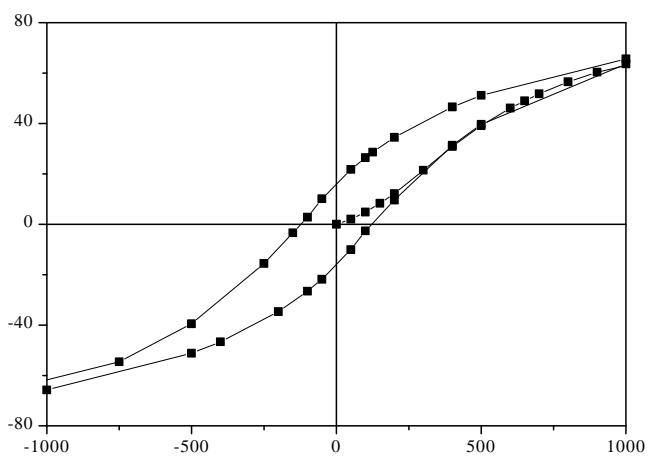
**J.L. Dormann. Revue Phys. Appl., 1981, 16, 275**



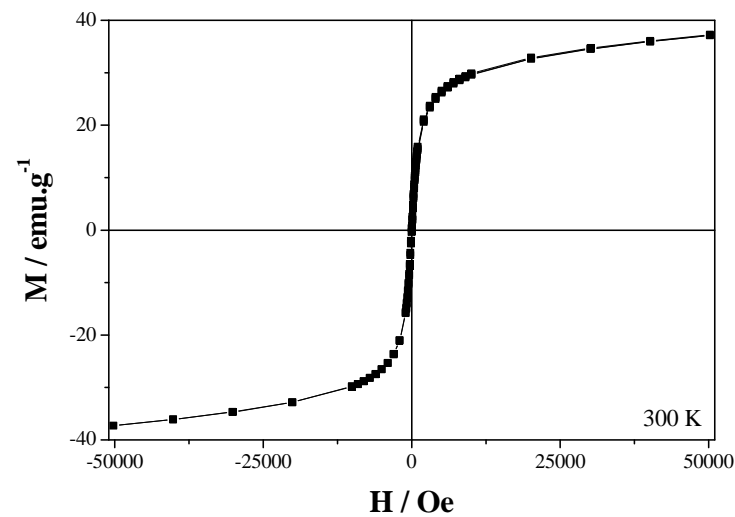
# Caracteristiques des particules superparamagnétiques



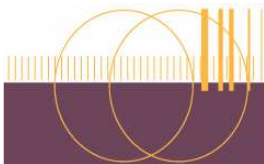
Phénomène d'irréversibilité



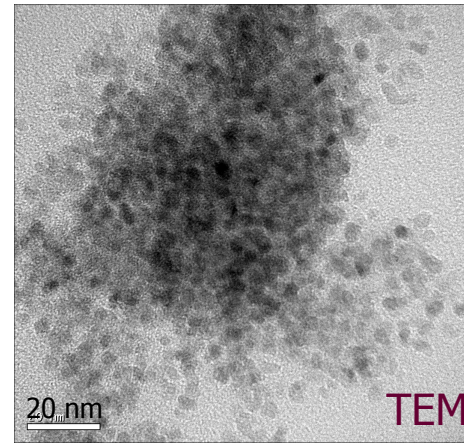
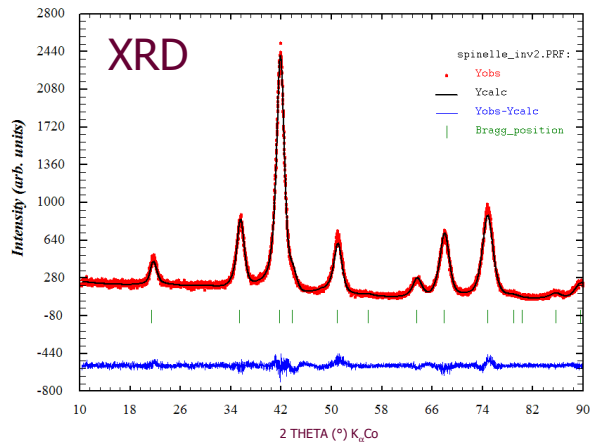
$T < T_B$



$T \geq T_B$



Tous les matériaux obtenus ont été étudiés selon différents types d'analyses :



⇒ Nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  après synthèse :

