

Introduction générale.....	8
----------------------------	---

Chapitre I
Le monde des nanomatériaux, élaboration et propriétés

1- Fabrication des nanomatériaux	16
1-1- Procédé physique.....	17
1-2- Procédé chimique	18
1-2-1- Micelles inverses	18
1-2-2- Transfert de phase liquide-liquide.....	19
1-2-3- Réduction de sel métallique et organométallique.....	20
1-2-3-1- Synthèse Polyol.....	21
1-2-3-2- Décomposition organométallique	21
1-2-4- Décomposition thermique	22
2- Mécanismes de formation des nanoparticules (nucléation et croissance)	22
3- Contrôle de la morphologie des nanocristaux métalliques	26
4- Propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux.....	28
5- Magnétisme des nanomatériaux	30
5-1- Interaction d'échange	31
5-2- Interaction dipolaire (énergie de champ démagnétisant).....	31
5-3- Interaction de Zeeman	33
5-4- Anisotropie magnétique.....	34
5-5- Cycle d'hystérésis.....	36
5-6- Superparamagnétisme	38
6- Particules magnétiques	41
6-1- Nanoparticules de cobalt isotrope (sphériques).....	43
6-2- Nanoparticules de cobalt anisotrope.....	45
7- Nanoalliages magnétiques	46
Références	50

Chapitre II
Synthèse et caractérisation des nanocristaux de cobalt : contrôle de taille et de forme

1- Synthèse des nanocristaux de cobalt	65
--	----

1-1-	Synthèse du précurseur chloro(triphenylphosphine)cobalt	66
1-2-	Tests préliminaires pour la synthèse des nanocristaux	66
1-3-	Synthèse des nanocristaux de cobalt	69
2-	Contrôle de la forme et de la taille des nanocristaux de cobalt	70
2-1-	Contrôle de taille des nanoparticules.....	70
2-2-	Caractérisation structurale des nanoparticules sphériques	73
2-3-	Auto-assemblage des nanoparticules de cobalt	78
2-4-	Contrôle de la forme des nanoparticules	81
2-5-	Caractérisation structurale des nanobâtons	83
3-	Propriétés magnétiques des nanocristaux sphériques et nanobâtons	88
3-1-	Nanocristaux sphériques en phase liquide.....	89
3-2-	Nanocristaux sphériques en phase solide	92
3-3-	Nanobâtons en phase liquide	94
4-	Conclusion.....	95
	Références	96

Chapitre III
Mécanisme réactionnel de formation des nanocristaux de cobalt

1-	Rôle de l'oléylamine	105
1-1-	Effet de la double liaison.....	105
1-2-	Effet de la longueur de chaîne carbonée.....	107
1-3-	Effet de la fonction amine	108
2-	Mécanisme de dismutation	108
3-	Effet de l'amine sur la taille et la cristallinité des nanoparticules	112
4-	Influence des paramètres physico-chimiques sur la synthèse des nanocristaux	114
4-1-	Injection à chaud	114
4-2-	Effet de l'environnement.....	115
5-	Effet de l'halogène <i>R</i> du précurseur $[CoR(PPh_3)_3]$ sur la synthèse des Nanocristaux de Cobalt	117
6-	Conclusion.....	125
	Référence.....	126

Chapitre IV

Extension de la synthèse aux autres nanocristaux monométalliques et bimétalliques

1- Synthèse et caractérisations structurales des nanocristaux de platine	133
1-1- Précurseur de Pt(0) à l'air.....	134
1-2- Précurseurs de Pt(II) à l'air.....	135
1-3- Précurseurs de Pt(II) sous azote	140
1-4- Mécanisme de formation des nanostructures de platine : Discussion	141
2- Synthèse des nanocristaux de palladium	147
3- Particules bimétalliques $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$	150
3-1- Composé bimétallique synthétisé à partir des complexes phosphines (mélange A).....	153
3-2- Composé bimétallique synthétisé à partir $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, et PtCl_2 (mélange B)	155
4- Conclusion.....	158
Références	160

Chapitre V

Confinement de nanofils de CoPt dans la membrane d'alumine

1- Membranes d'alumine poreuses	170
1-1- Fabrication des membranes d'alumine	170
1-2- Dissolution de la membrane d'alumine	171
1-3- Fonctionnalisation des pores des membranes AAO	172
1-4- Synthèse de nanofils dans des matrices d'alumine.....	174
1-4-1- Méthodes physiques	174
1-4-2- Méthode électrochimique	175
1-4-3- Imprégnation de la membrane	176
2- Synthèse des nanocristaux sphériques de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$	176
3- Démarche suivie pour confiner les nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ dans les membranes AAO	177
4- Caractérisation des membranes après le dépôt des nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$	178
5- Conclusion et perspectives	183
Références	185
 Conclusion générale.....	192
 Annexe.....	200

Introduction générale

Introduction générale

Du fait d'un rapport surface/volume très élevé, les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique telles que la réactivité chimique, la résistance mécanique, le magnétisme ou la conductivité, diffèrent significativement de celles à l'échelle atomique ou macroscopique (matériau massif). L'élaboration de nanomatériaux a permis de mettre en évidence l'émergence de nouvelles propriétés physiques grâce au développement des nanotechnologies permettant d'étudier la matière à cette dimension. Ces nouveaux matériaux sont alors appelés à trouver des applications dans les domaines de la catalyse, de l'industrie cosmétique et pharmaceutique, ou encore dans l'agroalimentaire et dans l'électronique.

De nombreuses études en cours dans le monde visent à tirer profit de ces propriétés remarquables, notamment en technologie du stockage d'information où des nanomatériaux magnétiques sont utilisés. Dans ce cas, afin de concevoir des supports avec des capacités de stockage très élevées, le défi consiste à développer des assemblées organisées de nanocristaux magnétiques correspondant chacun à un bit d'information, conservée pour une durée très longue (> 10 ans). Cela suppose des nanocristaux ayant une anisotropie magnétique élevée à température ambiante pour compenser ou éliminer les fluctuations thermiques. L'obtention de ces assemblages de nanocristaux avec ces propriétés magnétiques remarquables nécessite de contrôler différents paramètres telles que la distance entre nanocristaux, leur taille, leur forme ainsi que leur cristallinité. Cela implique une bonne compréhension et une maîtrise de leurs mécanismes de formation.

Notre étude s'inscrit dans cette optique où l'objectif est d'élaborer des nanocristaux ferromagnétiques à température ambiante présentant une forte anisotropie magnétique et pouvant être utilisés dans le stockage magnétique à haute densité mais aussi en catalyse. Pour cela, nous nous sommes intéressés à des nanocristaux de cobalt et des nanoalliages de cobalt-platine équatomique ($\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$) en raison de leurs fortes anisotropies magnétiques à l'état massif et de leurs possibles propriétés catalytiques. Nous avons choisi des synthèses par voie chimique car elles sont plus simples à mettre en œuvre que les méthodes physiques qui nécessitent souvent une instrumentation volumineuse et des conditions de synthèse drastiques, tout en recherchant une économie de moyens en vue de développer les applications.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux avec des tailles, des formes et des structures cristallines différentes. Néanmoins, pour ce qui est des nanocristaux de cobalt, ils sont généralement obtenus avec une structure cubique (*cfc* ou ϵ) qui nécessite des recuits pour atteindre la structure hexagonale (*hc*) présentant les propriétés magnétiques visées. Pour les nanoalliages de CoPt, la composition atomique à 50 % Co et 50 % de Pt est très recherchée, car elle permet d'obtenir la phase magnétiquement dure L₁₀ après la mise en ordre des nanocristaux. Dans ce travail, notre objectif a été de développer un protocole permettant d'aboutir à l'élaboration de nanocristaux de cobalt de taille et forme contrôlées avec une structure *hc* sans passer par l'étape de recuit, et aussi des nanoalliages de CoPt avec une composition atomique contrôlée et une anisotropie magnétique élevée.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le développement et l'application des nanomatériaux, leurs différentes propriétés ainsi que les différentes techniques utilisées pour les élaborer. Une seconde partie est consacrée aux propriétés magnétiques des nanomatériaux avec un rappel sur le magnétisme nécessaire pour comprendre le choix du cobalt et du CoPt. Ensuite, nous avons rapporté différents travaux effectués dans le but de synthétiser des nanocristaux de cobalt isotropes, anisotropes et des nanoalliages de CoPt et d'étudier leurs propriétés physiques.
- Dans le deuxième chapitre, la première synthèse mono-tope de nanocristaux de cobalt *hc* ferromagnétiques à température ambiante avec un contrôle de taille et de forme est décrite. Une caractérisation structurale et magnétique de ces nanocristaux est également présentée.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude du mécanisme de formation des nanocristaux de cobalt. Plusieurs paramètres chimiques sont ainsi mis en évidence pour déterminer le mécanisme réactionnel.
- Le quatrième chapitre, présente une extension du protocole de synthèse mono-tope aux nanoalliages CoPt. Afin de contrôler la formation et la composition de ce nanoalliage, la cinétique de réaction avec les précurseurs de platine est mise en place. Enfin, le protocole de synthèse est utilisé pour synthétiser des nanocristaux de palladium en considérant différents précurseurs permettant d'élaborer différentes morphologies de nanostructures de palladium pour des applications catalytiques.

Introduction générale

- Le cinquième et dernier chapitre présente des tests préliminaires pour former des nanofils de CoPt dans une membrane d'alumine nanoporeuse à partir d'une solution colloïdale de CoPt synthétisée par le procédé polyol.

Enfin, le manuscrit est finalisé par une conclusion générale et des perspectives.

*Chapitre I : Le monde des
nanomatériaux, élaboration et
propriétés*

Chapitre I

Le monde des nanomatériaux, élaboration et propriétés

1- Fabrication des nanomatériaux	16
1-1- Procédé physique.....	17
1-2- Procédé chimique	18
1-2-1- Micelles inverses	18
1-2-2- Transfert de phase liquide-liquide	19
1-2-3- Réduction de sel métallique et organométallique.....	20
1-2-3-1- Synthèse Polyol.....	21
1-2-3-2- Décomposition organométallique	21
1-2-4- Décomposition thermique	22
2- Mécanismes de formation des nanoparticules (nucléation et croissance).....	22
3- Contrôle de la morphologie des nanocristaux métalliques	26
4- Propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux	28
5- Magnétisme des nanomatériaux.....	30
5-1- Interaction d'échange	31
5-2- Interaction dipolaire (énergie de champ démagnétisant)	31
5-3- Interaction de Zeeman	33
5-4- Anisotropie magnétique	34
5-5- Cycle d'hystérésis	36
5-6- Superparamagnétisme	38
6- Particules magnétiques.....	41
6-1- Nanoparticules de cobalt isotrope (sphériques)	43
6-2- Nanoparticules de cobalt anisotrope	45
7- Nanoalliages magnétiques	46
Références	50

1- Fabrication des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux caractérisés par au moins une de leur dimension comprise entre 1 et 100 nm. Du fait de leur taille nanométrique, ces objets présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui diffèrent à la fois de celles des atomes isolés et du matériau massif. Les nanomatériaux peuvent être sous forme de poudre, d'une suspension liquide ou d'un gel. L'utilisation des nanomatériaux n'est pas récente, elle remonte au début des temps civilisés. Ces nanomatériaux ont été synthétisés et utilisés de manière inconsciente dans la métallurgie et la médecine. Au-delà des exemples bien connus sur les matériaux colorés utilisées dans les céramiques anciennes et les vitraux du moyen-âge, des nanofils encapsulés dans des nanotubes ont été identifiés dans une épée originale du XVII siècle [1]. Les méthodes de fabrications avaient été modulées par les artisans de l'époque, jusqu'à la production d'acier qui avait des propriétés bien supérieures à celles de la cémentite [1]. En 1847 Mickael Faraday synthétise des solutions colloïdales d'or et met en évidence le changement des propriétés optiques de cet or colloïdal par rapport au matériau massif.

Durant les années 50, Richard Feynman a montré qu'il est théoriquement possible de construire atome par atome, des structures avec des propriétés spécifiques [2]. Ainsi, depuis les années 80 les efforts portés au développement de nouvelles méthodes de fabrications des nanomatériaux s'intensifient. Ces derniers peuvent être fabriqués selon deux approches différentes :

- La première est l'approche descendante (en anglais « Top-down ») qui est issue de la microélectronique. Cette méthode consiste à réduire et à miniaturiser le plus possible les dimensions du matériau macroscopique. Ainsi, les dispositifs électroniques ou les structures sont graduellement miniaturisées jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Dans cette approche, qui recouvre plusieurs techniques, la nanolithographie, qui consiste à graver le dessin d'un circuit dans un support, semble la plus efficace pour contrôler la taille et la forme des nano-objets fabriqués. Par le biais de cette technique la société IBM annonce en 2004 avoir gravé des circuits de 29.9 nm [3]. Les processeurs actuellement utilisés dans les téléphones mobiles de dernière génération sont

gravés avec un pas de 16 nm. En 2015 IBM et Intel ont réussi à produire des processeurs gravés avec un pas de 7 nm, qui pourraient être disponibles vers 2020. Il semble toutefois que cette méthode présente des inconvénients, qui sont dues aux limites de la miniaturisation, les imperfections des surfaces, la mauvaise cristallinité et coûts élevés.

- La deuxième est l'approche ascendante (en anglais « Bottom-up ») qui consiste à assembler la matière brique par brique, molécule par molécule et atome par atome pour construire les nanomatériaux, comme l'avait décrit Richard Feynman.

Ces deux approches tendent à arriver à la même gamme de taille des objets. Néanmoins, l'approche « bottom-up » semble plus riche en termes de type de matériau, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique des nanostructures. Les procédés utilisés actuellement en approche « bottom-up » pour l'assemblage d'atomes ou de molécules sont principalement des procédés d'élaboration physiques et chimiques rappelés ci-dessous.

1-1- Procédé physique

L'élaboration des nanoparticules par voie physique est réalisée souvent à partir d'une phase vapeur métallique. Cette vapeur est extraite d'un matériau en fusion, puis recueillie sur un substrat en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Par ailleurs, il existe plusieurs techniques physiques d'élaboration des nanoparticules, tels que la pulvérisation cathodique, l'évaporation (faisceau d'électrons thermiques), le dépôt par ablation laser à impulsions (PLD) [4] et l'implantation d'ions [5].

Des nanoparticules de fer de structure *cfc* enrobées d'une couche d'oxyde ont été préparées sur un substrat de Si (100) par pulvérisation cathodique à haute pression. Ce qui a conduit, en modulant la pression, à la synthèse de nanoparticules de différentes tailles (de 20-100nm), qui sont proportionnelles à la pression [6].

P. Shah et coll. [7] ont réussi à synthétiser des nanoparticules de fer cubique à faces centrées (*cfc*) de tailles plus petites (entre 15 à 30 nm) que celles qui existent déjà, et cela en utilisant la même technique. A noter que, sans être exhaustif, d'autres types de nanoparticules ont été élaborées par ce procédé, telles que les nanoparticules d'or [8], de cuivre [9], de nickel [10] et de CoPt [11].

Dans les travaux de Nie et coll. [12], des nanoparticules de cobalt- ϵ de 3 nm et 5 nm de diamètre et immergées dans une matrice de carbone amorphe, ont été obtenues avec succès

par synthèse à la température ambiante et par évaporation sous vide à double faisceau d'électrons.

Cependant, ces méthodes ont un inconvénient lié à l'utilisation de conditions drastiques d'expériences (le plus souvent sous ultra-vide et avec une instrumentation lourde et complexe à mettre en œuvre) ainsi que la difficulté à contrôler la taille et la forme des nanostructures.

1-2- Procédé chimique

L'approche « Bottom-up » repose principalement sur les synthèses par voies chimiques en solution. Elles permettent d'obtenir des nanoparticules sous forme de colloïdes manipulables et avec un bon rendement de synthèse. De plus, ces méthodes présentent l'avantage du contrôle de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules. Cependant, l'inconvénient de ces méthodes est la nécessité de l'ajustement d'un grand nombre de paramètres réactionnels, tels que la température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants.

1-2-1- Micelles inverses

La synthèse *in situ* en micelles inverses a été développée dans les années 1980 par Pilani et coll. [13] [14]. Il s'agit de microémulsions constituées de gouttelettes d'eau stabilisées par un tensio-actif dispersées dans un solvant apolaire (huile) dont la taille du cœur aqueux peut aisément être modulé entre 1 et 10 nm. Ce système est utilisé comme nano-réacteur permettant la synthèse de nanomatériaux de composition de taille et de forme contrôlées. En effet, les micelles inverses sont des agrégats dynamiques qui sous l'effet du mouvement Brownien, entrent en collision et peuvent alors échanger leurs cœurs aqueux (contenant agents réducteurs, sels,...). Ainsi des nanoparticules se forment par nucléation intra-micellaire et une croissance inter-micellaire (Figure I- 1).

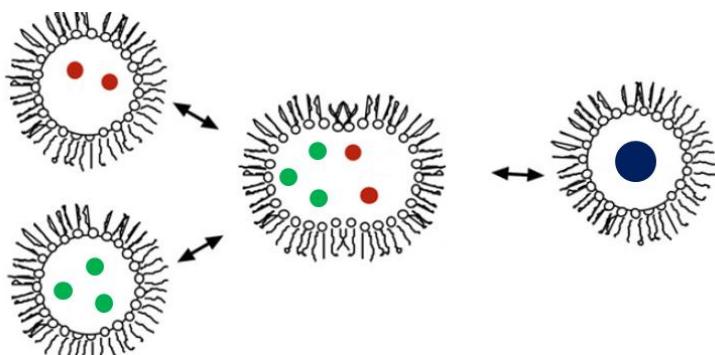


Figure I- 1 : Schéma illustrant le mécanisme de la formation de nanoparticules par la méthode des micelles inverses.

Il existe deux manières pour procéder à la synthèse des nanoparticules via un mélange de micelles. La première consiste à ajouter l'agent réducteur directement dans la solution micellaire. La deuxième consiste à mélanger une solution micellaire contenant un sel précurseur avec une solution micellaire contenant un agent réducteur (Figure II-1). Il a été montré que le rapport de la quantité d'eau sur la quantité du tensioactif ($Q_{\text{eau}}/Q_{\text{tensioactif}}$) influe sur la taille des gouttelettes d'eau, et que ces gouttelettes ont une influence sur la taille des nanoparticules obtenues [15]. En effet, dans un système contenant du bis (2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate (AOT), du cyclohexane et de l'eau, la taille des nanoparticules de cuivre préparées varie entre 2 et 10 nm en changeant le rapport ($Q_{\text{eau}}/Q_{\text{AOT}}$) de 1 à 10. Par contre, en augmentant la quantité du tensioactif, tout en conservant le même rapport ($Q_{\text{eau}}/Q_{\text{AOT}}$), le nombre de gouttelettes augmente et le nombre d'ions métalliques par gouttelettes diminue et par conséquent la taille des particules également.

Les premières nanoparticules de cobalt synthétisées par C. Petit et coll. [16] au laboratoire MONARIS (UPMC), ont été obtenues par la méthode des micelles inverses. À noter que, cette méthode a été également utilisée pour la synthèse de nanoparticules métalliques d'argent [17, 18], d'or [19] et bimétalliques tel que CoPt [20].