✓  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  single phase

✓ Mean diameter : 5/6 nm

✓  $\sigma_S = 69 \text{ uem.g}^{-1}$

✓  $\varnothing_{\text{average}} = 5 \text{ nm}$

Température de blocage:  
300 K

Spectroscopie Mossbauer sous champ, dichroïsme magnétique:

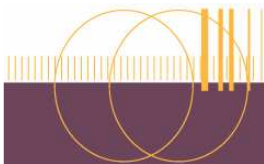
$(\text{Co}_{0.16} \text{Fe}_{0.84})[\text{Co}_{0.84} \text{Fe}_{1.16}]\text{O}_4$  à comparer à la distribution cationique dans le massif

$(\text{Fe})[\text{CoFe}]\text{O}_4$  (Spinel inverse)

- △ Quelque soit la technique utilisée, la taille des cristallites augmente avec la température
- △ SPS permet de conserver la taille initiale des cristallites
- △ HIP induit un grossissement important des cristallites

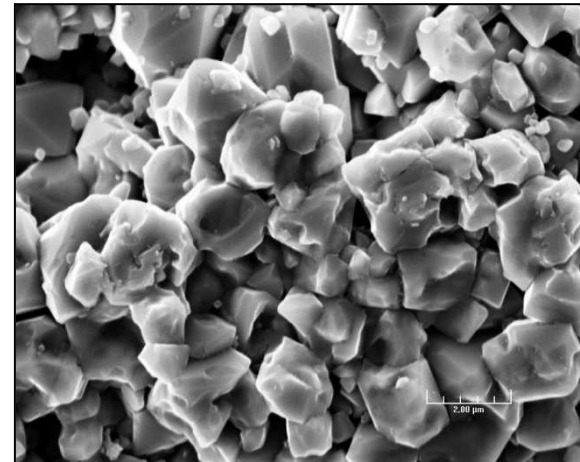
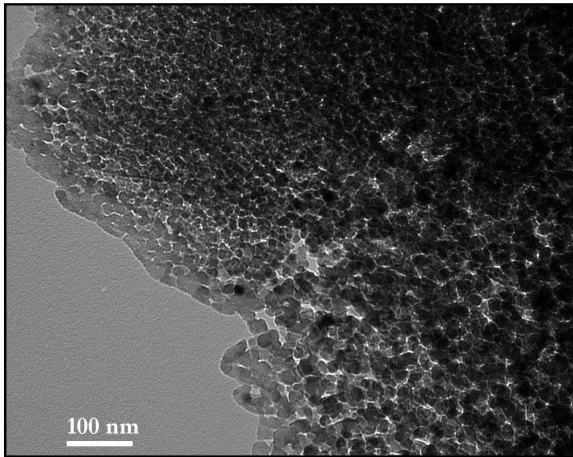
Sample	Powder after synthesis	Powder calcinated at 300°C/6h	Powder calcinated at 400°C/6h	Powder calcinated at 500°C/6h	Powder calcinated at 800°C/6h	SPS (500°C / 100Pa /Argon)	SPS (600°C / 100Pa /Argon)	SPS (700°C / 100Pa /Argon)	HIP (600°C /200Pa)
Cristallite size (nm)	4,49	6,07	8,81	10,48	61,19	10,5	12,76	31,13	55,62

Le caractère nanométrique des cristallites dans les matériaux massifs est conservé



# Influence of the compaction method on the texture : particles size

△ The particles/grains are formed by aggregation of crystallites

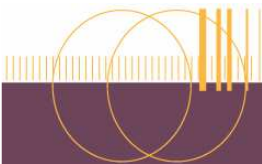


△ Spark Plasma Sintering nanostructured material :

⇒ Particles remain in the nano-size range indeed each particles appears to be formed of few crystallites

△ Hot Isostatic Pressing nanostructured material :

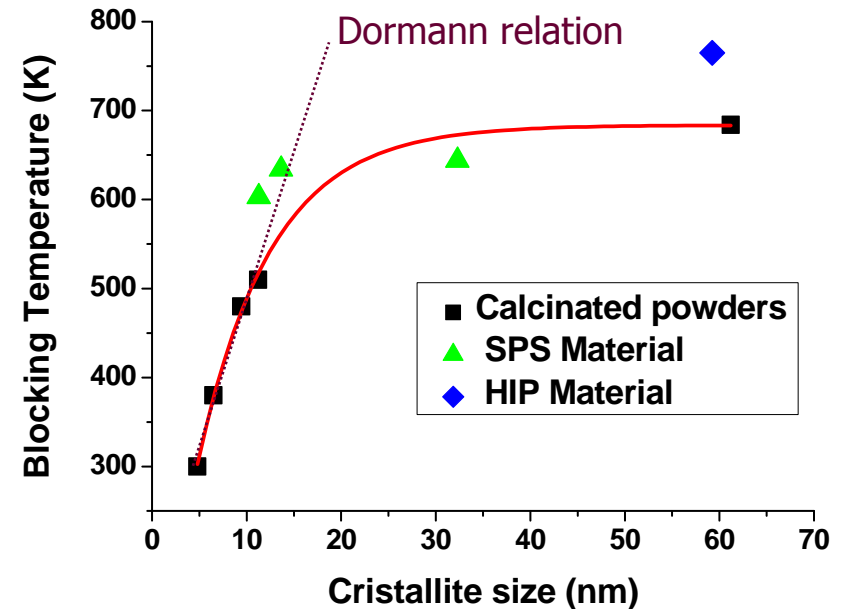
⇒ Particles are micrometric



△ Tous les matériaux élaborés présentent un comportement superparamagnétique même ceux dont la taille des grains est micrométrique

⇒ La température de blocage augmente avec la taille des cristallites et tend vers une valeur limite

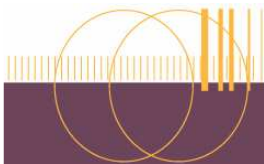
⇒  $\emptyset_{\text{crist}} < 20 \text{ nm}$ , la relation de Dormann\* ( $K.V = 25.k_B.T_B$ ) est vérifiée

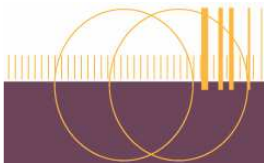
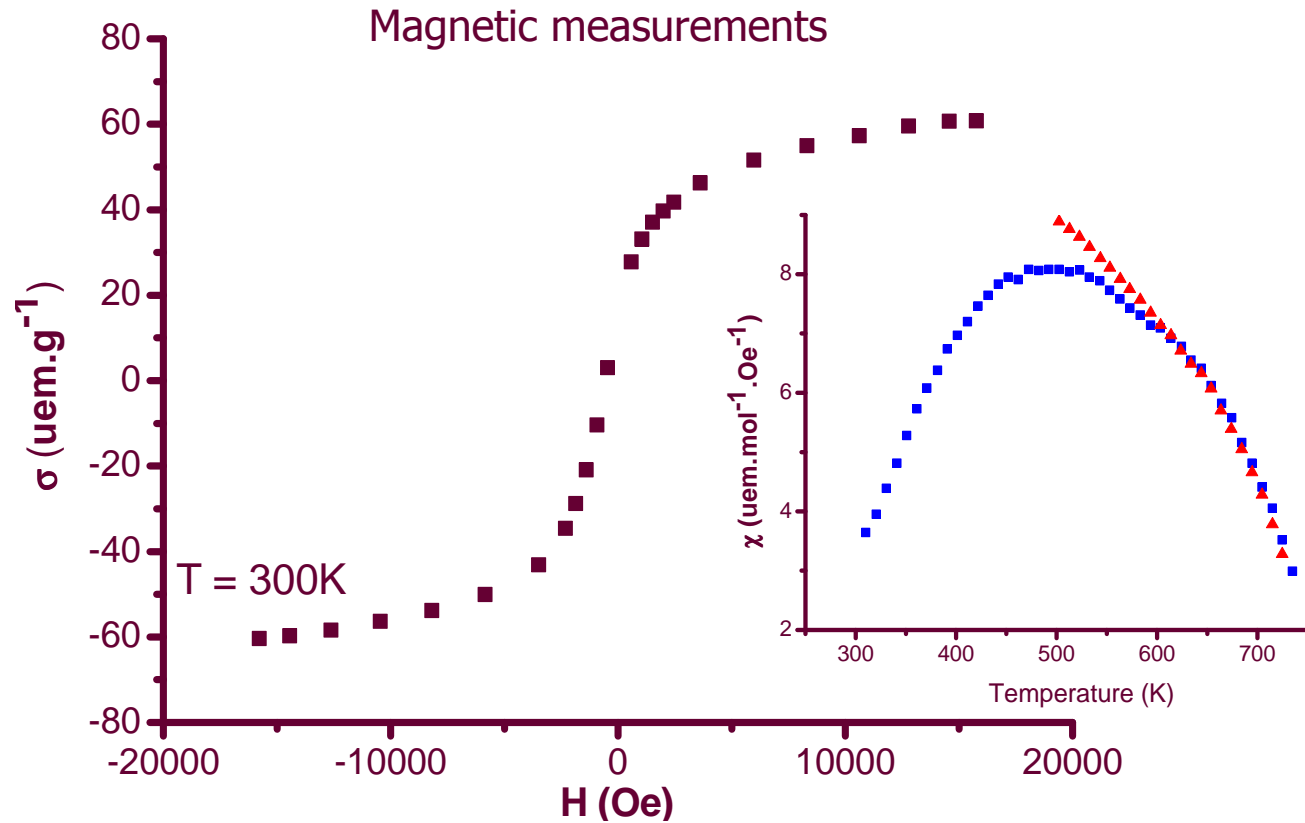