1-2-2- Transfert de phase liquide-liquide

Dans les années 90, d'autres méthodes sont apparues notamment la méthode diphasique par transfert de phase liquide-liquide qui consiste à transférer un sel précurseur solubilisé dans une phase aqueuse vers une phase organique, tel que le toluène, à l'aide d'un agent de transfert. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Brust [21] pour synthétiser des nanoparticules d'or. Dans cette technique, le sel (AuCl_4^-) initialement dans la phase aqueuse est transféré vers la phase organique (toluène) en utilisant le bromure de

tétraoctylammonium (TOAB) comme agent de transfert. Le décanethiol est ajouté comme agent stabilisant puis une solution aqueuse de borohydrure de sodium (NaBH_4) permettant de réduire le sel d'or. Après un certain temps de réaction, les nanoparticules de 1 à 3 nm sont récupérées dans la phase organique, qui est ensuite lavée à l'éthanol ou au méthanol. La réduction a lieu sous agitation, à l'interface entre les deux phases. Les nucléï sont principalement solubilisés dans la phase organique où le processus de croissance a lieu en raison de la présence à la fois de la molécule stabilisante et de l'agent de transfert. Le développement de cette méthode de synthèse a ensuite été adaptée aux différents matériaux, tels que l'argent [22, 23], le cuivre [24] et le platine [25]. Cette méthode a également été ajustée par A. Demortière [26], pour obtenir des nanoalliages de CoPt de tailles et de compositions contrôlées. Dans ce cas, la molécule Tetrakis Decyl Ammonium Bromide (TDAB) ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{}_4\text{NBr}$) a été utilisée comme agent de transfert avec des sels précurseurs de PtCl_4 (Chlorure de platine (IV)) et CoCl_2 (Chlorure de cobalt (II)).

1-2-3- Réduction de sel métallique et organométallique

Contrairement aux deux premières synthèses décrites précédemment, la synthèse des nanoparticules par la réduction d'un précurseur, qui peut être un sel métallique ou un complexe organométallique, est effectuée entièrement dans une seule et même phase.

En 1857, Michaël Faraday [27] a préparé la première suspension colloïdale d'or par la réduction d'un sel d'or (chlorure d'or) en utilisant le phosphore comme agent réducteur. Ces suspensions sont toujours stables et peuvent être contemplées au Faraday Museum à Londres.

Turkevich [28] a repris cette méthode pour synthétiser des nanoparticules d'or à partir du sel HAuCl_4 (de degré d'oxydation +III) en utilisant un réducteur chimique pour obtenir de l'or métallique de degré d'oxydation 0. Depuis ces travaux, Turkevich est devenu la référence pour cette méthode de synthèse, très souvent utilisée en enseignement.

La synthèse par réduction est réalisée en utilisant un réducteur chimique additionnel. Cependant, de nouvelles synthèses ont émergées afin d'éviter ce type de réducteur chimique, comme la synthèse polyol qui utilise les diols comme réducteur et la synthèse par décomposition organométallique qui utilise des gaz réducteurs, tels que le monoxyde de carbone et l'hydrogène.

1-2-3-1- Synthèse Polyol

Grâce à cette méthode il est possible de contrôler la morphologie des nanoparticules métalliques et même d'obtenir des morphologies originales, telles que des nanocubes de palladium [29], des oursins [30] et des étoiles de platine [31] en présence d'agents stabilisants. En absence de ces derniers, des nanodisques de ruthénium ont été obtenus en jouant sur la basicité du milieu [32].

Y. Soumare et coll. [33] ont réussi à contrôler la morphologie des nanoparticules de Co₈₀Ni₂₀ en changeant la nature du polyol (des nanoparticules en forme d'oursin obtenues avec le 1,2 propanediol et de forme bâtons obtenues avec le 1,2 butandiol). Récemment, R. Kuchi et coll. [34] ont observé que la composition des nanoparticules de FeCo peut être facilement contrôlée en modifiant la concentration des précurseurs de chlorure. Un mélange de nanoparticules de carbène de cobalt (Co₂C et Co₃C) a été synthétisé avec le procédé polyol révisé. Le mélange présente, à température ambiante, une aimantation supérieure à 47 emu.g⁻¹ et une coercitivité supérieure à 2,3 kOe [35].

1-2-3-2- Décomposition organométallique

Un gaz peut être utilisé comme réducteur de précurseurs pour la synthèse des nanoparticules, dans les réactions de décomposition organométallique. Cette méthode de synthèse a été initiée par le groupe de chimie de coordination du Pr. B. Chaudret. Cette méthode est basée sur la décomposition d'un complexe organométallique sous atmosphère contrôlée en hydrogène ou de monoxyde de carbone mais elle nécessite des pressions assez élevées de gaz réducteur (de 1 à 3 bar), et des températures réactionnelles modérées ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) en présence d'un ou plusieurs agents stabilisants.

L'utilisation de gaz réducteur permet cependant d'éviter l'utilisation d'un réducteur chimique fort et d'exempter les surfaces des nanoparticules d'agents contaminants. Ainsi, différentes nanoparticules métalliques de faible distribution de taille ont été synthétisées en utilisant cette méthode, telles que des nanoparticules de Pt, Ru, Rh, Cu, In, Zn, PtRu, PdCu [36-40]. De plus, cette méthode a été également appliquée pour la synthèse de nanoparticules magnétiques de cobalt [41, 42] nickel, [43] mais également bimétalliques tels que CoPt [44] et CoRh. [45].

1-2-4- Décomposition thermique

La synthèse par décomposition thermique va dans le même sens que la décomposition chimique par H₂ ou CO. Toujours en présence d'agent passivant, des précurseurs organométalliques sont décomposés à hautes températures (entre 150 et 400 °C). À noter que, les solvants utilisés dans ces synthèses doivent être caractérisés par un haut point d'ébullition. Cette méthode a permis d'obtenir des nanoparticules semi-conductrices de ZnSe dans la gamme de températures de 320 à 385 °C [46], ainsi que des nanoparticules de cuivre [47] et d'argent [48].

Depuis le développement de cette méthode par Sun et Murray [49], la décomposition thermique a été très utilisée pour la synthèse de nanocristaux métalliques et/ou magnétiques de petite taille et de faible polydispersité. Le contrôle de la taille et de la morphologie de ces nanocristaux magnétiques se fait en modulant les rapports des concentrations des différents réactifs de départ, la température de réaction et le temps de la réaction [50].

D'autre part, la synthèse de nanodisques de cobalt par décomposition thermique d'un précurseur de carbonyle de cobalt a été rapportée dans les travaux d'Alivisatos et ses collaborateurs [51, 52]. Il faut noter que les synthèses effectuées par le groupe du Pr. B. Chaudret (décris ci-dessus) peuvent aussi être considérées comme étant des synthèses par décomposition thermique. Ces synthèses ont permis d'obtenir des nanofils de cobalt [53, 54] et des nanotiges de nickel [55]. Par exemple, les nanotiges de cobalt ferromagnétiques monodisperses ont été synthétisées par la décomposition de [Co(η₃-C₈H₁₃) (η₄-C₈H₁₂)] sous H₂ dans l'anisole, à 150 °C et en présence d'un mélange d'hexadécylamine et d'acide laurique, ou acide octanoïque, ou de l'acide stéarique. Cette technique permet même d'élaborer des nanoparticules magnétiques de type cœur@coquille (Co_xFe_{1-x}O@Co_yFe_{3-y}O₄) avec différentes tailles et formes, cela en jouant sur la température de la réaction ou sur la vitesse de chauffage [56]. Néanmoins ces méthodes sont assez complexes à mettre en œuvre.

2- Mécanismes de formation des nanoparticules (nucléation et croissance)

Comme on peut le voir dans les exemples rapportés précédemment, la formation des nanoparticules est un processus très complexe, qui passe par plusieurs étapes, dont la compréhension est plus ou moins maîtrisée. L'existence d'un très grand nombre de synthèses dans la littérature et de nombreux paramètres susceptibles d'intervenir ne facilite pas cette compréhension. Cependant, en 1950, Lamer donne une interprétation théorique du mécanisme

de nucléation et de croissance conduisant à la formation des particules, en solution, en fonction du temps de réaction (voir la Figure I- 2). Lamer a décrit le mécanisme de nucléation/croissance en considérant trois étapes :

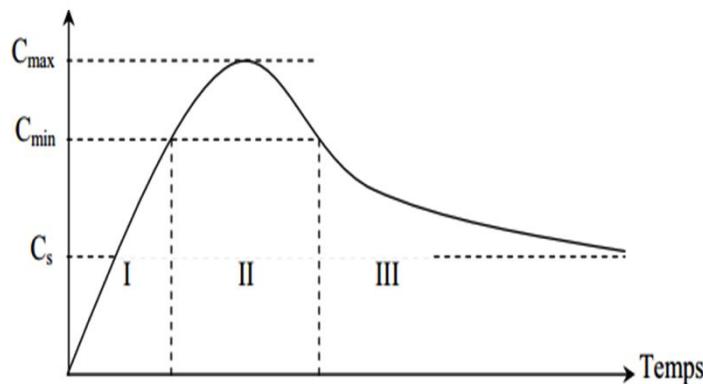


Figure I- 2 : Diagramme de Lamer. Evolution de la concentration en monomère en fonction du temps.

La phase (I) sur le graphe définit l'étape pré-nucléation, durant laquelle la réduction du précurseur intervient conduisant à la formation d'atomes métalliques (monomères) de degré d'oxydation 0 et à leur condensation. Arrivée à une certaine concentration C_{min} , la nucléation (II) spontanée commence, des nucléi atteignant un rayon critique se forment, cela nécessite une certaine énergie appelée l'enthalpie libre et qui s'écrit dans le cas de la nucléation homogène par l'équation (1) :

$$\Delta G = 4\pi\gamma R^2 + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s \Delta\mu \quad (1)$$

γ désigne la tension de surface de l'interface solide/liquide,

ρ_s est la densité du solide

$\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$ est la différence de potentiel chimique entre les phases solide et liquide.

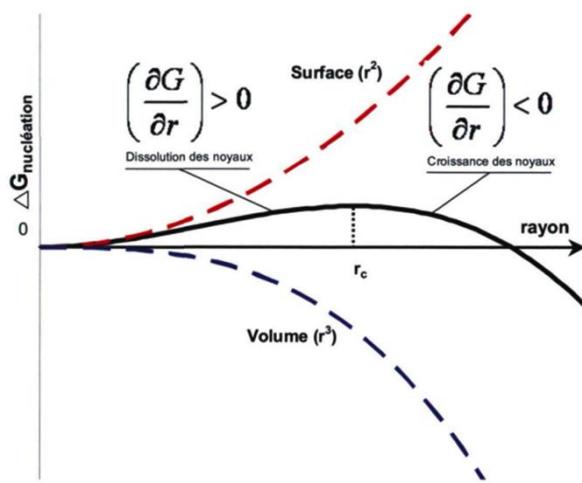


Figure I- 3 : Enthalpie libre de nucléation en fonction de la taille du noyau.

Durant cette nucléation, la phase solide est la plus stable thermodynamiquement. L'enthalpie libre de nucléation est donc négative au-delà d'un rayon critique. En effet, elle est constituée de deux termes en compétition (voir les équations (2) et (3)), qui sont : un terme positif proportionnel à la surface des particules (donc proportionnel à R^2) et un terme négatif proportionnel au volume (donc proportionnel à R^3). Un maximum de l'enthalpie libre de nucléation apparaît, ce qui représente l'énergie à fournir pour former un nucléi avec un rayon critique (R^*_c) (Figure I- 3).

$$R^* = -2 \frac{\gamma}{\rho_s \Delta \mu} \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi^3 \gamma^3}{3(\rho_s \Delta \mu)^2} \quad (3)$$

Au cours de la réaction, cela correspond à la concentration de sursaturation (C_{min}), les nucléi thermodynamiquement stables peuvent se former et la concentration en monomère diminue jusqu'à revenir sous la concentration C_{min} entraînant l'arrêt de la nucléation et engendrant le début de l'étape de croissance (III). Durant cette dernière, la concentration continue à diminuer, alors que le nombre de nucléi reste inchangé, la totalité des nucléi grossit pour atteindre plus ou moins la même taille selon la séparation entre l'étape de nucléation et l'étape de croissance. Cette croissance, qui s'effectue par la diffusion des monomères vers les particules jusqu'à épuisement des réactifs en solution, est thermodynamiquement favorable puisque toute augmentation de la taille résulte en un abaissement de son enthalpie libre. Dans le cas de la synthèse des nanomatériaux, il faut noter que pour limiter la taille des nanoparticules il faut stopper la croissance : c'est le rôle des agents stabilisants souvent

utilisés dans les synthèses chimiques (même si d'autres méthodes de stabilisation peuvent être utilisées, notamment électrostatiques ou stériques).

Pour expliquer les résultats obtenus dans la synthèse des nanoparticules de soufre à partir des solutions de thiosulfate, Lamer [57] a émis la condition de séparer l'étape de nucléation de l'étape de croissance afin d'obtenir une population de nanoparticules monodisperses. Les étapes de nucléation et de croissance sont caractérisées par des vitesses qui contrôlent la taille finale des nanoparticules. D'après Shevchenko et coll. [58], pour une même quantité de monomères consommés, une vitesse de nucléation élevée entraîne une forte concentration de nucléi et conduit à l'obtention de nanoparticules de petites tailles. À l'inverse, une faible vitesse entraîne une faible concentration de nucléi qui donne des nanoparticules de tailles plus élevées.

Dans la synthèse par transfert de phase liquide-liquide, la nucléation se fait à l'interface des deux phases, sous agitation, tous les monomères sont produits au même moment, puis croissent dans la phase organique. Cette séparation des étapes de nucléation et de croissance conduit à la formation de nanoparticules de petite taille caractérisées par une faible distribution. De même, dans le cas de la synthèse en micelles inverses, l'étape de nucléation est essentiellement intra-micellaire. La croissance nécessite la fusion de micelles contenant les nucléi et des monomères, elle est donc inter-micellaire. Cette séparation temporelle des étapes de nucléation et croissance permet d'atteindre une faible dispersion en taille. Cependant ce mécanisme est très dépendant du type de réaction chimique utilisée (co-précipitation ou réduction de sels métalliques). La synthèse par réduction de sel métallique (synthèse polyol notamment) ou la synthèse organométallique présente l'avantage de pouvoir adapter différents paramètres, tels que la température et la nature du réducteur qui influent sur les vitesses des étapes de nucléation et de croissance et qui permettra de contrôler la taille et la forme des nanoparticules.

Expérimentalement, il existe très peu d'études consacrées au mécanisme de nucléation et de croissance des nanoparticules. Turkevich et coll. [28] ont effectué un suivi de la formation des nanoparticules d'or formées en phase aqueuse par microscopie électronique à transmission. Ils ont ainsi accès à la distribution de taille des particules en fonction du temps.

Des résultats sur la nucléation-croissance de particules d'or étudiées également par microscopie électronique à transmission, ont été reportés par G. Frens et coll. [59]. En effet, la variation du taux de nucléation explique quantitativement les différences de tailles observées. Des méthodes de spectroscopies optiques ont également été utilisées pour étudier, en fonction

du temps, la taille des nanoparticules de semi-conducteurs de VI (CdS, CdSe) et de III-V (InP, InAs).

3- Contrôle de la morphologie des nanocristaux métalliques

La maîtrise de la forme d'un nanocristal permet également de contrôler ses propriétés. Par exemple, dans le cas de la catalyse, il est bien établi que l'activité catalytique d'un nanocristal métallique peut être améliorée en réduisant sa taille. Ainsi l'or nanométrique est un bon catalyseur alors qu'il est inerte à l'état massif [60]. La sélectivité est toutefois plus sensible à l'environnement structural des atomes sur la surface ou les facettes exposées du nanocristal [61]. On cite comme exemple, le platine qui peut catalyser de façon sélective différents types de réactions chimiques, avec des facettes {100} et {210} plus actives pour les réactions mettant en jeu, respectivement, le H₂ et CO [62] [63]. Cependant, les facettes exposées sur un nanocristal ont une forte corrélation avec la forme.

La compréhension de l'évolution de la forme des nanocristaux métalliques colloïdaux a fait l'objet de nombreux travaux de recherches [64], cela dans des conditions contrôlées du point de vue thermodynamique et cinétique et à partir de nanocristaux entourés des facettes {100}, {111} et {110}. Mais cela reste toujours un domaine assez mal compris.

Dans la synthèse en solution, un certain nombre de paramètres expérimentaux ont été explorés en vue de générer des formes spécifiques, dans l'étude des étapes de nucléation et de croissance des nanocristaux métalliques [65]. La dernière décennie a connu un développement de nombreuses synthèses en solution de nanocristaux métalliques permettant d'obtenir une variété de formes: sphérique, cubique, cuboctaèdrique, octaèdrique, tétraèdrique, bipyramide, plaquette, tige ou bâton. Le premier exemple de la synthèse de forme contrôlée de nanocristaux métalliques a été démontré par El-Sayed et ses collaborateurs lors de la préparation de nanocubes et de tétraèdres de Pt [66]. Peu après, des travaux de recherches ont rapportés des synthèses de nanotiges d'or [67], de nanocubes de FePt [68], de nanofeuilletts d'argent [69] et même des nanoparticules cœur/coquille de morphologies différentes [70]. Ces formes diversifiées peuvent être obtenues en ajustant les différents paramètres thermodynamiques ou cinétiques de la réaction.

Le principe du contrôle thermodynamique est de minimiser l'énergie libre de surface totale d'un système. Sans l'implication de la surface de recouvrement (cas dans le vide), les nanocristaux métalliques devraient prendre la forme de Wulff, appelée polyèdre de Wulff (à savoir, l'octaèdre tronqué ou cuboctaèdre pour un métal *cfc*) [71]. Cependant, en solution, le

produit final peut ne pas correspondre à la forme de Wulff. Les types de facettes exposées à la surface et leurs proportions peuvent être commandés par tous les éléments présents dans le mélange réactionnel, notamment l'agent stabilisant. En effet, l'accroche sélective des agents stabilisants sur des facettes spécifiques permet d'engendrer différentes morphologies. Une illustration schématique montrant le rôle des agents stabilisants sur la croissance dirigée d'un germe métallique monocristallin *cfc* est rapportée sur la Figure I- 4. La forme des nanocristaux résultants peut être contrôlée par l'introduction d'un agent stabilisant qui peut se lier sélectivement à un type spécifique de facette et ainsi modifier l'ordre des énergies libres de surface, puis conduire finalement à la formation soit d'un nanocube entouré par des facettes {100}, soit d'un octaèdre clos par des facettes {111} (Figure I- 4).

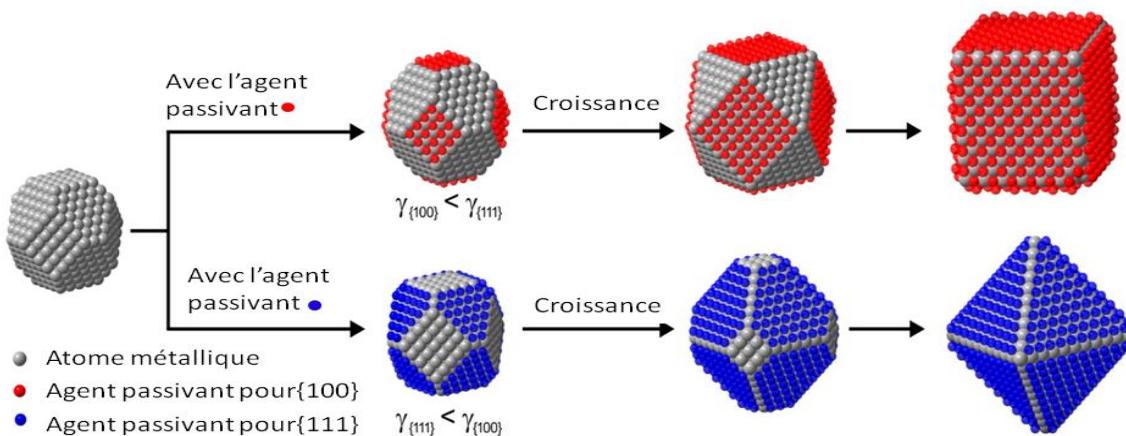


Figure I- 4 : Schéma illustrant le rôle des agents stabilisants pour diriger la croissance d'un germe monocristallin d'un métal *cfc* [64].