⇒  $T_B$  tend vers  $T_C$  ( $=810\text{K}$ ) pour le matériau nanostructuré par HIP pour lequel la taille des cristallites est la plus élevée des matériaux étudiés.

La température de blocage ( $T_B$ ) semble dépendre de la taille des cristallites et non pas de celle des particules.

\* J.L. Dormann. Revue Phys. Appl., 1981, **16**, 275





# Conclusion

Travail en réseau de compétences

**Microscopie à haute résolution**

**Microscopie à balayage**

**EELS**

**Diffraction des rayons X**

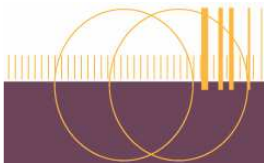
**SQUID**

**EXAFS, XANES:** F. Villain au LURE

**Dichroïsme magnétique circulaire:** P. Saintavit au LURE

**Mössbauer:** J.M. Grénèche au Mans et M. Danot à Nantes

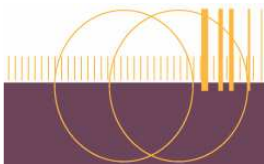
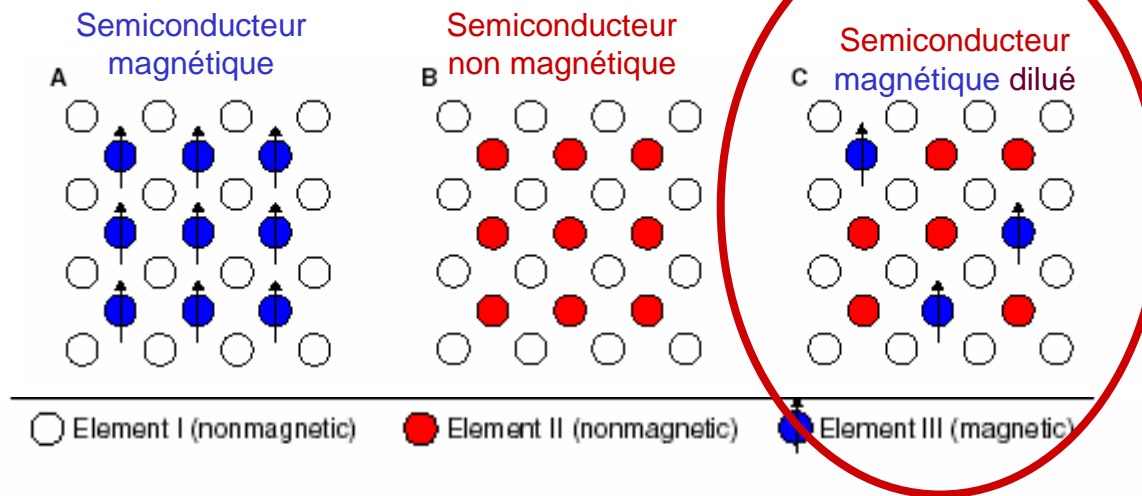
**XPS**



## *Semi-conducteurs Magnétiques Dilués ('DMS')*

Semiconducteur dont les propriétés magnétiques sont initiées par substitution d'un cation diamagnétique par un cation paramagnétique

Intérêt: **électronique de spin (utilisation du spin de l'électron pour de nouvelles fonctionnalités)**



Très débattu !!!

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **100**, 043909 (2006)

**Absence of ferromagnetism in Co-doped ZnO prepared by thermal diffusion of Co atoms**

Z. Zhang,<sup>a)</sup> Q. Chen, H. D. Lee, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, H. Chen, F. Chen, and Wei-Kan Chu  
*Texas Center for Superconductivity, Department of Physics, University of Houston,  
Houston, Texas 77204*

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **100**, 063910 (2006)

**Ferromagnetism in inhomogeneous Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O thin films**

Maureen Tay

*Department of Electrical and Computer Engineering, National University of Singapore, 4 Engineering Drive 3, Singapore 117576, Singapore and Data Storage Institute, 5 Engineering Drive 1, Singapore 117608, Singapore*

Yihong Wu<sup>a)</sup>

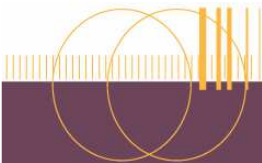
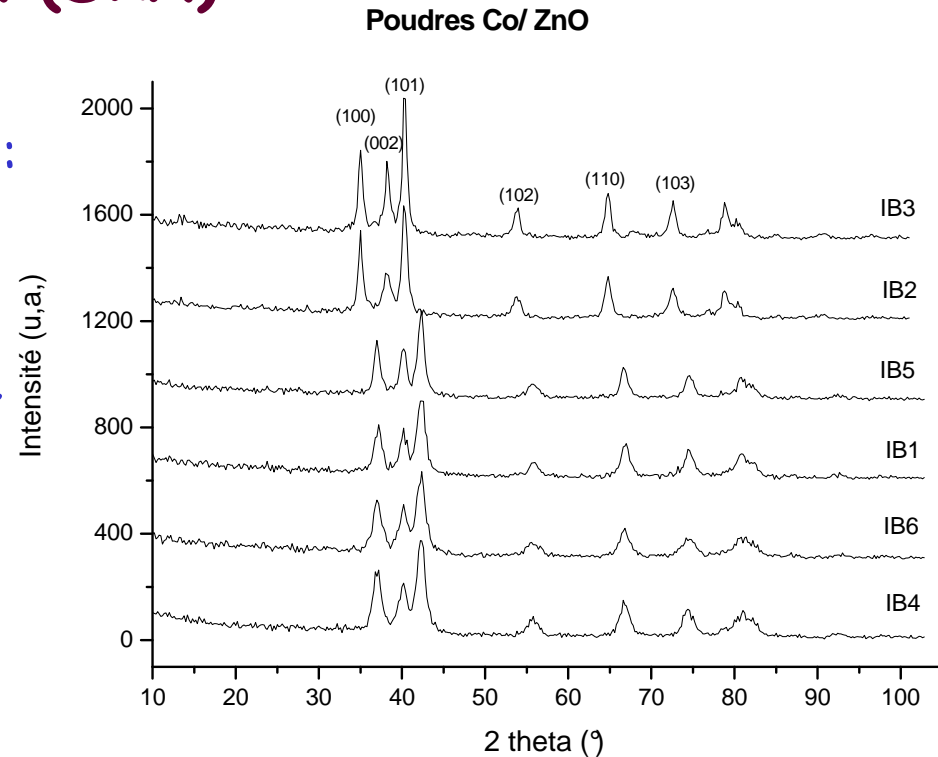
*Department of Electrical and Computer Engineering, National University of Singapore, 4 Engineering Drive 3, Singapore 117576, Singapore*