Cependant, le paramètre thermodynamique permet seulement de contrôler les nanocristaux de structure et morphologie symétriques. Alors que, pour les nanocristaux de morphologie ramifiée ou asymétrique c'est plutôt le paramètre cinétique qui intervient.

Afin de parvenir à la forme déterminée par la thermodynamique, les atomes déposés sur la surface d'un nanocristal au cours d'un processus de croissance doivent être capable de diffuser vers les sites les moins énergétiques. En réalité, lorsque le taux de diffusion en surface est plus lent que la déposition atomique ($V_{diffusion} < V_{déposition}$), la forme peut être piégée dans un état instable du point de vu thermodynamique, mais actif du point de vu cinétique. Toute activité impliquant la manipulation de la vitesse, soit pour la diffusion en surface ou le dépôt d'atomes, doit être considérée comme un contrôle cinétique, ce qui peut être réalisé en réduisant la température utilisée pour la synthèse. Elle peut également être réalisée par la

variation des types de réducteurs et précurseurs, les concentrations des réactifs, la valeur du pH, ainsi que l'introduction d'additifs. Des morphologies différentes de nanoparticules de platine ont été synthétisées en variant les paramètres de synthèse, tels que le temps de réaction et le rapport entre la quantité d'agent stabilisant (amine) et la quantité du précurseur [72]. L'illustration schématique de la Figure I- 5 montre l'évolution de la forme d'un nanocrystal cubique avec des faces latérales couvertes par un agent passivant et selon quatre conditions cinétiques différentes.

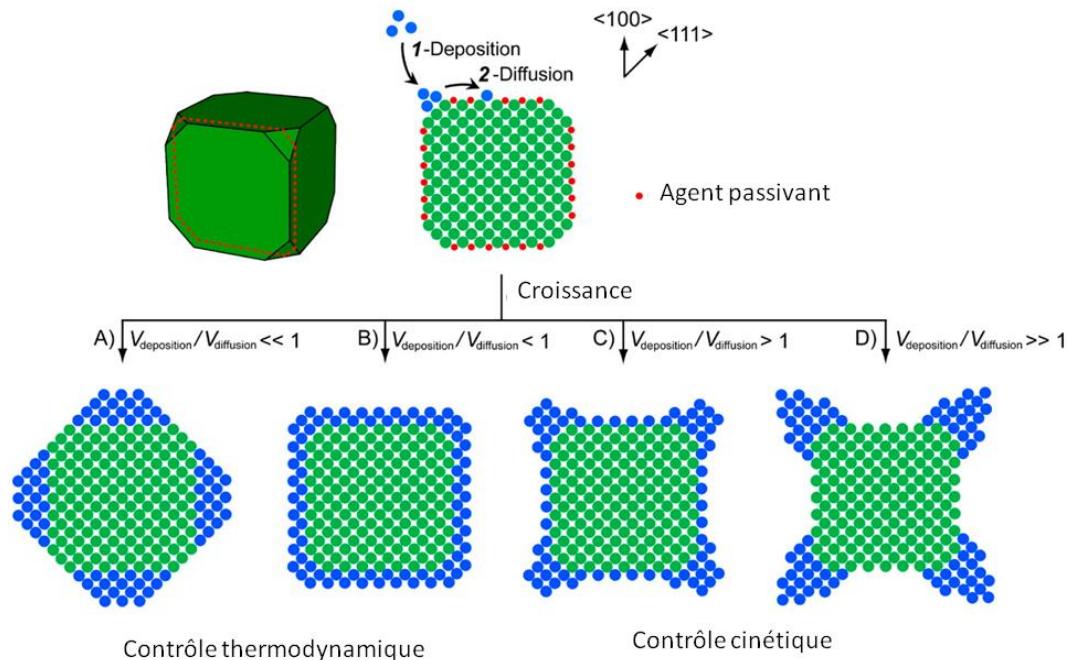


Figure I- 5 : Schéma illustrant l'évolution de la forme d'un nanocrystal cubique avec des faces latérales couvertes par un agent passivant selon quatre conditions cinétiques différentes [64].

4- Propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux

Les nanoparticules révèlent des propriétés uniques et inattendues qui font d'elles des candidats parfaits pour de nombreuses applications. La réduction de la taille des objets métalliques à l'échelle nanométrique confère aux matériaux de nouvelles propriétés optiques, et électroniques différentes des propriétés du massif.

Ainsi la réponse optique des matériaux à l'échelle nanométrique diffère de celle du massif. En effet, le confinement électronique conduit à des états électroniques discrets, donc à des propriétés optiques spécifiques (transition excitonique et élargissement de la bande interdite par exemple dans le cas des semi-conducteurs de type II-VI, c'est le fameux « effet quantique de taille »). Dans le cas des métaux nobles, en excitant une nanoparticule métallique nous pouvons suivre le confinement des électrons de conduction à la surface, grâce

à une résonance de plasmon de surface qui désigne l'oscillation collective du gaz d'électrons, caractéristique de la structure métallique, en réponse à cette excitation.

Cette résonance de plasmon de surface est représentée par une bande d'absorption caractérisée par une position, une longueur d'onde et une amplitude qui dépendent de la taille, forme, et composition des nanoparticules mais également de leurs environnements.

Il a été démontré que la position spectrale de la résonance de plasmon de surface se déplace vers les basses longueurs d'ondes en diminuant la taille des nanoparticules d'or [73]. Cela se traduit par les différentes couleurs (entre le rouge et le jaune) des solutions colloïdales d'or. Contrairement aux nanoparticules d'or, le déplacement vers les basses longueurs d'onde est possible dans le cas des nanoparticules de cuivre quand leurs tailles augmentent [74].

La polydispersité en taille ou bien en forme se traduit par un élargissement de la bande de résonance de plasmon. Des formes complexes peuvent présenter des spectres d'absorption ayant plusieurs bandes correspondant à différents modes du plasmon de surface (dipolaire ou quadripolaire) [75]. Ainsi des bâtonnets d'or présentent deux résonances distinctes, chacune d'elles vient d'une des deux dimensions de l'objet.

Les nanomatériaux sont également utilisés comme catalyseurs, pour accélérer et provoquer des réactions chimiques utilisées à l'échelle industrielle. A l'échelle nanométrique le rapport surface/volume est très important. En effet, les matériaux sont chimiquement plus réactifs grâce aux grands nombres d'atomes de surface. La nanocatalyse par des nanoparticules métalliques peut se substituer efficacement aux catalyseurs classiques, homogènes (complexes moléculaires) et hétérogènes (métaux sur supports).

Récemment, M. Haruta [76] a démarré la catalyse par l'utilisation des nanoparticules d'or. Actuellement, l'une des applications de la nanocatalyse à l'échelle industrielle, sont les pots catalytiques à base de nanoparticules d'or, d'argent, de platine ou de palladium pour oxyder ou réduire les gaz toxiques comme le monoxyde d'azote (NO) ou le monoxyde de carbone (CO), rejetés par les voitures en N_2 et CO_2 ($2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$ et $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$).

Au niveau industriel, notamment pour des questions économiques et de chimie durable, l'utilisation des nanoparticules (NPs) comme catalyseurs demeure toutefois très limitée en raison de deux inconvénients majeurs : la stabilité et la récupération/recyclage du catalyseur. Pour ces raisons, plusieurs équipes travaillent sur le développement de nouveaux nanocatalyseurs à base de matériaux moins coûteux avec une activité sélective et une stabilité

après le recyclage, sachant que d'autres facteurs comme la forme et la composition des nanoparticules peuvent influencer leurs réactivités [77].

Les nanomatériaux présentent aussi des propriétés magnétiques, conférées par leurs tailles réduites, qui sont différentes de celles du massif. Nous allons apporter plus d'explications sur ce phénomène dans la partie magnétisme de ce chapitre.

5- Magnétisme des nanomatériaux

Les premières recherches et développements des nanoparticules magnétiques ont été menés sur les nanoparticules de magnétites (Fe_3O_4) et maghémites (Fe_2O_3). Ces nanoparticules ont la caractéristique d'être stables à l'air et ne nécessitent pas de précautions particulières d'utilisation. Contrairement aux nanoparticules magnétiques métalliques de Cobalt, Nickel, Fer et leurs alliages qui s'oxydent facilement et donc nécessitent des manipulations sous atmosphères inertes. Vu leurs importantes aimantations à saturation (M_S), les nanoparticules magnétiques présentent un intérêt considérable par rapport aux nanoparticules d'oxyde métalliques. En effet, grâce à leur forte anisotropie magnétique, elles constituent de bons candidats pour développer des aimants permanents. Cependant, la présence d'oxyde dans ce type de nanoparticules peut changer leurs propriétés magnétiques.

Nous avons cité dans la partie précédente les différentes techniques d'élaboration des nanoparticules pour des tailles, des formes et des compositions différentes. Ces caractéristiques contribuent au contrôle et à l'optimisation des propriétés magnétiques des nanoparticules, tels que l'aimantation à saturation (M_S), le champ coercitif (H_C) et la température de blocage (T_B).

Il a été démontré dans plusieurs études [78] que l'aimantation à saturation augmente linéairement avec la taille jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur apparente. Bien que la corrélation entre l'aimantation et la forme n'est pas aussi directe, l'effet de la géométrie sur les propriétés magnétiques continue à être évalué pour des applications telle que les biocapteurs [79, 80].

Un récent rapport a souligné la sensibilité accrue des nanoparticules cubiques pour une plate-forme de biocapteurs en raison de la présence d'une grande surface de contact d'un cube comparativement à une sphère [81]. De plus, la composition joue également un rôle important dans l'influence des propriétés magnétiques.

Cependant, les matériaux magnétiques qui nous intéressent sont les matériaux ferromagnétiques ayant une énergie magnétique suffisamment élevée pour éviter le

phénomène du superparamagnétisme à la température ambiante. Dans les modèles théoriques courant, modèle micromagnétique, l'aimantation M dans une nanoparticule est déterminée par la minimisation de l'énergie définie par :

$$E = E_{\text{échange}} + E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{anisotropie}} + E_{\text{démagnétisant}} \quad (4)$$

L'énergie magnétique est donc gouvernée essentiellement par les interactions de type Zeeman, les interactions d'échanges, les interactions dipolaires (effet de champ démagnétisant), ainsi que l'anisotropie magnétique caractéristique du matériau ordonné (anisotropie de volume et de surface).

5-1- Interaction d'échange

Les interactions d'échange ferromagnétiques s'exercent dans les matériaux présentant des atomes dotés d'un moment magnétique permanent. Lorsque les distances entre atomes magnétiques sont suffisamment petites (de l'ordre de l'Angström), donc au sein de la matière condensée, les orbitales électroniques interagissent, donnant lieu à l'état magnétiquement ordonné. Ces moments magnétiques peuvent être soit alignés parallèlement ou antiparallèlement pour donner respectivement le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Ces types d'interactions interviennent sur une distance équivalente à la distance interatomique et peuvent être assimilés à une force entre les moments M , exprimés par l'équation (5) :

$$E_{\text{échange}} = -2J_{ij} \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j \quad (5)$$

Avec :

J_{ij} : intégrale d'échange entre les moments magnétiques des deux sites atomiques i et j , qui diminuent en fonction de la distance.

5-2- Interaction dipolaire (énergie de champ démagnétisant)

Les moments magnétiques sont assimilés à des dipôles magnétiques qui interagissent à longue portée avec tous les moments magnétiques des matériaux. Ces dipôles magnétiques créent un champ démagnétisant opposé à l'aimantation spontanée afin de minimiser l'énergie magnétostatique décrite par l'équation (6). Une conséquence de l'existence des interactions dipolaires est la formation de domaines magnétiques dans les matériaux macroscopiques, appelés domaines de Weiss et qui sont limités par des parois de Bloch.

$$E_{Magnétostatique} = 2\pi M_s^2 V^2 \quad (6)$$

Avec :

M_s : l'aimantation spontanée.

V : le volume de la particule.

Le champ démagnétisant tend à refermer les lignes de flux magnétique à l'intérieur de la matière aimantée pour éviter la formation de dipôles. Dans le cas d'une nanoparticule sphérique, l'énergie du champ démagnétisant n'aura aucune influence sur l'orientation du moment de la particule. En revanche, si l'on considère une nanoparticule facettée, la particule est anisotrope et la minimisation de l'énergie du champ démagnétisant jouera un rôle dans la direction du moment magnétique. Cet effet anisotropique est appelé anisotropie de forme et joue un rôle dans les propriétés magnétiques des nanocristaux. Il est donc important de contrôler la structure cristalline des nanomatériaux.

Il résulte de la compétition entre les interactions dipolaires et les interactions d'échanges, une longueur caractéristique appelée « longueur d'échange » et qui est définie par l'équation (7). Au-delà de cette longueur caractéristique, les interactions dipolaires l'emportent sur les interactions d'échange, ce qui favorise la formation de domaines magnétiques.

$$L_{échange} = \sqrt{\frac{A}{4\pi M_s^2}} \quad (7)$$

Où :

A : la constante d'échange.

$$\text{La largeur de la paroi de domaine est donnée par : } \delta = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (8)$$

K est la constante d'anisotropie magnétique qui sera définie par la suite.

En considérant une particule sphérique, il existe alors un diamètre critique et une énergie favorable pour laquelle la particule sera monodomaine [82] (D_C). Le monodomaine apparaît à des diamètres en dessous du diamètre critique, décrit par l'équation (9).

$$D_C = 36 \sqrt{\frac{AK}{2\pi M_s^2}} = \frac{18 L_{échange}^2}{\delta} \quad (9)$$

La Figure I- 6(A) décrit la variation du champ coercitif en fonction du diamètre des particules. Il existe aussi un diamètre cohérent (D_{coh}) décrit par l'équation (10), au-dessous duquel tous les moments magnétiques, portés par les atomes constituant la particule, pivotent

en même temps. Les diamètres cohérents de quelques nanoparticules selon leurs compositions sont reportés sur la Figure I- 6(B). Ce phénomène est décrit par le modèle de Stoner et Wohlfarth. Le diamètre cohérent est considéré comme le diamètre correspondant à la transition du superparamagnétisme vers le ferromagnétisme. Nous expliquerons le phénomène de superparamagnétisme plus loin dans ce chapitre.

$$D_{Coh} = \sqrt{\frac{24A}{\pi M_s^2}} = 10L_{échange} \quad (10)$$

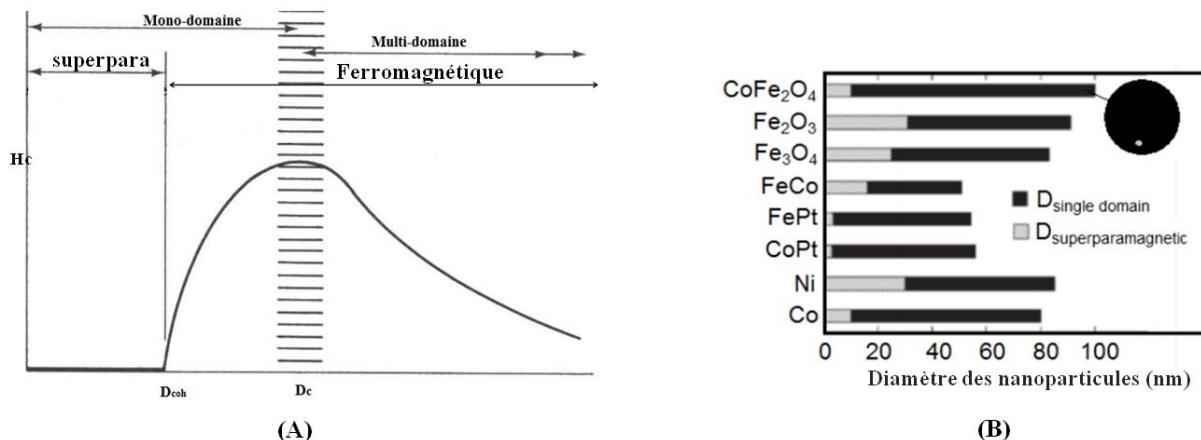


Figure I- 6 : (A) variation du champ coercitif en fonction du diamètre de la particule, (B) le diamètre cohérent maximal pour différent types de nanoparticules [83].

Le Tableau I- 1 résume les valeurs des paramètres magnétiques pour le cobalt et le fer.

Tableau I- 1 : Quelques paramètres caractéristiques pour le cobalt et le fer à température ambiante [84].

	$A (10^{-12} \text{ J/m})$	$\delta (\text{nm})$	$L_{éch} (\text{nm})$	$D_c (\text{nm})$	$D_{coh} (\text{nm})$
Cobalt	10.3	4.5	2.0	34	10
Fer	8.3	12.7	1.5	6	7.5

5-3- Interaction de Zeeman

L'énergie de Zeeman correspond à l'aimantation d'un corps soumis à un champ magnétique extérieur H , qui s'écrit par l'équation (11), elle traduit l'interaction de l'aimantation avec le champ magnétique appliqué :

$$E_{Zeeman} = -M_s VH \cos\alpha \quad (11)$$

Où α est l'angle entre l'aimantation et le champ appliqué.

5-4- Anisotropie magnétique

Afin d'avoir des matériaux ferromagnétiques à température ambiante, il faut augmenter l'énergie magnétique des nanoparticules afin de vaincre l'agitation thermique. Cette énergie magnétique est en fait le produit du volume V de la nanoparticule par une constante K_{eff} caractéristique de la taille de la forme et de la nature du matériau: l'anisotropie magnétique. L'anisotropie dépend de l'orientation de l'aimantation et dépend de plusieurs contributions. Elle traduit le fait que dans ces matériaux magnétiques l'aimantation tend à s'orienter dans de directions privilégiées appelées axes de « facile aimantation », leurs origines peuvent être liées au réseau cristallin et à la forme des particules.

a) Anisotropie magnéto-cristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline est due à l'interaction entre l'aimantation de la particule et le réseau cristallin. Un atome de la structure cristalline ressent le champ électrique créé par la distribution de charges environnantes. L'orientation du moment est donc conditionnée par la symétrie du réseau cristallin. C'est en fait l'énergie nécessaire pour vaincre le couplage spin-orbite qui lie le spin de l'électron et son mouvement orbital. Étant donné que les orbitales sont fortement liées aux axes cristallins, alors les moments de spins sont également liés aux axes cristallins.

Dans le cas des métaux de transition ce sont les électrons 3d qui sont responsables du magnétisme. L'aimantation (les spins) est orientée selon certaines directions cristallographiques privilégiées. Lors de l'application d'un champ aux nanocristaux facettés de cobalt hexagonal, l'axe de facile aimantation s'oriente le long de l'axe c selon la direction [001]. L'application d'un champ de 100 Oe parallèle à l'axe c suffit pour atteindre l'aimantation à saturation, en revanche, il faut un champ plus élevé (2000 Oe) pour atteindre l'aimantation à saturation lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe c [85]. Dans ce cas l'énergie magnéto-cristalline prend la forme suivante:

$$E_{AMC} = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots \quad (12)$$

Avec :

θ : correspond à l'angle entre l'aimantation et l'axe c .