Gu Chang Han, Tow Chong Chong, and Yuan Kai Zheng

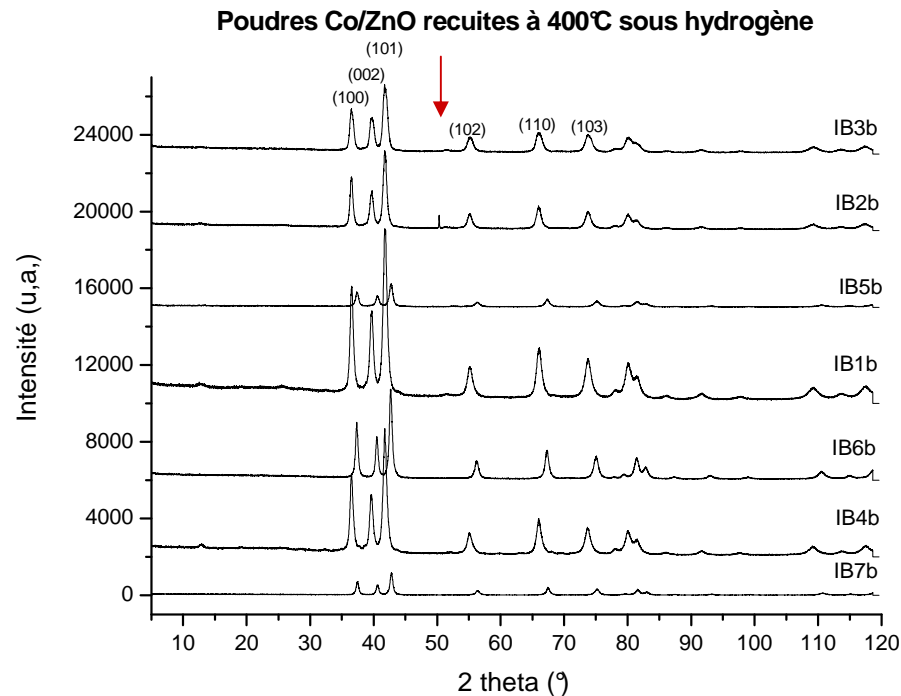
*Data Storage Institute, 5 Engineering Drive 1, Singapore 117608, Singapore*

## 1) Diffraction des rayons X (DRX):

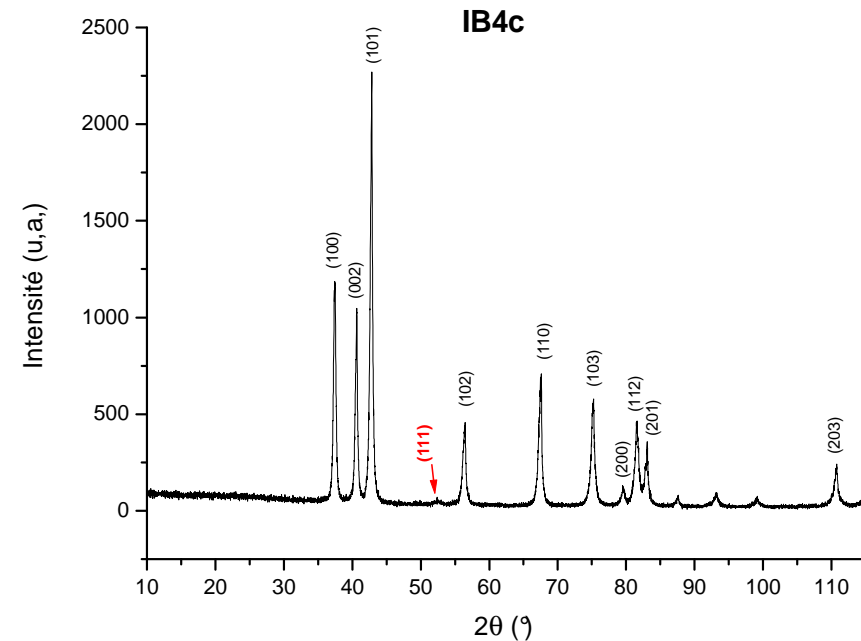
- Structure ZnO Zincite attendue :  
fiche JCPDF 5-0664
- pas de trace de cobalt métallique  
ou d'oxyde de cobalt
- pas de phase secondaire



## Evolution de la structure (DRX):



Echantillons Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O recuits à 400°C



Echantillon Zn<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>O recuit à 500°C

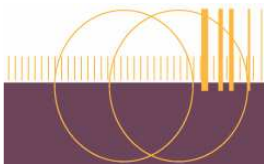
→ Apparition avec les recuits d'un pic caractéristique du Cobalt à ~51° (2 θ)



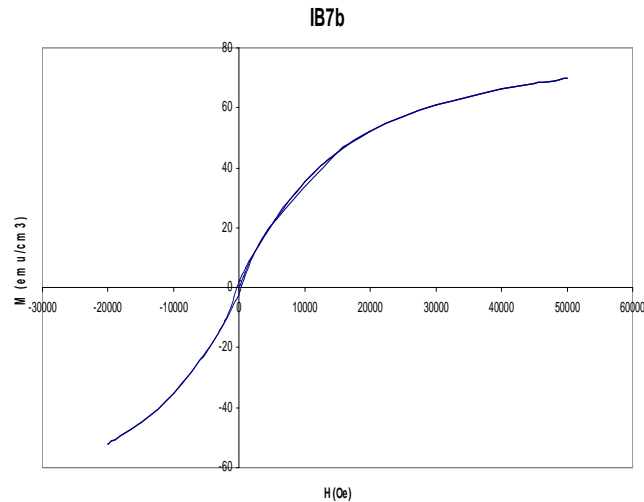
#### *Observations:*

- traitement à 300°C: **vert un peu moins clair**
- traitement à 400°C: **vert + foncé**
- traitement à 500°C: **vert légèrement + foncé**
- traitement à 600°C: **de vert très foncé à noir**

Les différents traitements sont notés (a) pour 300°C, (b) pour 400°C, (c) pour 500°C et (d) pour 600°C.

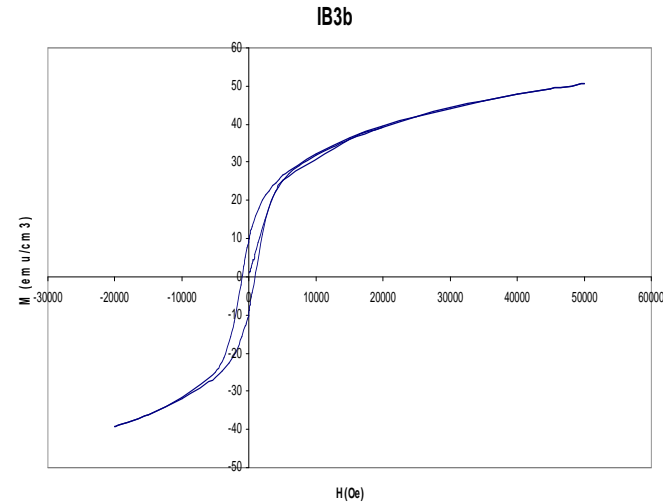


### Cycles d'hystérésis:



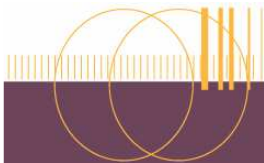
*Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O recuit à 400°C*

Co% ↗  
T fixe →



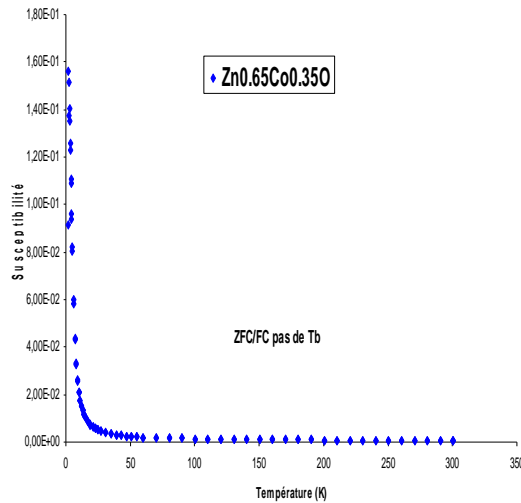
*Zn<sub>0.69</sub>Co<sub>0.31</sub>O recuit à 400°C*

→ Les cycles s'ouvrent plus pour les compositions plus concentrées en cobalt (et des températures de recuit plus élevées)



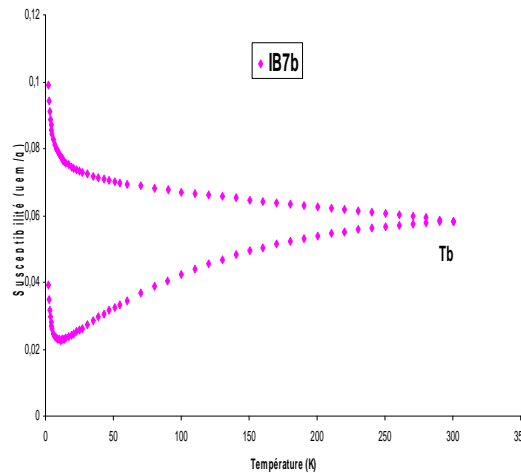
## III Effets des traitements thermiques sous H<sub>2</sub>