V : volume de la particule

K_1 et K_2 : constantes d'anisotropie, pour le cobalt; $K_1=41.2 \cdot 10^4 \text{ J.m}^{-3}$; $K_2=14.3 \cdot 10^4 \text{ J.m}^{-3}$.

Le second terme peut être considéré comme négligeable devant le premier, cela revient à :

$$E_{AMC} = K_1 V \sin^2 \theta \quad (13)$$

Nous déduisons alors que l'anisotropie est uniaxiale.

Dans le cas du fer qui est cubique, les axes préférentiels sont les arêtes du cube qui sont les directions <100>. Alors que pour le nickel, qui est également cubique, il s'agit des diagonales du cube dans les directions <111>. La Figure I- 7 montre des courbes d'aimantation pour les trois matériaux (Fe, Ni et Co) dans des directions de facile et difficile aimantation. Dans le cas du Co *hc* qui est un pur composé uniaxial on voit que l'effet d'orientation est le plus marqué car il existe un seul axe facile contrairement aux structures cubiques. Pour les nanocristaux de CoPt tétragonaux qui présentent aussi un seul axe de facile aimantation, l'équation (9) est également applicable, et l'uni-axialité est validée. Il est courant d'observer dans le cas des nanocristaux de structure *cfc* un comportement uniaxial du fait des effets de surface [86].

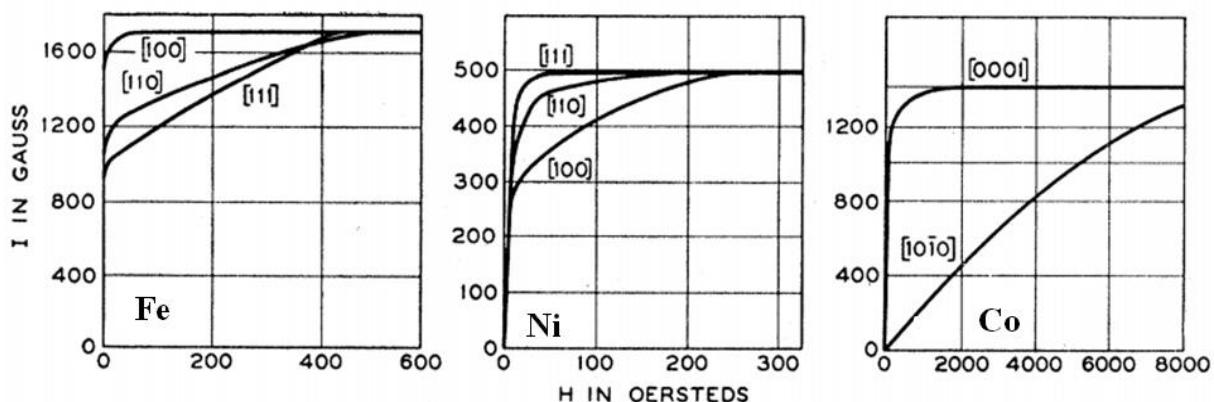


Figure I- 7 : Courbes d'aimantation des nanocristaux de Fe, Ni et Co selon leurs axes de facile et difficile aimantation [87].

b) Anisotropie de forme

Cette anisotropie résulte, dans le cas d'une particule non sphérique, du champ démagnétisant qui lui-même est issu de la discontinuité de sa propre aimantation. Dans le cas de particules allongées comme les nanobâtons ou les nanofils, il est plus facile de l'aimanter le long de son grand axe. Alors que, cette énergie est nulle dans le cas de particules sphériques, sa contribution est comparable ou parfois supérieure à l'anisotropie magnétocrystalline pour les particules aplatis.

c) Anisotropie de surface

Il faut noter que lorsque la taille diminue, le nombre d'atomes en surface peut devenir très important (de l'ordre de 50 % pour une particule sphérique de 1 nm). Le terme d'anisotropie de surface, qui résulte de la différence d'environnement des atomes de surface, peut alors être du même ordre de grandeur que l'anisotropie de volume. Il faut noter que les molécules adsorbées ou chimiquement liées à la surface peuvent alors jouer un rôle important dans les propriétés magnétiques. Récemment une étude a démontré, dans le cas des nanoparticules de petites tailles, que la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules par des agents stabilisants réduisait le degré de désordre des spins de surface, ce qui augmentait alors leur aimantation à saturation [88, 89].

À noter aussi que, dans le cas de particules déposées sur des substrats ou bien confinées dans des matrices, d'autres types d'anisotropie contribuent à l'énergie magnétique totale du système telle que l'anisotropie magnétoélastique issue des contraintes mécaniques subies par la particule [91].

5-5- Cycle d'hystérésis

Le comportement ferromagnétique des matériaux est illustré par les courbes d'aimantation qui représentent l'évolution de leur aimantation (M) en fonction du champ extérieur appliqué (H), appelée également courbe d'hystérésis. Partant d'un matériau non aimanté dans lequel tous les moments magnétiques sont orientés aléatoirement en absence d'un champ extérieur. Alors, l'application d'un champ extérieur qui augmente, induit l'augmentation de l'aimantation M .

La Figure I- 8 représente une courbe d'aimantation typique pour les nanoparticules ferromagnétiques et montre aussi les positions caractéristiques de la courbe. On remarque sur la figure que, à une certaine valeur du champ appliqué, tous les moments magnétiques (les spins) dans le matériau sont alignés ce qui correspond à une aimantation maximum appelée « aimantation à saturation » représentée par M_S sur la courbe. La valeur de l'aimantation à saturation dépend de la température, elle est maximale à 0 K quand les vibrations thermiques sont réduites.

Quand le champ diminue, l'aimantation ne suit pas la courbe initiale appelée courbe de première aimantation (courbe (1) sur la Figure I- 8), du fait des couplages liés aux interactions, les moments magnétiques ont du mal à se retourner. À champ nul le matériau

présente encore une aimantation non nulle appelée « aimantation rémanente » M_R . Il est donc nécessaire d'appliquer un champ plus fort, dans le sens opposé, pour fournir l'énergie suffisante pour vaincre ces couplages entre dipôles magnétiques, donc pour annuler l'aimantation : ce champ est appelé le « champ coercitif, H_C ».

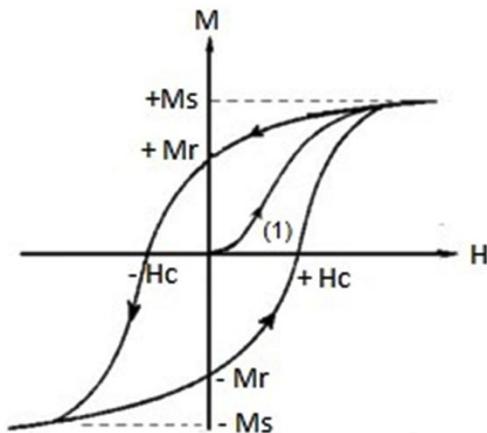


Figure I- 8 : Courbe d'aimantation des matériaux ferromagnétiques.

Les matériaux ferromagnétiques placés dans un champ extérieur sont capables d'être orientés magnétiquement et surtout de conserver cette information, de la stocker même lorsque le champ extérieur est nul. Ce type de matériaux est utilisé pour l'enregistrement magnétique, ils sont caractérisés par une aimantation rémanente M_r et un champ coercitif H_C élevés.

Deux catégories de matériaux ferromagnétiques peuvent être identifiées grâce à leurs valeurs du champ coercitif (H_C) et la forme de leurs cycles d'hystérésis.

a)- Les matériaux durs ont un cycle d'hystérésis très large et caractérisé par un grand champ coercitif. Ces matériaux sont généralement utilisés pour fabriquer des aimants permanents. Ces aimants sont d'autant plus performants que leurs cycles d'hystérésis sont larges et plus carrés (aimantation rémanente élevée). Cela peut être obtenu grâce à une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale très forte.

b)- Les matériaux doux avec un cycle étroit sont caractérisés par un champ coercitif et une aimantation rémanente faibles. Ils sont utilisés pour guider et concentrer le flux magnétique, ainsi que comme amplificateurs de signal.

5-6- Superparamagnétisme

L. Néel [90] a développé en 1949 la théorie du supramagnétisme des grains fins ferromagnétiques sans le nommer ainsi. Le superparamagnétisme est un phénomène magnétique qui intervient dans le cas des plus petites particules d'anisotropie magnétique uniaxiale et sans appliquer un champ. La barrière d'énergie $\Delta E = K_{eff}V$, nécessaire au retournement des spins, peut être facilement franchie grâce à l'agitation thermique (k_bT). Le retournement est thermiquement actif, le temps de retournement entre les deux directions de facile aimantation est donné par la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{k_B T}\right] \quad (14)$$

Où :

τ_0 représente le temps de retournement pour une barrière nulle. À noter que sa variation avec la température est expérimentalement négligée devant le terme exponentiel et que sa valeur varie typiquement entre 10^{-9} et 10^{-11} s.

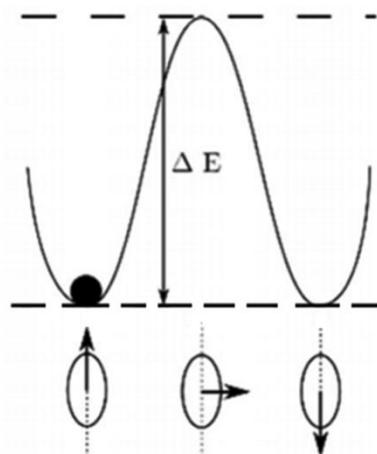


Figure I- 9 : Schéma de l'énergie magnétique de la particule, sans champ magnétique appliqué, en fonction de la direction d'aimantation.

Considérant τ_{mes} comme étant le temps de mesure expérimentale de l'aimantation, deux régimes peuvent être distingués :

- Une aimantation rémanente est nulle lorsque car le temps de mesure, t_{mes} est très grand par rapport au temps de retournement τ ($\tau_{mes} \gg \tau$), c'est ce qui est appelé le

superparamagnétisme. Ce cas est typiquement celui des mesures faites par SQUID ou VSM.

- Un état « bloqué » avec une rémanence non nulle est possible lorsque le temps de mesure t_{mes} est très petit par rapport au temps de retournement τ ($\tau_{mes} \ll \tau$). C'est par exemple le cas des mesures par spectroscopie Mössbauer.

Nous constatons que la transition (progressive) entre ces deux régimes se fait pour $\tau \approx \tau_{mes}$. D'après l'équation (15), τ dépend fortement de T , pour cela une température de transition est définie pour une taille donnée et appelée température de blocage T_B , elle est déterminée par la relation suivante :

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln \left[\frac{\tau_{mes}}{\tau_0} \right]} \quad (15)$$

En réalité, la transition entre les deux régimes (superparamagnétique-ferromagnétique) intervient progressivement en variant la température. Cette transition est exploitée pour caractériser plus précisément l'anisotropie des nanoparticules (courbe ZFC-FC).

Cependant pour une collection de nanoparticules sans interaction mais avec une certaine polydispersité de taille, il devient alors délicat de raisonner en température de blocage. Il convient d'exprimer l'équation (15) précédente avec le terme de diamètre critique pour une température donnée. Au-dessous de ce diamètre les particules sont superparamagnétiques et au-dessus elles sont bloquées (ferromagnétiques). Pour l'énergie d'anisotropie donnée par l'équation (16), ce diamètre est donné par l'équation (17) :

$$\Delta E = KV = \frac{1}{6} K \pi D^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

$$D_{S \rightarrow F} = \sqrt[3]{\frac{6k_B T}{\pi K} \ln \left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0} \right)} \quad (17)$$

Dans le cas où on considère un temps de mesure égal à 100s et τ_0 égal à 10^{-9} s [91] :

$$KV = k_B T \quad (18)$$

Grâce au calcul, le diamètre de transition pour les nanoparticules du cobalt *hc* et *cfc* est estimé à 8 nm et de 10,9 nm, respectivement.

Le comportement ferromagnétique des matériaux peut également être illustré par la variation de l'aimantation en fonction de la température, appelé courbe Zero Field Cooled- et Field Cooled (ZFC-FC) caractéristique des études des nanomatériaux magnétiques

Expérimentalement, la valeur de la température de blocage (T_B) correspond au maximum de la courbe ZFC. Le point où la courbe ZFC et FC se rejoignent correspond à la température d'irréversibilité. Pour une assemblée de particules monodisperses $T_{irr} = T_b$, mais dans le cas d'une distribution de taille ou d'anisotropie magnétique $T_{irr} > T_b$.

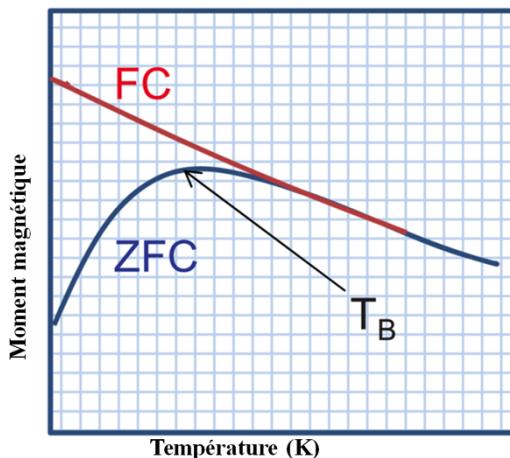


Figure I- 10 : Courbe d'aimantation ZFC-FC.

Les mesures ZFC (Zero Field Cooled) s'effectuent tout d'abord par le refroidissement de la température ambiante vers les basses températures (2 à 10 K) d'un échantillon en l'absence d'un champ extérieur appliqué (champ nul). Le désordre est alors gelé, les macromoments correspondant à chaque nanoparticule étant orientés de façon aléatoire l'aimantation résultante de l'échantillon est nulle. L'aimantation de l'échantillon est alors mesurée lors de la remontée en température (de 2 à 300K). Dans le cas d'un échantillon qui ne présente pas de distribution d'énergie d'anisotropie, la valeur de l'aimantation reste nulle jusqu'à ce que l'énergie thermique soit suffisante pour débloquer les moments, qui peuvent alors s'aligner sur le champ. Une transition abrupte est alors observée pour $k_b T_B = K_{eff} V$ qui traduit la transition entre le domaine ferromagnétique et le domaine suparparamagnétique. Lorsque la température continue d'augmenter, $k_b T_B \gg K_{eff} V$ et l'aimantation diminue de façon monotone du fait de l'agitation thermique. Dans le cas des nanoparticules avec une distribution de taille et/ou magnétique, le pic de la ZFC s'élargit, les particules de plus faible anisotropie se débloquant les premières. Dans ces conditions T_{irr} est supérieure à T_b .

Le procédé précédent est répété dans les mesures de la FC, mais l'échantillon est refroidi en présence d'un champ extérieur (≈ 50 Oe). Au fur et à mesure où l'énergie thermique diminue, les moments s'orientent de plus en plus avec le champ appliqué. Les

fluctuations thermiques sont plus faibles et l'aimantation globale augmente continûment jusqu'à atteindre un plateau. Le domaine où la FC diffère de la ZFC correspond au domaine ferromagnétique. Le maximum de la ZFC correspond à la température de blocage (T_B).

La valeur de T_B peut également être estimée en utilisant l'équation (19) qui découle de l'équation (18), dans le cas où les valeurs de l'anisotropie magnétique et la taille des nanoparticules sont connues et où la mesure s'effectue sur un temps long par rapport au temps de retournement (cas des mesures VSM ou SQUID). Nous pouvons voir que les températures de blocage augmentent rapidement avec la taille et l'anisotropie des particules. La mesure de T_b permet ainsi d'obtenir une valeur de la constante d'anisotropie effective du matériau: K_{eff} .

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} = \frac{\pi Kr^3}{18.75k_B} \quad (19)$$

6- Particules magnétiques

L'intérêt des nanomatériaux magnétiques réside dans leur potentiel à être utilisés dans différents domaines d'application, tel que l'enregistrement magnétique à haute densité. La capacité de stockage pourrait être multipliée par 1000 en utilisant les nanomatériaux magnétiques. C'est pour cela que l'amélioration des propriétés des nanomatériaux et le développement des méthodes de fabrication des nanomatériaux ne cessent d'augmenter. Les informations données ci-dessus montrent que si l'on veut des matériaux ferromagnétiques à température ambiante, il faudra soit avoir des particules de grande taille (si K_{eff} est faible), soit avoir des nanoparticules de petite taille mais avec une anisotropie élevée, ce qui est recherché dans le cas du stockage de données haute densité.

Nous avons rapporté quelques méthodes de synthèse de nanomatériaux au début de ce chapitre. De nombreuses recherches ont porté un grand intérêt à l'élaboration des nouveaux nanomatériaux ayant des propriétés physiques toujours plus performantes et cela en variant et contrôlant les tailles, les formes et les compositions.

Il existe plusieurs types de nanomatériaux magnétiques. Dans le cas des oxydes de fer, de nombreux travaux ont été menés pour synthétiser des nanoparticules avec différentes tailles et différentes formes. Ce type de nanoparticules, rappelons-le, peut être synthétisé sans précautions particulières puisqu'ils sont stables à l'air.

Les premières nanoparticules de maghémite (Fe_2O_3) obtenues au laboratoire MONARIS, ont été réalisées par A. T. Ngo [92] en modifiant légèrement la synthèse rapportée au préalable par Park et coll. [93]. Les résultats montrent des nanoparticules de 11

nm de diamètre présentant une température de blocage de 93 K avec un champ coercitif de 300 Oe à 3 K pour des nanoparticules isolées.

Le groupe de Hyeon [94] a décrit la synthèse de nanoparticules de Fe_2O_3 monodisperses de 4 à 15 nm de diamètre après décomposition thermique du sel métallique $\text{Fe}(\text{CO})_5$ à 403K pendant 12 h à reflux dans le dioctyléther et en présence d'acide oléique comme agent stabilisant. Ils ont montré que la température de blocage augmente lorsque le diamètre des nanoparticules augmente, il passe d'environ de 10 K pour les particules de 4 nm à 275 K pour les particules de 15 nm.

Plusieurs groupes ont utilisé le même précurseur pour élaborer des nanoparticules d'oxyde de fer ou de fer en réadaptant les méthodes de synthèse [95, 96]. Majetich et al [97] ont également utilisé ce même précurseur ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) avec la même méthode de synthèse en ajoutant l'oléylamine comme agent passivant en plus de l'acide oléique, pour obtenir des nanoparticules sphériques de fer recouvertes d'oxyde de fer de 9 nm de diamètre.

Des nanocristaux de fer de structure *cfc* et de diamètre de 7 nm ont également été élaborés en utilisant le précurseur organométallique $\text{Fe}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]$. Ces nanocristaux présentent une aimantation à saturation proche de celle du matériau massif ($212 \text{ A.m}^2.\text{Kg}^{-1}$ pour les NPs contre $223 \text{ A.m}^2.\text{Kg}^{-1}$ pour le massif) avec une température de blocage de 50 K [98].

Guardia et coll. [99] ont comparé les propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), de différents diamètres (6, 10 et 17 nm) et stabilisées par de l'acide oléique. Les résultats montrent que l'aimantation à saturation de chaque taille atteint de façon inattendue la valeur du matériau massif ($M_s_{6\text{nm}}=79 \text{ emu.g}^{-1}$, $M_s_{10\text{nm}}=81 \text{ emu.g}^{-1}$, et $M_s_{17\text{nm}}=84 \text{ emu.g}^{-1}$). Ils ont également étudié les propriétés magnétiques en fonction des différentes tailles et formes des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_2O_3 et de Fe_3O_4) stabilisées avec l'acide décanoïque. Cependant, Nagesha et coll. [89] n'ont pas observé ce phénomène dans le cas des nanoparticules de Fe_3O_4 de 10 nm de diamètre, stabilisées par la dopamine ou l'acide oléique. Selon l'agent stabilisant utilisé, l'aimantation à saturation et la température de blocage varie, respectivement, de 38 emu.g^{-1} et 30 K (dans le cas des particules stabilisées avec l'acide oléique) à 60 emu.g^{-1} et 50 K (dans le cas la dopamine). Les auteurs ont observé une amélioration significative des propriétés magnétiques des nanoparticules stabilisées par la dopamine, mais contrairement à l'étude précédente, l'aimantation à saturation, M_s mesurée sur les nanoparticules de 10 nm de diamètre et stabilisées par l'acide oléique est loin de la valeur

de celle du matériau massif. On voit donc l'importance des effets de surface sur les propriétés magnétiques des nano-aimants.

Il existe d'autres types de nanoparticules d'oxyde magnétiques synthétisées à partir de différents précurseurs métalliques, telles que les nanoparticules sphériques de nickel [100], MnFe₂O₄ et CoFe₂O₄ [101] [102], mais aussi des nanoparticules de forme anisotrope, comme des nanocubes de ferrite [103] [104], des nanofils NiFe [105], des nanobâtons de Ni [106] ou des tetrapodes de magnétite [102].

Parmi les divers matériaux utilisés dans les applications qui exploitent les propriétés magnétiques, le cobalt est un matériau très intéressant en raison de la possibilité de moduler ses propriétés magnétiques en contrôlant sa cristallinité par les conditions de synthèse. En effet, le cobalt massif présente deux phases cristallines stables associées à des propriétés magnétiques dure ou douce: Le cobalt de structure *hc* stable à des températures inférieures à 425 °C, magnétiquement dur et le cobalt de structure *cfc* stable à des températures plus élevées et magnétiquement mou. Ainsi, contrairement au fer et au nickel, le cobalt présente une structure *hc* qui se traduit par une anisotropie magnétique élevée qui devrait favoriser la croissance anisotrope du Co. Cependant, dans le cas de la synthèse, physique ou chimique, de cristaux nanométriques sphériques de cobalt, la structure *cfc* est obtenue le plus fréquemment à température ambiante. La structure *hc* est pourtant une phase stable à température ambiante et aux hautes températures, jusqu'à 425 °C [109]. Le cobalt obtenu par la synthèse colloïdale est souvent de forme *cfc* mais aussi parfois *ε*. Ces particules sont ensuite recuites pour obtenir la phase *hc*. La phase *ε* du cobalt est une phase métastable qui est une structure caractéristique de la phase élémentaire du manganèse (Mn). C'est dans ce contexte que nous avons rapporté quelques travaux effectués sur les nanoparticules de cobalt avec des morphologies différentes.

6-1- Nanoparticules de cobalt isotrope (sphériques)

En général, la phase *cfc* du cobalt est la phase la plus souvent obtenue quelle que soit la méthode de synthèse, notamment par chimie douce. Il en va de manière différente dans des conditions plus dures. Par ailleurs, des nanoparticules de cobalt dans la phase *ε* ont été obtenues par décomposition thermique d'un précurseur organométallique [Co₂(CO)₈] à 200°C, en présence d'acide oléique et de triphenylphosphine comme agents stabilisants. Après un recuit à 500 °C pendant 3h, les nanoparticules transitent vers une structure *cfc* [107].

Des nanocristaux de cobalt (entre 10 nm et 13 nm) ont été formés par injection à chaud d'acétate de cobalt dans une solution basique d'un polyol en présence soit d'oléate de sodium ou d'acétate de sodium présentant, là encore, différentes structures cristallines variées, *cfc*, *hc* et ε [108]. Les conditions de synthèse influent donc sur la structure cristalline et donc sur les propriétés magnétiques du nanocristal de cobalt. La coercivité des produits varie de 338 à 550 Oe selon la structure cristalline des nanocristaux de cobalt.

Murray et son groupe [109] [49] [110] ont publié, et breveté avec IBM, un certain nombre de synthèses de nanoparticules de cobalt de différentes tailles en utilisant différents agents stabilisants, tels que les acides carboxyliques, la trialkylphosphine et les amines. Les nanoparticules obtenues par les différents procédés sont soit : de structure ε améliorée en structure *hc* après un recuit, ou bien de structure *hc* polycristalline avec des défauts d'empilement de type *cfc*. La polycristallinité ou le recuit (qui impliquent l'oxydation et la perte de la monodispersité et l'organisation des particules) empêche d'avoir des matériaux ferromagnétiques à température ambiante. De plus, dans les travaux du groupe du Professeur B. Chaudret [111], la synthèse des nanoparticules de cobalt *hc* a également été obtenue par décomposition d'un précurseur organométallique de $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{13})$ dans l'anisole et en présence d'acide oléique à 150 °C. Par ailleurs, ces travaux de recherches ont permis de confirmer l'existence d'un comportement superparamagnétique de ces nanoparticules d'un diamètre de 2 nm et 3 nm. En effet, pour les nanoparticules respectivement de 2 nm et de 3 nm, la température de blocage est de 12 K et 28 K, tandis que l'anisotropie effective est de $5.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ et $11.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$.

Le même groupe [41] a également étudié la stabilité des nanoparticules de cobalt par des polymères. La décomposition du complexe $[\text{Co}(\eta_3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta_4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ en présence du polyphenoxyde (PPO) dans l'anisole permet d'obtenir des nanoparticules de diamètre de 4.2 nm, alors qu'en présence du polyvinylpyrrolidone (PVP) dans le THF les nanoparticules obtenues sont plus petites avec un diamètre de 1,4 nm. L'étude structurale révèle une structure *hc* pour les plus grosses nanoparticules et une structure polytétraédrique pour les plus petites. Ainsi, si les méthodes de chimie douce ne permettent pas de contrôler précisément la structure cristalline des nanocristaux de cobalt, les synthèses à haute température semblent permettre d'accéder à des nanocristaux présentant une plus grande variété de structure cristalline, même si aucune ne permet d'obtenir de façon unique des nanocristaux de type *hc*.

6-2- Nanoparticules de cobalt anisotrope

Dans le vide, la forme d'équilibre d'un cristal donné peut être déterminée par le théorème de Wulff, qui minimise l'énergie de surface du cristal. Le polyèdre est ainsi obtenu par des facettes dont la surface est donnée par la construction de Wulff qui repose sur la relation :

$$\frac{\gamma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = Cste \quad (20)$$

Avec :

(hkl) : les indices de Miller.

γ_{hkl} : la tension de surface.

S_{hkl} : la surface considérée

h_{hkl} : la distance entre la face d'indice (h,k,l) et le centre du cristal.

Dans le cas du cobalt, la comparaison de l'énergie des différents plans hc montre que les plans {001} ont la plus faible énergie de surface [112], à savoir les plans de base des bâtons et des tiges. Ce constat souligne le rôle des agents stabilisants, bien connus et utilisés lors de la synthèse, tels que les acides carboxyliques, les amines ou les oxydes de phosphine, etc. En effet, les agents stabilisants agissent en modifiant l'énergie de surface ou en entravant les différentes facettes qui déstabilisent la morphologie et favorisent la croissance le long de l'axe c de la structure hexagonale compacte.

Une hydrogénéation du complexe de Co ($\eta_4\text{-C}_8\text{H}_{12}$) ($\eta_3\text{-C}_8\text{H}_{13}$) en présence d'un mélange d'acide carboxylique à longue chaîne et une amine (oléylamine) conduit à la formation de nanobâtons et de nanofils de cobalt avec un bon contrôle de la morphologie [53].

Un simple ajustement des propriétés de coordination des agents stabilisants, en remplaçant l'acide carboxylique par de la rhodamine B (RhB) et d'hexadécyamine (HDA) permet d'obtenir des nanodisques de Co de 12 nm de diamètre et 21 nm d'épaisseur, avec d'excellentes performances magnétiques. Ces nanodisques sont formés de monodomains avec une anisotropie élevée et une aimantation parallèle à l'axe de croissance (l'axe c), qui atteint celle du cobalt massif [113].

Des nanodisques de 4 nm d'épaisseur et de 30 nm de diamètre, ont également été obtenus par Alivisatos et coll. [52] par injection à chaud du complexe Co_2CO_8 dans une solution en ébullition contenant l'acide oléique et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Les nanodisques se transforment à partir de nanoparticules sphériques. Afin de favoriser la formation des nanodisques, il est préférable de remplacer l'acide oléique par une amine à

longue chaîne carbonée. Dans ce cas, l'épaisseur des nanodisques obtenus peut être modulée par le temps de réaction. La coordination des fonctions amines sur les plans {001} favorise la croissance orientée selon l'axe *c* et donc la cristallisation *hc* des nanodisques. Cependant ces nanodisques sont antiferromagnétiques, car ils ne présentent aucune hystérèse à la température ambiante. La réduction du sel précurseur $\text{Co}(\text{acac})_3$ par le 1,2-hexadécanediol en présence de l'oléylamine et de l'acide oléique permet d'obtenir des nanoparticules sous forme de grains de riz de 30 nm avec un rapport d'aspect de 1,8.

D'autres morphologies, telles que les nanofleurs, les nanoaiguilles, le nanoprisme et les nanofils, peuvent être obtenues dans le mélange d'oléylamine et d'acide oléique selon le rapport des concentrations en composants, de la quantité totale du mélange d'agents stabilisants et du temps de réaction. Les nanoparticules fabriquées ont montré des propriétés ferromagnétiques à température ambiante avec des valeurs de l'aimantation rémanente réduite M_r/M_s de 0,23 à 0,3 et des champs coercitifs variant de 453 Oe à 504 Oe [114].

Malgré la grande maîtrise acquise ces dernières décennies sur les procédés de fabrication des nanoparticules de cobalt, il reste néanmoins important d'arriver à un bon contrôle de la forme et de la nanocristallinité et donc des propriétés magnétiques, qui sont indispensables dans les différents domaines d'applications visés par ces matériaux.

7- Nanoalliages magnétiques

Dans les années 40 à 50, les alliages comme AlNiCo ont connu un énorme développement en raison de leurs nombreuses applications dans les technologies d'aimant permanent. Plus tard, dans les années 60 à 70, l'émergence des alliages de type CoPt et FePt a commencé à prendre de l'importance suite aux énormes progrès dans les techniques d'élaboration et du fait de leur anisotropie magnétique élevée.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement dans nos travaux à l'alliage de CoPt. Nous avons vu au début du chapitre I, qu'il existe deux structures cristallines (*cfc* et *hc*) du cobalt massif pur. Alors que pour le platine pur, il existe une seule structure cristalline (*cfc*) avec les paramètres de maille suivants: $a = b = c = 3,92 \text{ \AA}$ et une distance entre premiers voisins de $2,78 \text{ \AA}$. Pour ce qui est de l'alliage CoPt, nous pouvons distinguer trois phases cristallines, selon le diagramme de phase représenté sur la Figure I- 11.

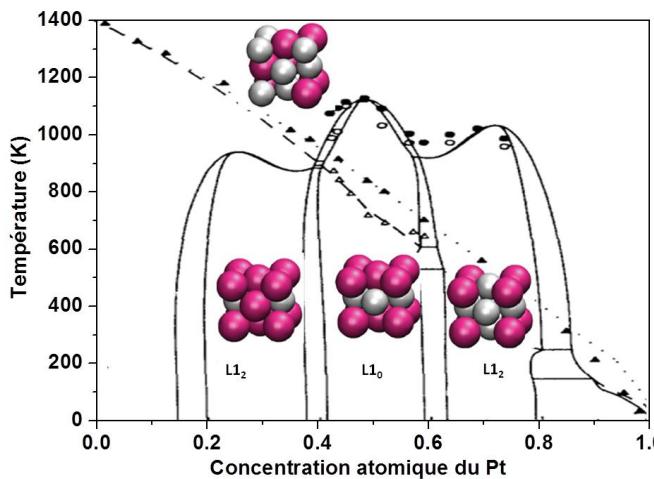


Figure I- 11 : Le diagramme de phase du CoPt massif: le diagramme de phase calculé est représenté par les courbes en trait plein et les résultats expérimentaux par les cercles pleins et ouverts. Les températures de Curie calculées sont représentées par les lignes discontinues. Les résultats expérimentaux correspondants sont représentés par des triangles [115].

La phase *A1* : chimiquement désordonnée, qui est cubique à face centrée (*cfc*) avec des paramètres de maille pour le massif de: $a = b = c = 3,752 \text{ \AA}$. Cette phase correspond à une substitution aléatoire d'atomes de Co dans la maille *cfc* du platine.

La phase *L1₂* : chimiquement ordonnée, également en *cfc*. Cette phase correspond à une substitution des atomes de milieu de faces de la maille *cfc* du platine par des atomes de Co (Co_3Pt) ou inversement (CoPt_3). Ces positions spécifiques des atomes conduisent à une alternance de plans mixtes *AB* et de plans *A* ou *B* suivant l'espèce en excès le long de la direction $\langle 001 \rangle$. Cette phase est généralement obtenue avec les alliages de Co_3Pt ou CoPt_3 ((75% Co/25% Pt ou 25% Co/75% Pt)).

La phase *L1₀* : chimiquement ordonnée, qui est tétragonale (ou quadratique) avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 3,793 \text{ \AA}$ et $c = 3,675 \text{ \AA}$. Dans cette phase, seuls 4 atomes de milieu de faces sont substitués ce qui conduit à une parfaite alternance des plans de cobalt et de platine le long de la direction $\langle 001 \rangle$ (suivant l'axe *c*).

Cette phase obtenue avec un alliage équatomique de CoPt (50% Co/50% Pt) a un intérêt magnétique prometteur, du fait de sa forte anisotropie magnétique engendrée par sa structure cristalline ordonnée (de l'ordre de $5.10^7 \text{ erg.cm}^{-3}$). Selon le diagramme, la phase désordonnée *A1* est obtenue à haute température, alors que les phases ordonnées sont obtenues plutôt à basse température, donc la phase *L1₀* est la phase stable à température ambiante Cependant, à l'échelle nanométrique, la phase *L1₀* est malheureusement très difficile à obtenir, voire impossible, même avec la diversification des techniques de synthèse, c'est la phase désordonnée (*A1*) qui est obtenue régulièrement. Toutefois, il a été démontré

que la phase $L1_0$ peut être obtenue après un traitement thermique des nanoparticules de la phase $A1$ [116]. L'anisotropie magnétique de l'alliage de CoPt dans sa phase ordonnée $L1_0$ est 20 fois supérieure à celle du cobalt pur sous forme hexagonale compacte. En effet, dans le cas des alliages il apparaît un autre type d'anisotropie liée à la direction des liaisons entre les différents constituants de l'alliage. Dans cette structure ordonnée $L1_0$, les plans étant alternés le long de la direction [001], engendrent une augmentation d'anisotropie et le réseau cristallin subit une distorsion due à la différence de rayons entre les atomes de cobalt et de platine. De plus, l'hybridation des orbitales atomiques du Pt avec celles du Co induit une polarisation en spin du platine et, donc un fort couplage spin-orbite qui vient s'ajouter à l'anisotropie précédente. Dans ce cas, les nanoparticules d'alliage de CoPt présentent, dans la phase $L1_0$, une grande anisotropie magnétocrystalline avec une coercivité et une rémanence élevée. En conséquence, la préparation de cet alliage dans la phase magnétique dure $L1_0$ est un défi qui est largement étudié mais reste à être relevé.

Les nanoalliages de CoPt préparés par diverses techniques, telles que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM), l'évaporation par faisceau d'électrons, pulvérisation cathodique, etc., ont fait l'objet de nombreuses études [117] [118-121]. Ces techniques physiques présentent des inconvénients, comme nous l'avons mentionné précédemment. En effet, les instruments nécessaires sont dans la plupart des cas très coûteux, de plus, le contrôle de la taille, de la composition de l'alliage et l'optimisation du procédé de fabrication sont très difficiles. Par conséquent, d'autres synthèses de CoPt en phase liquide ont été rapportées [122] [123] [124]. Par exemple, Sun et coll. [68] ont mis au point un procédé en phase liquide pour synthétiser des nanoparticules d'alliages magnétiques de CoPt monodisperses. Le groupe de C. Petit [125] a développé la première synthèse de nanoalliages de CoPt par la méthode de transfert de phase liquide-liquide. Cette méthode a permis d'élaborer des nanocristaux de 2 nm à 4 nm de diamètre avec un bon contrôle de la composition [125]. Après un traitement thermique, des propriétés ferromagnétiques à la température ambiante ont été obtenues toutefois le recuit a provoqué la coalescence des nanocristaux conduisant à des nanocristaux de 16 nm de taille moyenne avec une coercitivité de 4 kOe. Il a également synthétisé des nanocristaux de CoPt par la méthode polyol, avec un bon contrôle de la taille et de la composition. Ces méthodes chimiques d'élaboration ouvrent de nouvelles voies aux chercheurs. Le traitement thermique (recuit) de la phase désordonnée ($A1$), obtenue par ces synthèses, est nécessaire pour atteindre la phase ordonnée et ce recuit induit la coalescence des nanoparticules, mais ils ont pu montrer que le contrôle de la nanocristallinité permettait d'abaisser considérablement la

température de transition, ce qui induit de nouvelles perspectives pour ces synthèses [126]. Par ailleurs, M. Mandal et coll. [127] ont constaté que l'utilisation de l'oléate de sodium comme agent passivant empêchait l'agglomération des nanoparticules à une température de recuit relativement élevée. Dans notre travail, nous avons essayé dans le chapitre V d'utiliser cette coalescence pour concevoir des nanoalliages de CoPt anisotrope et donc présentant une anisotropie nettement plus élevée.

Références

- [1] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, D.C. Meyer, Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre, *Nature*, 444 (2006) 286-286.
- [2] R.P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom, *Caltech Engineering and Science*, 23 (1960) pp. 22-36. .
- [3] IBM, IBM research demonstrates path for extending current chip-making technique, (20 février 2006).
- [4] S.J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva, Metal nanoparticle production by pulsed laser nanostructuring of thin metal films, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8080-8085.
- [5] C. D'Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournès, J.J. Grob, D. Muller, J.L. Guille, M. Richard-Plouet, C. Cerruti, F. Haas, Elongated Co nanoparticles induced by swift heavy ion irradiations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216 (2004) 372-378.
- [6] J. Carvell, E. Ayieta, M. Johnson, R. Cheng, Characterization of iron nanoparticles synthesized by high pressure sputtering, *Materials Letters*, 63 (2009) 715-717.
- [7] P. Shah, A. Gavrin, Synthesis of nanoparticles using high-pressure sputtering for magnetic domain imaging, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301 (2006) 118-123.
- [8] G.M. Veith, A.R. Lupini, S. Rashkeev, S.J. Pennycook, D.R. Mullins, V. Schwartz, C.A. Bridges, N.J. Dudney, Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica, *Journal of Catalysis*, 262 (2009) 92-101.
- [9] M. Ghoranneviss, F. Yaghobian, M. Farbod, M. Eshghabadi, Effects of different substrate materials on synthesis of Cu nanoparticles, *Current Applied Physics*, 9 (2009) S124-S127.
- [10] K. Sedláčková, C. Zs, T. Ujvári, I. Bertóti, R. Grasin, J.K. Gy, G. Radnóczki, The effect of the carbon matrix on the mechanical properties of nanocomposite films containing nickel nanoparticles, *Nanotechnology*, 18 (2007) 445604.
- [11] D. Alloyeau, C. Mottet, C. Ricolleau, *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] X. Nie, J.C. Jiang, E.I. Meletis, L.D. Tung, L. Spinu, Synthesis, structure, and magnetic properties of ϵ -Co nanocrystalline thin films and annealing effects, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 4750-4755.
- [13] M.P. Pileni, Reverse micelles as microreactors, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 6961-6973.
- [14] C. Petit, M.P. Pileni, Synthesis of cadmium sulfide *in situ* in reverse micelles and in hydrocarbon gels, *The Journal of Physical Chemistry*, 92 (1988) 2282-2286.