### Mesures ZFC/FC:

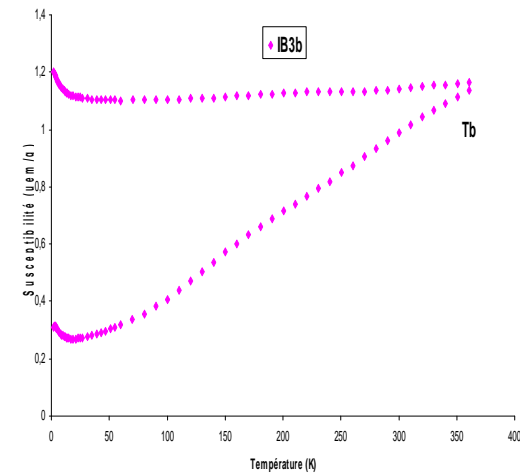


Témoin

$Zn_{0.65}Co_{0.35}O$  non recuit



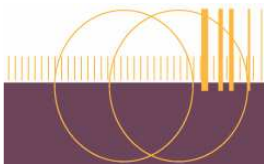
$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  recuit à 400°C



$Zn_{0.69}Co_{0.31}O$  recuit à 400°C

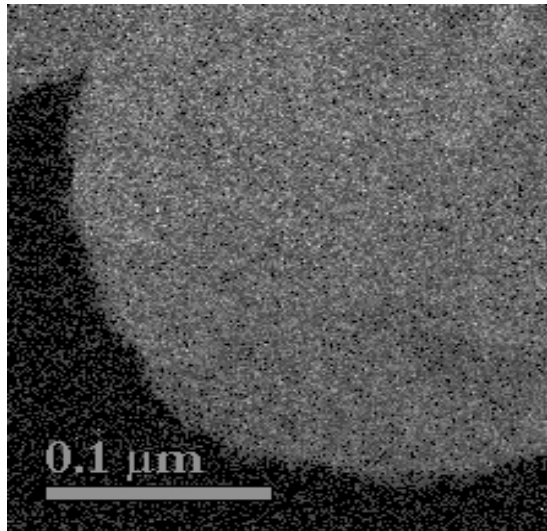
→ Poudres ferromagnétiques

→ Températures de blocage  $T_B$  des échantillons effectivement supérieures à 300 K :  $T_B > T_{\text{ambiante}}$

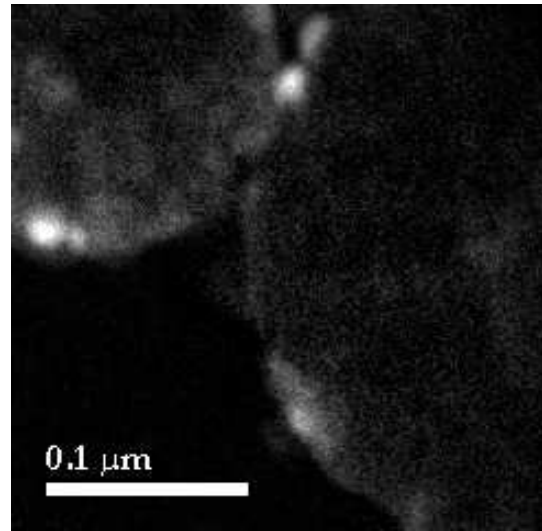


Composition chimique élémentaire

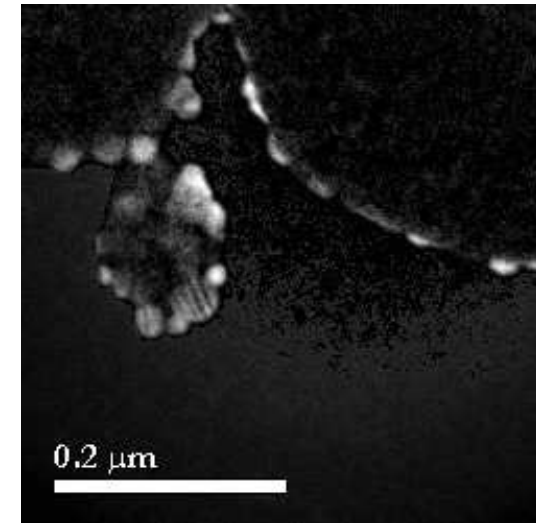
Microscopie Electronique en Transmission - Imagerie Filtrée en Energie\*



Zn<sub>0.76</sub>Co<sub>0.24</sub>O non recuit



Zn<sub>0.76</sub>Co<sub>0.24</sub>O recuit à 400°C



Zn<sub>0.76</sub>Co<sub>0.24</sub>O recuit à 600°C

→ Apparition sous recuit d'îlots de cobalt métallique mesurant de 10 à 15 nm