- [15] L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon, M. Pileni, Synthesis of cadmium sulfide in situ in cadmium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate reverse micelle: polydispersity and photochemical reaction, *Langmuir*, 8 (1992) 1049-1053.
- [16] C. Petit, M.P. Pileni, Nanosize cobalt boride particles: Control of the size and properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 166 (1997) 82-90.
- [17] A. Courty, I. Lisiecki, M.P. Pileni, Vibration of self-organized silver nanocrystals, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 8074-8078.
- [18] C. Petit, P. Lixon, M.P. Pileni, In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 12974-12983.
- [19] J.P. Wilcoxon, R.L. Williamson, R. Baughman, Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles, *The Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 9933-9950.
- [20] C. Petit, S. Rusponi, H. Brune, Magnetic properties of cobalt and cobalt–platinum nanocrystals investigated by magneto-optical Kerr effect, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 4251-4260.
- [21] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1994) 801-802.
- [22] J.R. Heath, C.M. Knobler, D.V. Leff, Pressure/Temperature Phase Diagrams and Superlattices of Organically Functionalized Metal Nanocrystal Monolayers: The Influence of Particle Size, Size Distribution, and Surface Passivant, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 189-197.
- [23] B.A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice, Assembly and self-organization of silver nanocrystal superlattices: ordered “soft spheres”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 8379-8388.
- [24] P. Kanninen, C. Johans, J. Merta, K. Kontturi, Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 318 (2008) 88-95.
- [25] A. Demortiere, P. Launois, N. Goubet, P.A. Albouy, C. Petit, Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional and Three-Dimensional Superlattices, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 14583-14592.
- [26] A. Demortière, C. Petit, First Synthesis by Liquid–Liquid Phase Transfer of Magnetic CoxPt100-x Nanoalloys, *Langmuir*, 23 (2007) 8575-8584.
- [27] M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 (1857) 145-181.
- [28] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society*, 11 (1951) 55-75.

- [29] Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, Y. Yin, Z.-Y. Li, Size-Dependence of Surface Plasmon Resonance and Oxidation for Pd Nanocubes Synthesized via a Seed Etching Process, *Nano Letters*, 5 (2005) 1237-1242.
- [30] J. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. Xia, Single-Crystal Nanowires of Platinum Can Be Synthesized by Controlling the Reaction Rate of a Polyol Process, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 10854-10855.
- [31] T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate, *Nano Letters*, 4 (2004) 2367-2371.
- [32] G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, Ruthenium Nanoparticles: Size, Shape, and Self-Assemblies, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 486-494.
- [33] Y. Soumare, J.Y. Piquemal, T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, A. Falqui, G. Viau, Oriented magnetic nanowires with high coercivity, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 5696-5702.
- [34] R. Kuchi, K.M. Lee, Y. Lee, C.H. Luong, K.D. Lee, B.G. Park, J.R. Jeong, Synthesis of Highly Magnetic FeCo Nanoparticles Through a One Pot Polyol Process Using All Metal Chlorides Precursors with Precise Composition Tunability, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 7 (2015) 734-737.
- [35] M. Zamanpour, S.P. Bennett, L. Majidi, Y.J. Chen, V.G. Harris, Process optimization and properties of magnetically hard cobalt carbide nanoparticles via modified polyol method, *Journal of Alloys and Compounds*, 625 (2015) 138-143.
- [36] R. Choukroun, D. de Caro, B. Chaudret, P. Lecante, E. Snoeck, H₂-induced structural evolution in non-crystalline rhodium nanoparticles, *New Journal of Chemistry*, 25 (2001) 525-527.
- [37] D. de Caro, H. Wally, C. Amies, B. Chaudret, Synthesis and spectroscopic properties of a novel class of copper particles stabilized by triphenylphosphine, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1994) 1891-1892.
- [38] F. Rataboul, C. Nayral, M.-J. Casanove, A. Maisonnat, B. Chaudret, Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles from the organometallic precursor [Zn(C₆H₁₁)₂], *Journal of Organometallic Chemistry*, 643-644 (2002) 307-312.
- [39] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.-J. Casanove, P. Lecante, J.S. Bradley, Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Nanoparticles. Ligand-Dependent Structures, *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 1978-1986.
- [40] K. Soulantica, A. Maisonnat, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Lecante, B. Chaudret, Synthesis and Self-Assembly of Monodisperse Indium Nanoparticles Prepared from the Organometallic Precursor [In(η 5-C₅H₅)], *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 448-451.
- [41] F. Dassenoy, M.-J. Casanove, P. Lecante, M. Verelst, E. Snoeck, A. Mosset, T.O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt

particles stabilized in different polymers—From a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure, *The Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 8137-8145.

[42] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 14571-14574.

[43] T.O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J.-M. Broto, Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 526-529.

[44] T.O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, J.M. Broto, Nanoscale Bimetallic $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ Particles Dispersed in Poly(vinylpyrrolidone): Synthesis from Organometallic Precursors and Characterization, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 695-702.

[45] D. Zitoun, M. Respaud, M.-C. Fromen, M.J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, B. Chaudret, Magnetic Enhancement in Nanoscale CoRh Particles, *Physical Review Letters*, 89 (2002) 037203.

[46] Y.-w. Jun, J.-E. Koo, J. Cheon, One-step synthesis of size tuned zinc selenide quantum dots a temperature controlled molecular precursor approach, *Chemical Communications*, (2000) 1243-1244.

[47] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir, Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition, *Polyhedron*, 27 (2008) 3514-3518.

[48] S. Navaladian, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, T.K. Varadarajan, Thermal decomposition as route for silver nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, 2 (2007) 44-48.

[49] S.H. Sun, C.B. Murray, Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited), *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 4325-4330.

[50] Q. Song, Z.J. Zhang, Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 6164-6168.

[51] V.F. Puntes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt, *Science*, 291 (2001) 2115-2117.

[52] V.F. Puntes, D. Zanchet, C.K. Erdonmez, A.P. Alivisatos, Synthesis of hcp-Co Nanodisks, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 12874-12880.

[53] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods through Organometallic Chemistry, *Angewandte Chemie*, 114 (2002) 4462-4465.

[54] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, Unprecedented crystalline super-lattices of monodisperse cobalt nanorods, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (2003) 5213-5216.

- [55] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods, *Nano Letters*, 1 (2001) 565-568.
- [56] W. Baaziz, B.P. Pichon, Y. Liu, J.-M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, E. Terrier, N. Bergeard, V. Halté, C. Boeglin, F. Choueikani, M. Toumi, T. Mhiri, S. Begin-Colin, Tuning of Synthesis Conditions by Thermal Decomposition toward Core–Shell $\text{CoxFe}_{1-x}\text{O}@\text{CoyFe}_{3-y}\text{O}_4$ and CoFe_2O_4 Nanoparticles with Spherical and Cubic Shapes, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 5063-5073.
- [57] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 4847-4854.
- [58] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt_3 nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 9090-9101.
- [59] G. Frens, CONTROLLED NUCLEATION FOR REGULATION OF PARTICLE-SIZE IN MONODISPERSE GOLD SUSPENSIONS, *Nature-Physical Science*, 241 (1973) 20-22.
- [60] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO_2 prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 357-367.
- [61] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 12663-12676.
- [62] L.M. Falicov, G.A. Somorjai, Correlation between catalytic activity and bonding and coordination number of atoms and molecules on transition metal surfaces: Theory and experimental evidence, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82 (1985) 2207-2211.
- [63] A. De Clercq, O. Margeat, G. Sitja, C.R. Henry, S. Giorgio, Core–shell Pd–Pt nanocubes for the CO oxidation, *Journal of Catalysis*, 336 (2016) 33-40.
- [64] Y. Xia, X. Xia, H.-C. Peng, Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 7947-7966.
- [65] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 60-103.
- [66] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles, *Science*, 272 (1996) 1924-1925.
- [67] Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang, Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 6661-6664.

- [68] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices, *Science*, 287 (2000) 1989-1992.
- [69] R. Jin, Y. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms, *Science*, 294 (2001) 1901-1903.
- [70] A. Walter, C. Billotey, A. Garofalo, C. Ulhaq-Bouillet, C. Lefèvre, J. Taleb, S. Laurent, L. Vander Elst, R.N. Muller, L. Lartigue, F. Gazeau, D. Felder-Flesch, S. Begin-Colin, Mastering the Shape and Composition of Dendronized Iron Oxide Nanoparticles To Tailor Magnetic Resonance Imaging and Hyperthermia, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 5252-5264.
- [71] L.D. Marks, Experimental studies of small particle structures, *Reports on Progress in Physics*, 57 (1994) 603.
- [72] M.R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, M. Cabié, S. Giorgio, C.R. Henry, TEM and HRTEM Evidence for the Role of Ligands in the Formation of Shape-Controlled Platinum Nanoparticles, *Small*, 7 (2011) 235-241.
- [73] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4212-4217.
- [74] C. Salzemann, A. Brioude, M.P. Pileni, Tuning of copper nanocrystals optical properties with their shapes, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 7208-7212.
- [75] J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz, S. Schultz, Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 6755-6759.
- [76] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, NOVEL GOLD CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF CARBON-MONOXIDE AT A TEMPERATURE FAR BELOW 0-DEGREES-C, *Chemistry Letters*, (1987) 405-408.
- [77] B.R. Cuenya, Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3127-3150.
- [78] C.-R. Lin, R.-K. Chiang, J.-S. Wang, T.-W. Sung, Magnetic properties of monodisperse iron oxide nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 08N710.
- [79] P. Decuzzi, M. Ferrari, The adhesive strength of non-spherical particles mediated by specific interactions, *Biomaterials*, 27 (2006) 5307-5314.
- [80] P. Decuzzi, R. Pasqualini, W. Arap, M. Ferrari, Intravascular Delivery of Particulate Systems: Does Geometry Really Matter?, *Pharmaceutical Research*, 26 (2008) 235-243.
- [81] A.G. Kolhatkar, I. Nekrashevich, D. Litvinov, R.C. Willson, T.R. Lee, Cubic Silica-Coated and Amine-Functionalized FeCo Nanoparticles with High Saturation Magnetization, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 1092-1097.
- [82] D.J. Craik, D.A. McIntyre, Critical Size of Magnetic Particles with High Uniaxial Anisotropy, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 302 (1967) 99-112.

- [83] K.M. Krishnan, Biomedical Nanomagnetics: A <emphasis type="boldital">Spin</emphasis> Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy, IEEE Transactions on Magnetics, 46 (2010) 2523-2558.
- [84] R. Skomski, J.M.D. Coey, Permanent Magnetism, Taylor & Francis, 1999.
- [85] J. Legrand, C. Petit, D. Bazin, M.P. Pileni, Collective effect on magnetic properties of 2D superlattices of nanosized cobalt particles, Applied Surface Science, 164 (2000) 186-192.
- [86] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, D. Mailly, Magnetic anisotropy in single clusters, Physical Review B, 69 (2004) 024401.
- [87] C. Kittel, Physical Theory of Ferromagnetic Domains, Reviews of Modern Physics, 21 (1949) 541-583.
- [88] P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A.G. Roca, O. Iglesias, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Labarta, X. Batlle, Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 316 (2007) e756-e759.
- [89] D.K. Nagesha, B.D. Plouffe, M. Phan, L.H. Lewis, S. Sridhar, S.K. Murthy, Functionalization-induced improvement in magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 07B317.
- [90] L. Néel, Oeuvres scientifiques de Louis Néel, Éd. du Centre national de la recherche scientifique, Paris, 1978.
- [91] F. Tournus, A. Tamion, Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (2011) 1118-1127.
- [92] A.T. Ngo, M.P. Pileni, Assemblies of Ferrite Nanocrystals: Partial Orientation of the Easy Magnetic Axes, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 53-58.
- [93] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, Nat Mater, 3 (2004) 891-895.
- [94] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S.C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, Angewandte Chemie International Edition, 44 (2005) 2872-2877.
- [95] D. de Caro, T.O. Ely, A. Mari, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, Synthesis, Characterization, and Magnetic Studies of Nonagglomerated Zerovalent Iron Particles. Unexpected Size Dependence of the Structure, Chemistry of Materials, 8 (1996) 1987-1991.
- [96] K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, Sonochemical Synthesis of Iron Colloids, Journal of the American Chemical Society, 118 (1996) 11960-11961.

- [97] D. Farrell, S.A. Majetich, J.P. Wilcoxon, Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 11022-11030.
- [98] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, NiFe Nanoparticles: A Soft Magnetic Material?, *Small*, 3 (2007) 451-458.
- [99] P. Guardia, A. Labarta, X. Batlle, Tuning the Size, the Shape, and the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 390-396.
- [100] X.M. He, H.G. Shi, Size and shape effects on magnetic properties of Ni nanoparticles, *Particuology*, 10 (2012) 497-502.
- [101] S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G. Li, Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 273-279.
- [102] C. Pereira, A.M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M.P. Fernández-García, A. Guedes, P.B. Tavares, J.-M. Grenèche, J.P. Araújo, C. Freire, Superparamagnetic MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 1496-1504.
- [103] G. Leem, S. Sarangi, S. Zhang, I. Rusakova, A. Brazdeikis, D. Litvinov, T.R. Lee, Surfactant-Controlled Size and Shape Evolution of Magnetic Nanoparticles, *Crystal Growth & Design*, 9 (2009) 32-34.
- [104] G. Gao, X. Liu, R. Shi, K. Zhou, Y. Shi, R. Ma, E. Takayama-Muromachi, G. Qiu, Shape-Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocubes, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 2888-2894.
- [105] C.-G. Wu, H.L. Lin, N.-L. Shau, Magnetic nanowires via template electrodeposition, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10 (2005) 198-202.
- [106] T. Ould-Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J.M. Broto, Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 526-+.
- [107] H.T. Yang, Y.K. Su, C.M. Shen, T.Z. Yang, H.J. Gao, Synthesis and magnetic properties of ε-cobalt nanoparticles, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 155-160.
- [108] C. Osorio-Cantillo, O. Perales-Perez, Synthesis and characterization of metastable nanocrystalline cobalt, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 07A332.
- [109] C.B. Murray, S.H. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A. Betley, C.R. Kagan, Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices, *Ibm Journal of Research and Development*, 45 (2001) 47-56.
- [110] C.B. Murray, Method for producing nanoparticles of transition metals, in, *EUROPEAN PATENT APPLICATION*, 2000.

- [111] F. Dumestre, S. Martinez, D. Zitoun, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Lecante, M. Respaud, A. Serres, R.E. Benfield, C. Amiens, B. Chaudret, Magnetic nanoparticles through organometallic synthesis: evolution of the magnetic properties from isolated nanoparticles to organised nanostructures, *Faraday Discussions*, 125 (2004) 265-278.
- [112] Q. Jiang, H.M. Lu, Size dependent interface energy and its applications, *Surface Science Reports*, 63 (2008) 427-464.
- [113] M. Comesana-Hermo, D. Ciuculescu, Z.-A. Li, S. Stien, M. Spasova, M. Farle, C. Amiens, Stable single domain Co nanodisks: synthesis, structure and magnetism, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 8043-8047.
- [114] S.I. Cha, C.B. Mo, K.T. Kim, S.H. Hong, Ferromagnetic cobalt nanodots, nanorices, nanowires and nanoflowers by polyol process, *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 2148-2153.
- [115] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, C. Leroux, M.C. Cadeville, Magnetic properties and chemical ordering in Co-Pt, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1 (1989) 491.
- [116] A. Demortière, C. Petit, CoPt magnetic nanocrystals in the A1/L10 transformation, *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 084344.
- [117] M. Abes, O. Ersen, C. Meny, G. Schmerber, M. Acosta, J. Arabski, C. Ulhaq-Bouillet, A. Dinia, P. Panissod, V. Pierron-Bohnes, High in-plane anisotropy of epitaxial CoPt(110) alloy films prepared by cosputtering or molecular beam epitaxy on MgO, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 063911.
- [118] D. Alloyeau, C. Langlois, C. Ricolleau, Y. Le Bouar, A. Loiseau, A TEM in situ experiment as a guideline for the synthesis of as-grown ordered CoPt nanoparticles, *Nanotechnology*, 18 (2007).
- [119] L. Castaldi, K. Giannakopoulos, A. Travlos, D. Niarchos, S. Boukari, E. Beaurepaire, CoPt nanoparticles deposited by electron beam evaporation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290 (2005) 544-546.
- [120] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, L. Bardotti, B. Masenelli, F. Tournus, B. Prevel, J. Tuailon-Combès, E. Bernstein, A. Tamion, N. Blanc, D. Tainoff, O. Boisron, G. Guiraud, M. Broyer, M. Pellarin, N. Del Fatti, F. Vallee, E. Cottancin, J. Lerme, J.L. Vialle, C. Bonnet, P. Maioli, A. Crut, C. Clavier, J.L. Rousset, F. Morfin, Functional nanostructures from clusters, *International Journal of Nanotechnology*, 7 (2010) 523-574.
- [121] V. Pierron-Bohnes, I. Florea, O. Ersen, C. Ulhaq-Bouillet, C. Goyhenex, N. Braidy, C. Ricolleau, Y. Le Bouar, D. Alloyeau, Atomic-Scale Faceting in CoPt Nanoparticles Epitaxially Grown on NaCl, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 2201-2208.
- [122] P. Gibot, E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet, D. Fiorani, A.M. Testa, (Co,Fe)Pt nanoparticles by aqueous route; self-assembling, thermal and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290–291, Part 1 (2005) 555-558.
- [123] X. Du, M. Inokuchi, N. Toshima, Preparation and characterization of Co–Pt bimetallic magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 299 (2006) 21-28.

- [124] B.H. An, J.H. Wu, H.L. Liu, S.P. Ko, J.-S. Ju, Y.K. Kim, CoPt nanoparticles by a modified polyol process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314 (2008) 250-253.
- [125] A. Demortiere, R. Losno, C. Petit, J.P. Quisefit, Composition study of CoPt bimetallic nanocrystals of 2 nm, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397 (2010) 1485-1491.
- [126] F. Kameche, A.T. Ngo, C. Salzemann, M. Cordeiro, E. Sutter, C. Petit, Role of the nanocrystallinity on the chemical ordering of $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanocrystals synthesized by wet chemistry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 28162-28170.
- [127] M. Mandal, B. Das, K. Mandal, Synthesis of $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloy nanoparticles of different phase by micellar technique and their properties study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 335 (2009) 40-43.

*Chapitre II : Synthèse et
caractérisation des nanocristaux de
cobalt : contrôle de taille et de forme*

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des nanocristaux de cobalt : contrôle de taille et de forme

1- Synthèse des nanocristaux de cobalt.....	65
1-1- Synthèse du précurseur chloro(triphenylphosphine)cobalt	66
1-2- Tests préliminaires pour la synthèse des nanocristaux.....	66
1-3- Synthèse des nanocristaux de cobalt	69
2- Contrôle de la forme et de la taille des nanocristaux de cobalt	70
2-1- Contrôle de taille des nanoparticules	70
2-2- Caractérisation structurale des nanoparticules sphériques	73
2-3- Auto-assemblage des nanoparticules de cobalt	78
2-4- Contrôle de la forme des nanoparticules	81
2-5- Caractérisation structurale des nanobâtons	83
3- Propriétés magnétiques des nanocristaux sphériques et nanobâtons	88
3-1- Nanocristaux sphériques en phase liquide	89
3-2- Nanocristaux sphériques en phase solide	92
3-3- Nanobâtons en phase liquide.....	94
4- Conclusion	95
Références	96

Historiquement, la synthèse des nanoparticules de cobalt a été réalisée au laboratoire par la voie micellaire inverse [1]. Néanmoins, ce système présente des limites et des inconvénients. En effet, outre la difficulté à contrôler la structure cristalline, une des limitations à leur utilisation pour des applications, notamment magnétiques, est que le contrôle de la taille et de la dispersion est délicat [2] en particulier pour les nanoparticules de diamètre supérieur ou égal à 8 nm. Actuellement il est possible d'atteindre une taille de 7 nm avec une faible dispersion (7 nm avec 13 %) mais de structure *cfc* polycristalline [3]. L'obtention d'une phase magnétique dure basée sur la structure hexagonale compacte mode primitif (*hc*) nécessite dans ce cas l'utilisation de traitements post-synthèse tels que le recuit, ce qui limite drastiquement le rendement de la réaction et la mise en œuvre des nanoparticules au sein des dispositifs applicatifs [4], [5]. Pour ces raisons, il est apparu nécessaire de changer la méthode de synthèse afin de contrôler la taille, la forme mais aussi de contrôler la nanocristallinité. Cela, tout en considérant une distribution de taille étroite pour des grosses particules, dans le but d'obtenir des nanomatériaux présentant une forte anisotropie magnétique.

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre I, il existe plusieurs méthodes de synthèses des nanoparticules de cobalt qui, toutes, présentent des limitations :

- 1- *Contrôle de la taille, de la forme et de la structure cristalline (cfc, ε et hc).* L'obtention d'une population de nanocristaux homogènes en taille, en forme et en cristallinité nécessite une étape post-synthèse de séparation physique soit par centrifugation soit par d'autres techniques comme la chromatographie, l'utilisation de membranes ou le tri magnétique [6]. Par exemple il est observé dans le cas des nanodisques *hc* synthétisés par Puntes et coll. [7], cité dans le chapitre I, conduit à deux populations (sphères et nanodisques *hc*) qui nécessite un tri sélectif afin d'obtenir une population unique de nanodisques *hc* [7].
- 2- *Obtention des structures cfc et/ou ε* (seules ou un mélange des deux), nécessitant un recuit pour obtenir la structure (*hc*), qui présentent une forte anisotropie magnétique et donc des propriétés susceptibles d'être utilisées dans l'enregistrement magnétique à haute densité.

Il s'avère donc nécessaire de développer une synthèse plus facile, plus rapide et moins couteuse pour élaborer des nanocristaux de cobalt de forte anisotropie magnétique de taille, forme et cristallinité contrôlables. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de précurseurs organométalliques. La synthèse par réduction organométallique, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, a été rapportée pour la première fois dans la synthèse des nanoparticules d'or [8]. Cette voie a aussi été adaptée au laboratoire dans le cadre des matériaux nobles tels que l'argent et l'or [9, 10], en considérant comme précurseurs des complexes avec des ligands phosphines et halogènes. L'utilisation de tels précurseurs a permis d'obtenir une grande quantité de nanoparticules d'argent et d'or, de grande taille et de très faible polydispersité. Cette voie organométallique s'avère donc prometteuse.

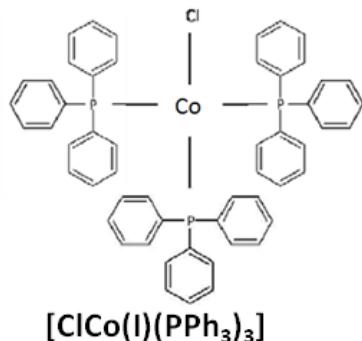
Nous cherchons à développer une synthèse simple, permettant d'obtenir une grande quantité de nanomatériaux de taille contrôlée et de faible polydispersité. Nous désirons aussi une synthèse polyvalente transposable à d'autres types de particules mono- et bi-métalliques. Durant ce travail une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de cobalt a été développée. Nous avons donc décidé de partir d'un sel similaire, à celui utilisé au laboratoire pour l'argent et l'or, simple, facilement disponible et peu cher. Le Chlorotris(triphenylphosphine)cobalt [$\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$] dont l'atome de cobalt est du degré d'oxydation (I) avec des ligands phosphines et un chlore (Cl^-). Ce sel organométallique développé pour la première fois en 1969 par M. Aresta [11], est particulièrement utilisé pour ses propriétés catalytiques [12].

Le résultat que nous avons mis en évidence est remarquable car la synthèse est effectuée en une seule étape et dans une seule phase réactionnelle: c'est donc une synthèse mono-tope. Dans une démarche d'économie de moyens c'est aussi une synthèse contenant uniquement deux composants peu chers et aisément manipulables. Dans ce chapitre nous rapportons le protocole de synthèse des nanocristaux de cobalt permettant un contrôle de taille et de forme, en utilisant le précurseur organométallique [$\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$] et de l'oléylamine, ainsi que leurs caractérisations structurales et les propriétés magnétiques correspondantes.

1- Synthèse des nanocristaux de cobalt

La synthèse des nanocristaux de cobalt est réalisée en utilisant le précurseur organométallique $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, qui est très facile à synthétiser avec un très bon rendement (73%). Par ailleurs, il présente l'avantage d'être stable à l'état solide et peu sensible à l'oxydation (Il peut être manipulé en dehors d'une boîte à gants). Ce précurseur,

commercialisé, peut également être synthétisé au laboratoire. Nous avons décidé dans le cadre de la collaboration avec le groupe MACO de l'IPCM (Dr. M. PETIT et Dr. C. AUBERT) d'utiliser un précurseur synthétisé au laboratoire, dont nous pouvons ainsi contrôler la pureté.



1-1- Synthèse du précurseur chloro(triphenylphosphine)cobalt

Dans un ballon connecté à une arrivée d'argon, 600 ml d'éthanol sont ajoutés à un mélange contenant 40 mmols de ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 122 mmols de triphénylephosphine (PPh_3). L'ensemble est alors agité à 60-70 °C pendant 30 minutes afin de former un précipité bleu caractéristique du Co(II). Le mélange contenant le précipité bleu est alors refroidi jusqu'à 30°C. Après cela, 34 mmols de NaBH_4 sont ajoutées, ce qui conduit à la réduction du Co(II) en Co(I) de couleur marron. Après un temps de 2 h, le précipité est filtré puis lavé à l'éthanol. La poudre marron est obtenue après un rinçage (à l'eau puis à l'éthanol et enfin à l'hexane) avant d'être séchée sous vide.

Le spectre RMN du phosphore du sel rapporté en annexe montre le pic caractéristique du phosphore lié au cobalt (I) du précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

1-2- Tests préliminaires pour la synthèse des nanocristaux

En se basant sur les synthèses par réduction chimique développées dans le cas des nanoparticules de Ag et Au [9, 10], nous avons effectué plusieurs tests pour réduire le précurseur de degré d'oxydation (I) (Co(I)) en cobalt métallique (Co(0)). Pour cela nous avons considéré différents réducteurs usuellement utilisés dans les synthèses des nanoparticules métalliques, tels que NaBH_4 et NaBEt_3H [13].

Afin d'éviter la coalescence des nanoparticules formées, deux agents stabilisants (l'acide oléique et l'oléylamine) ont été utilisés. Les acides carboxyliques peuvent former des liaisons covalentes avec le cobalt (chimisorption), tandis que les amines forment des liaisons

faibles (physisorption) a priori par l'intermédiaire du doublet non liant de l'azote [14]. Dans ces synthèses, le toluène a été utilisé comme solvant du fait de sa parfaite affinité avec les constituants (précurseur et agent passivant). Toutes les synthèses ont été réalisées sous atmosphère contrôlée, en boîte-à-gants, sous balayage d'azote, pour éviter l'oxydation du cobalt. Les conditions de la synthèse sont rapportées dans le Tableau II- 1. Les quantités d'agents réducteurs et stabilisants sont en très large excès (environ 20 fois la quantité du précurseur de cobalt).

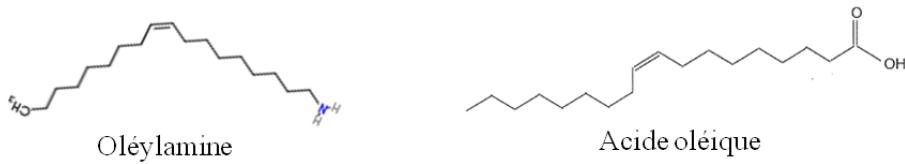
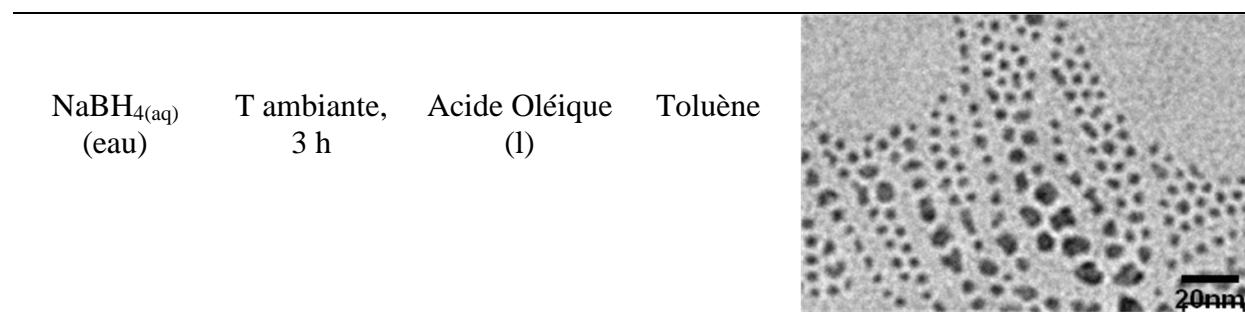


Tableau II- 1 : Tableau récapitulatif des conditions de synthèses préliminaires et les clichés MET des nanoparticules obtenues.

Agent réducteur	Conditions de synthèse	Agent stabilisant	Solvant	Cliché MET des nanoparticules obtenues
NaB(Et) ₃ H (Toluène)	T ambiante 2 h	Oléylamine (l)	Toluène	
NaB(Et) ₃ H (Toluène)	T ambiante 3 h	Acide Oléique (l)	Toluène	
NaB(Et) ₃ H (Toluène)	100°C, 3h	Acide Oléique (l)	Toluène	



La microscopie électronique à transmission (MET) a été systématiquement utilisée pour analyser les échantillons. Les clichés MET rapportés dans le Tableau II- 1 montrent dans tous les cas la formation de nanoparticules de cobalt. Toutefois ces nanoparticules présentent une large polydispersité de taille. Nous supposons alors que les deux réducteurs utilisés induisent une réduction trop rapide pour pouvoir maîtriser, lors de la formation des nano-objets, les différentes étapes de nucléation et de croissance. La synthèse hétérogène (avec NaBH₄, le réducteur n'étant pas solubilisé dans la même phase que le sel) conduit à une polydispersité de taille et de forme, ce qui est souvent le cas lors des synthèses diphasiques, du fait de ne pas pouvoir séparer correctement les étapes de nucléation et de croissance. Dans le cas de NaBEt₃H, la petite taille des nanoparticules obtenues et la polydispersité montrent que les étapes de nucléation et de croissance ne sont pas contrôlées. D'après les résultats obtenus, l'utilisation d'un réducteur puissant tel que les borohydrures et dérivés ne permet pas de remplir les conditions fixées pour cette synthèse (contrôle de taille, faible polydispersité). Il est donc nécessaire de trouver une autre voie pour effectuer une synthèse contrôlable tout en minimisant le nombre de paramètres réactionnels.

Le rôle de l'oléylamine comme agent réducteur et comme agent stabilisant a été rapporté dans la littérature [15]. De plus, c'est aussi un solvant présentant un haut point d'ébullition (350 °C). L'oléylamine peut donc jouer à la fois le rôle d'agent réducteur, d'agent stabilisant et de solvant [15]. Dans la littérature quelques exemples ont été rapportés dans lesquels l'oléylamine joue les trois rôles, comme dans l'élaborations de nanofils d'or [16] à la température ambiante, ou bien de nanoalliages de (Co_xPt_{1-x}) [17]. Dans le but de trouver un protocole simple à mettre en œuvre, nous avons donc décidé de réaliser une synthèse simple où seule l'oléylamine et le sel précurseur sont présents. Par ailleurs, l'utilisation de cette amine permet de minimiser les composants chimiques et donc de minimiser les paramètres de synthèse à contrôler.

1-3- Synthèse des nanocristaux de cobalt

Pour rester dans des conditions d'une synthèse simple, des nanocristaux de cobalt ont été préparés en utilisant seulement deux composés chimiques : le précurseur organométallique $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ synthétisé auparavant et l'oléylamine. Dans une boîte-à-gants et sous flux d'azote, le sel précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (entre 0,25 mmol et 0,062 mmol) est solubilisé dans 10 ml d'oléylamine. Le mélange réactionnel est alors chauffé, sous agitation, selon une rampe en température de 5 °C/min jusqu'à atteindre 230°C (Figure II- 1). Après 60 min de réaction le plateau de température (230 °C) est atteint (représenté par le point 1 sur la Figure II- 1), et nous observons un changement de couleur du marron au noir caractéristique de la formation du cobalt métallique. Le flacon réactionnel est ensuite retiré du dispositif de chauffage puis refroidi à la température ambiante pendant 24h. A noter qu'il existe une différence de température entre le milieu réactionnel (le mélange) et la température affichée ($\Delta T=40$ °C), car la sonde est immergée dans le bain de sable et non pas dans le mélange (Figure II- 1(A)).

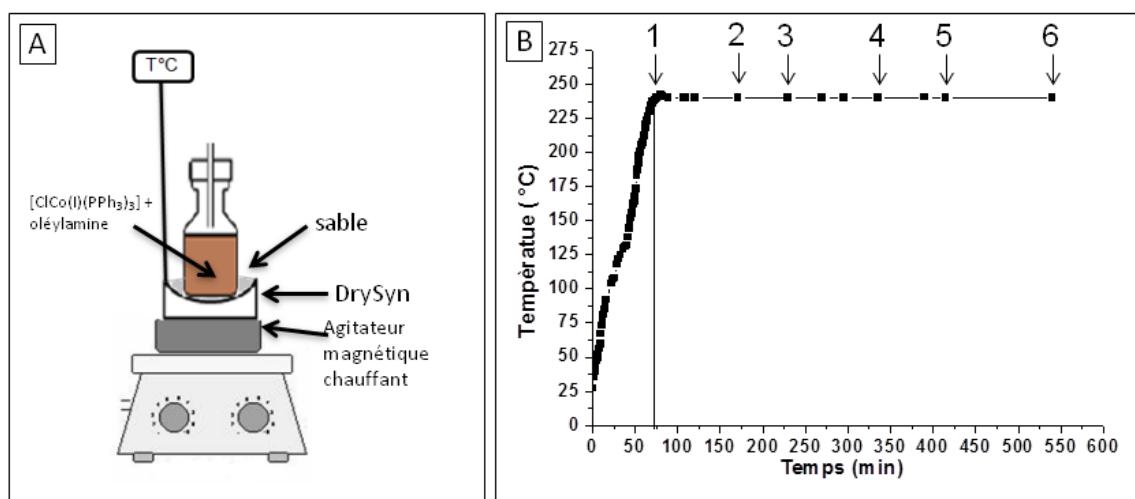


Figure II- 1 : (A) Schéma du protocole de synthèse des nanocristaux de cobalt, (B) la rampe (5 °C/min) de chauffage. Les chiffres indiqués sur la courbe de la figure B correspondent aux différents prélèvements effectués pour les caractérisations structurales.

Afin d'extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, la solution obtenue est lavée par ajout de 20 ml d'éthanol puis la solution est centrifugée à 2500 tours/mn pendant 5 minutes. Un précipité noir est récupéré puis redispersé dans le solvant apolaire désiré (hexane, toluène ou chloroforme). Les nanocristaux obtenus sont caractérisés et analyser par microscopie électronique à transmission (MET) après avoir déposé quelques gouttes de la

solution sur une grille de microscopie électronique à transmission (MET) recouverte de carbone amorphe.

La Figure II- 2 présente une image MET caractéristique des nanoparticules déposées. Il est tout à fait remarquable de constater que nous obtenons sans autre procédé post-synthèse des nanoparticules très bien calibrées en taille qui s'assemblent spontanément dans un réseau bidimensionnel de symétrie hexagonale.



Figure II- 2 : Image MET des nanoparticules de cobalts obtenues par la synthèse mono-topo après 60 min de réaction avec 0,25 mmol de précurseur.

2- Contrôle de la forme et de la taille des nanocristaux de cobalt

Le contrôle de la taille et de la forme des nanocristaux est très important pour les applications magnétiques. C'est dans ce contexte que nous avons voulu contrôler ces paramètres structuraux dans le cas des nanoparticules de cobalt en faisant varier différents paramètres de la réaction. Notre synthèse étant très simple ; il s'agit surtout de jouer sur la quantité du précurseur de cobalt et le temps de réaction c'est-à-dire la durée du chauffage sur le plateau à 230°C.

2-1- Contrôle de taille des nanoparticules

Afin de contrôler la taille des nanoparticules de cobalt, une étude a été effectuée en faisant varier la concentration initiale en sel précurseur, tout en maintenant les autres

paramètres inchangés. La Figure II- 3 montre les images MET des nanoparticules de cobalt obtenues pour différentes quantités de précurseur. Les histogrammes de taille ont été déterminés pour chaque échantillon (Figure II- 3) après avoir effectué un comptage sur 500 nanoparticules à l'aide du logiciel *ImageJ*. Tous les histogrammes tracés dans ce travail sont ajustés par des courbes Gaussiennes qui permettent de déterminer le diamètre moyen, D, et la distribution en taille. L'indice de polydispersité correspond alors au rapport ($\sigma \times 100/D$) où σ est la largeur à mi-hauteur de la distribution.

L'utilisation d'une quantité de 0,25 mmol du précurseur de cobalt conduit à la formation de nanoparticules de cobalt sphériques d'un diamètre moyen de 9,2 nm avec une dispersion en taille de 6 % (Figure II- 3). Lorsque nous diminuons cette quantité de précurseur d'un facteur deux (0,125 mmol) nous observons la formation de nanoparticules sphériques de 7,8 nm de diamètre moyen avec une dispersion en taille évaluée à 6,4 % (Figure II- 3 B). Des nanoparticules sphériques de plus petites tailles sont obtenues pour une quantité de 0,0625mmol (diamètre moyen de 2,6 nm une dispersion en taille de 21,7 %). Toutefois elles sont produites en très faible quantité. Ces résultats sont cohérents avec le modèle de Lamer présenté dans le chapitre I. En effet, en diminuant la concentration en monomères, la quantité de matière disponible pour la croissance des nucléï diminue alors que la vitesse de nucléation n'est pas modifiée du fait de la décomposition thermique du sel organométallique. Nous obtenons, dans ce cas, des nanoparticules de plus petites tailles.

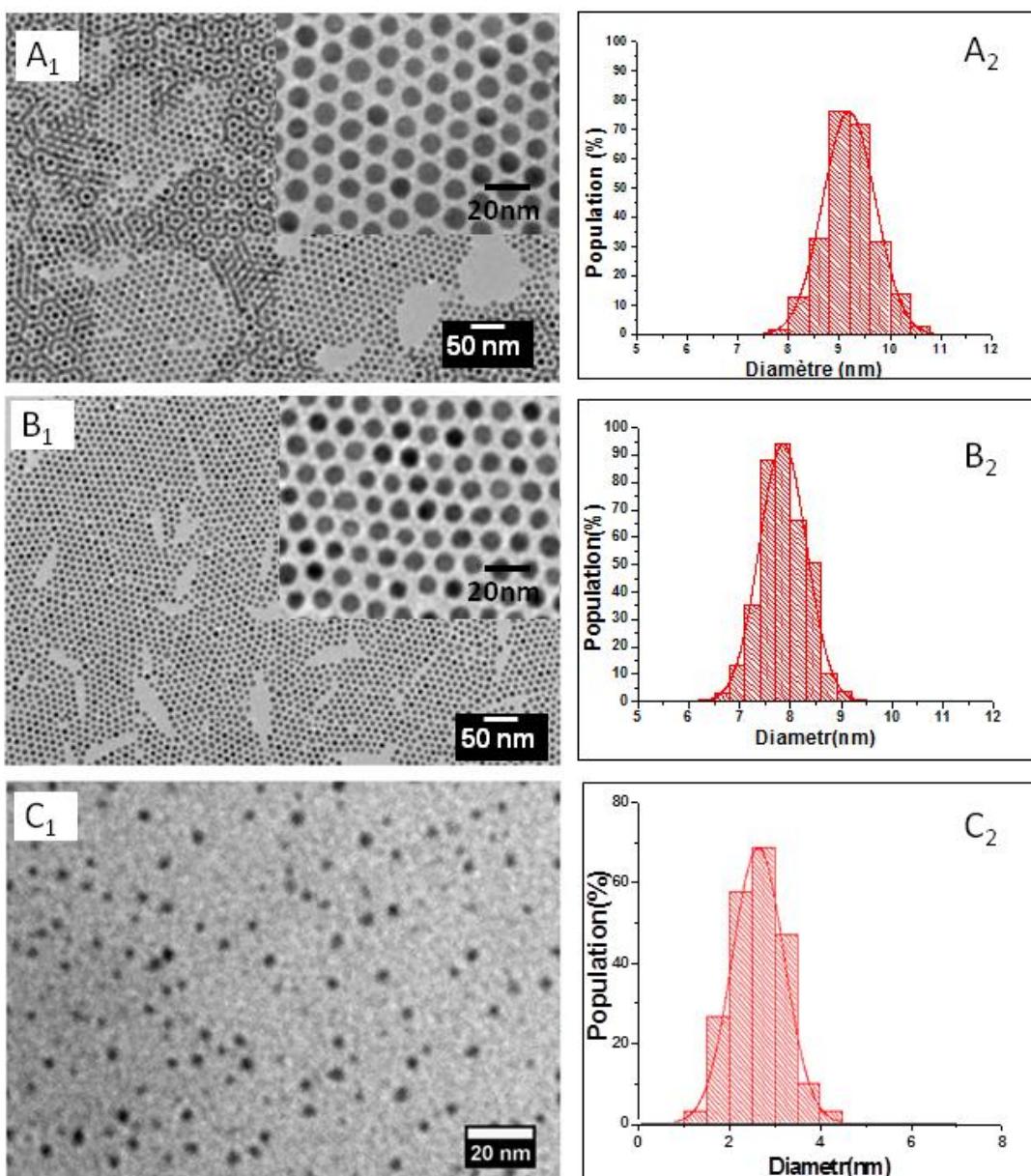


Figure II- 3 : Images MET des nanocristaux de cobalt et les histogrammes correspondants pour : (A₁, A₂) 0,25 mmol, (B₁, B₂) 0,125 mmol ; (C₁, C₂) pour 0,0625 mmol de sel [ClCo(PPh₃)₃].

Paradoxalement, en doublant la quantité initiale en sel précurseur ($0,25 \times 2$ mmol) aucune augmentation de la taille des nanoparticules n'est observée (9 nm avec une polydispersité de 9 %). Il semble alors que nous ayons atteint une taille optimale de 9 nm qui pourrait correspondre à une structure d'équilibre de nos nanoparticules. Ainsi, nous avons mis au point une synthèse simple permettant d'obtenir des nanoparticules sphériques de taille contrôlée et de très faible polydispersité. Quelle est donc la structure cristalline de ces nanoparticules ?

2-2- Caractérisation structurale des nanoparticules sphériques

Afin de déterminer la structure cristalline des nanoparticules de cobalt de diamètres de 7,8 nm et 9,2 nm, une étude cristallographique a été réalisée par microscopie électronique (MET et HR-MET). La Figure II- 4 montre les clichés de diffraction obtenus sur un ensemble de nanoparticules de 7,8 nm (Figure II- 4(A)) et de 9,2 nm (Figure II- 4(B)). Des anneaux de diffraction caractéristiques d'une structure bien cristallisée sont obtenus. Chaque anneau est constitué d'un ensemble de points correspondant à la diffraction des nanocristaux dans différentes orientations sur le substrat, mais de même orientation de diffraction (Bragg). Le rayon des anneaux correspond aux distances inter-réticulaires. Le cliché de diffraction permet d'ores et déjà d'affirmer que nous avons bien des nanoparticules cristallines et donc des nanocristaux (Figure II- 4). La figure de diffraction correspondante aux nanocristaux de 7,8 nm (Figure II- 4(A)) fait apparaître six anneaux (deux triplets) et celle correspondante aux nanocristaux de 9,2 nm (Figure II- 4(B)) révèle sept anneaux (deux triplets et un anneau). La présence des deux triplets aux grandes distances et aux petites distances inter-réticulaires exclue une structure cubique (*cfc* ou ϵ) [18]. Les trois premiers anneaux observés sur les deux clichés sont attribués aux plans (100), (002) et (101), alors que, les trois derniers anneaux sont attribués aux plans (110), (103) et (200) caractéristiques d'une structure hexagonale compacte mode P (*hc*). Le cliché des nanocristaux de 9,2 nm présente un anneau supplémentaire, moins intense, visible à 1,48 nm et caractéristique du plan (102) de la même structure (*hc*).

Ces mêmes valeurs et la structure de diffractogramme ont été retrouvées sur différentes zones de la grille et également avec tous les échantillons des nanocristaux de cobalt obtenus dans les mêmes conditions.

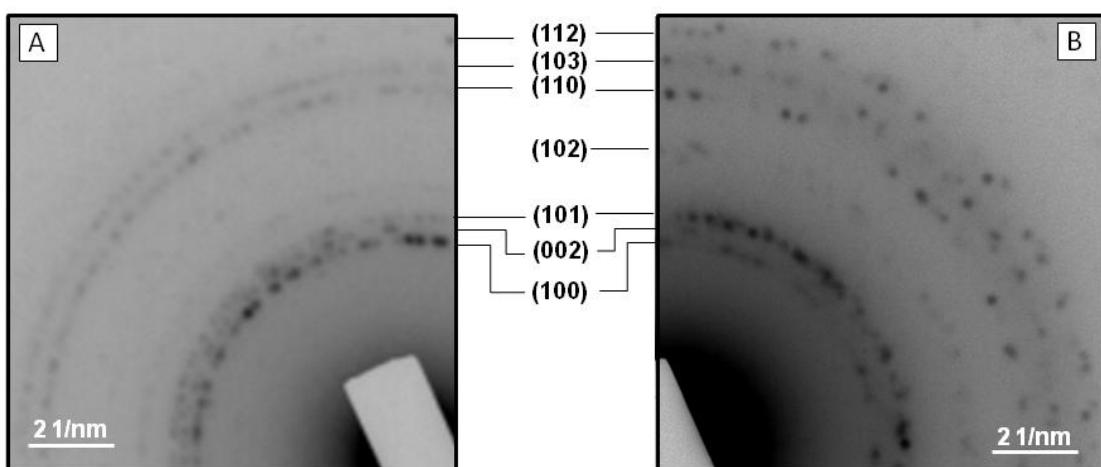


Figure II- 4 : Diffractions électroniques des nanocristaux de cobalt (A) 7,8 nm et (B) 9,2 nm.

Tableau II- 2 : Distances inter-réticulaires théoriques et expérimentales des nanocristaux (NCs) de cobalt *hc*.

<i>h k l</i>	<i>d_{hkl}</i> théorique de <i>hc</i> (Å)	<i>d_{hkl}</i> expérimentale NCs 7,8 nm(Å)	<i>d_{hkl}</i> expérimentale NCs 9,2 nm(Å)
1 0 0	2,17	2,08	2,16
0 0 2	2,02	1,97	2,03
1 0 1	1,91	1,88	1,90
1 0 2	1,48	-	1,46
1 1 0	1,25	1,22	1,25
1 0 3	1,15	1,15	1,14
2 0 0	1,08	-	-
1 1 2	1,06	1,04	1,06

Les valeurs expérimentales des distances inter-réticulaires rapportées dans le Tableau II- 2 sont en bon accord avec les valeurs théoriques, quelle que soit la taille des nanocristaux. La bande à 1,48 Å correspondant au plan (102) n'est observée que pour les plus grosses particules. Ceci s'explique par un effet de taille des nanocristaux. En effet, la diminution de taille contribue à un élargissement des raies de diffraction, c'est-à-dire à une diminution de l'intensité d'une bande qui est déjà faible en intensité comparativement à celle des autres bandes (triplets).

A l'aide de la relation entre la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille pour la structure cristalline *hc*, rapportée ci-dessous, les paramètres de mailles (*a* et *c*) pour les deux échantillons sont calculés en considérant les distances inter-réticulaires des plans (100) et (002) mesurées. Les résultats sont alors rapportés dans le Tableau II- 3.

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + l^2) + l^2(\frac{a}{c})}}$$

Donc :

$$d_{(100)} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad \text{et} \quad d_{(002)} = \frac{c}{2}$$

Tableau II- 3 : Paramètres de maille calculés pour des NCs de 9,2 et 7,8 nm de diamètre.

Valeur théorique du cobalt massif	NCs de 9,2 nm	NCs de 7,8 nm
<i>a</i> (Å)	2,50	2,49
<i>c</i> (Å)	4,10	4,06
<i>c/a</i>	1,64	1,63

La légère diminution des distances inter-réticulaires observée (Tableau II- 3), dans le cas des nanocristaux de 7,8 nm de diamètre par rapport à celle du matériau massif, ce traduit

par une contraction de la maille de 4 %. Cependant, cette contraction des paramètres de maille a et c conduit au même rapport c/a de la structure hexagonale idéale de 1,64. Cette modification du paramètre de maille est souvent observée dans le cas des nanoparticules, bien que cela soit souvent une augmentation [19]. Cependant dans quelques cas, une contraction est obtenue. Ainsi dans le cas des nanoparticules de ruthénium synthétisées par décomposition des précurseurs organométalliques, la simulation du spectre obtenu par diffusion de rayons-X aux grands angles sur ces nanoparticules a montré une contraction du paramètre de maille de 1,1 % dans les plans denses (a) et une dilatation de 1,85% dans la direction d'empilement (c) [20].

De ce fait les nanoparticules obtenues sont évidemment de structure hc soit polycristalline soit monocristalline. Pour déterminer la nanocristallinité du cobalt, nous avons réalisé, sur un ensemble de nanoparticules, des images de microscopie électronique en champ sombre. L'image en champ sombre est reconstituée en sélectionnant des faisceaux d'électrons diffractés en plus du faisceau transmis grâce au diaphragme objectif du microscope électronique. Dans notre cas, toutes les images en champ sombre sont obtenues en sélectionnant une zone des anneaux du 1^{er} triplet de la structure hc (correspondant aux plans (100), (002) et (101)). Les anneaux étant très proches, il nous était impossible de sélectionner un seul plan. La Figure II- 5 montre les images en champ sombre (A, C) correspondantes aux ensembles de particules présents en champ clair (B, D) pour des nanocristaux (NCs) de 9,2 nm et 7,8 nm de diamètre.

Les clichés de champ sombre des deux tailles de nanocristaux montrent un contraste homogène des nanocristaux. Les nanocristaux qui sont complètement illuminés correspondent aux cristaux qui vérifient la loi de Bragg, dans la zone des anneaux sélectionnés, alors que, les nanocristaux éteints (noirs) correspondent aux cristaux qui ne diffractent pas dans cette zone. Les images montrent clairement un contraste homogène (soit tout blanc ou tout noir) ce qui est une caractéristique de monocristaux.

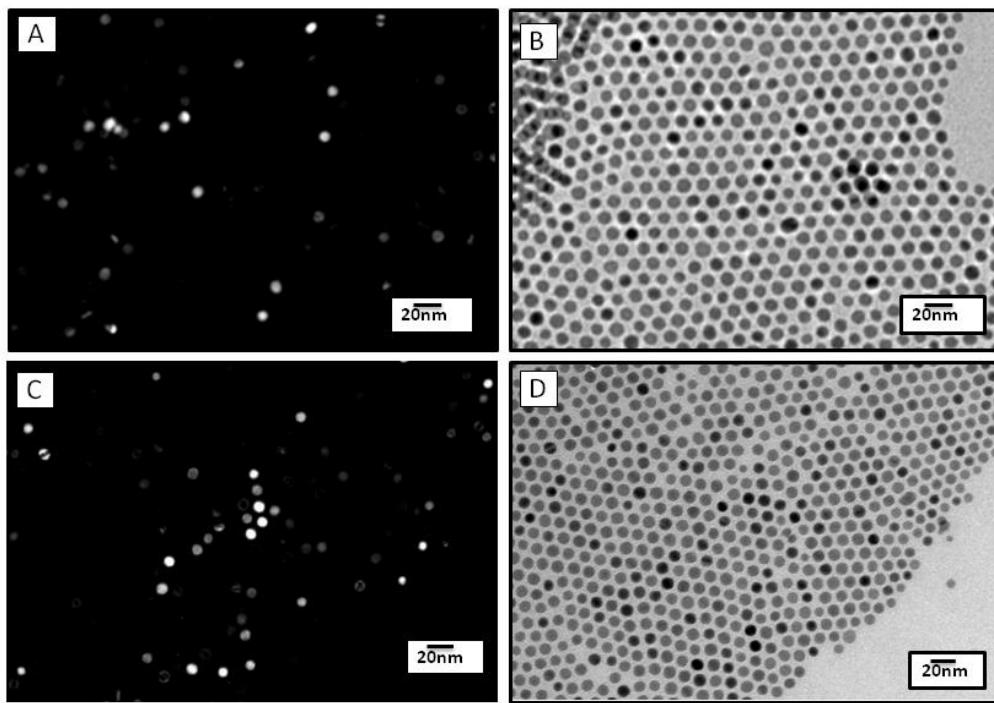


Figure II- 5 : Clichés MET en champ sombre (A, C) et champ clair (B, D), correspondants aux nanocristaux de (A, B) 9,2 nm et (C, D) 7,8 nm de diamètre.

Nous avons également étudié par la HR-MET ces nanocristaux de cobalt afin de définir et de confirmer la structure cristalline. Ces images permettent la caractérisation structurale des nanoparticules individuelles. L'image obtenue est caractéristique des propriétés de périodicité et de symétrie cristalline des matériaux.

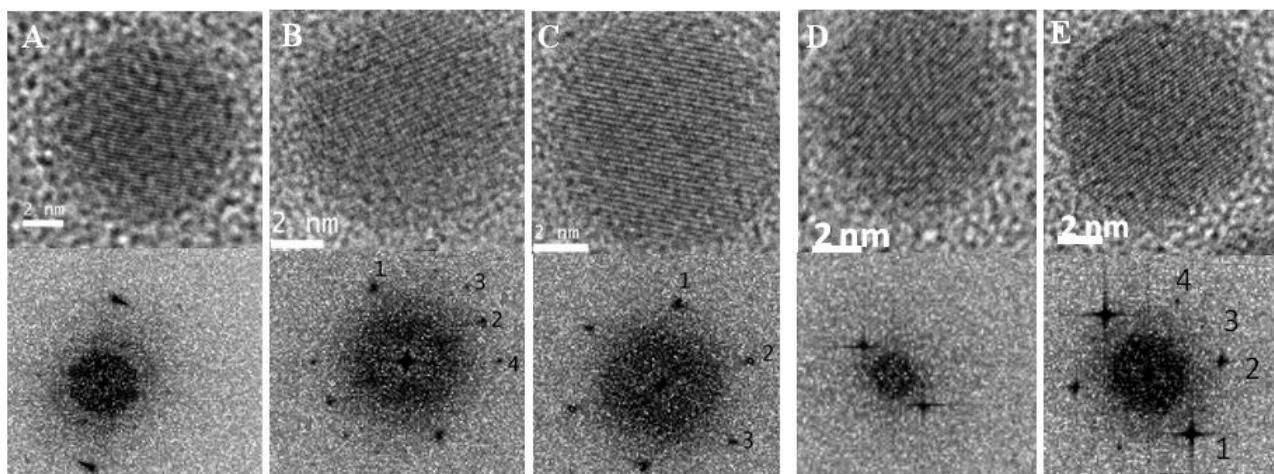


Figure II- 6 : Images de MET-HR des nanocristaux individuels de cobalt, (A, B, C) de 9,2 nm et (D, E) 7,8 nm de diamètre ainsi que les transformées de Fourier correspondantes

La Figure II- 6 révèle les images de HR-MET des nanocristaux isolés de 9,2 nm (A, B et C) et de 7,8 nm (D et E). Il est possible de confirmer, sur la base de ces clichés ainsi que les caractéristiques structurales obtenues par diffractions d'électrons et observation en champ sombre, que les nanoparticules sont bien monocristallines: structure homogène d'un nanocristal, aucun défaut visible sur les clichés. Cette caractéristique est très importante pour les propriétés magnétiques car elle maximise l'anisotropie magnéto-cristalline et l'aimantation à saturation [18].

Une transformée de Fourier (FFT) est effectuée sur chaque cliché de haute résolution à l'aide du logiciel Digital-Micrograph. Chaque FFT montre une ou plusieurs réflexions qui permettent de mesurer les distances inter-réticulaires correspondantes aux différents plans de la structure *hc*. Nous pouvons alors déduire des clichés (A, B, C et D) les différentes orientations cristallines des nanocristaux de structure *hc*. Les distances des réflexions ainsi que les plans correspondants sont alors rapportés dans le Tableau II- 4.

Tableau II- 4 : Distances des réflexions correspondantes aux clichés des nanocristaux de 9,2 nm et 7,8 nm de diamètre obtenues sur la Figure II- 6.

	Distance (Å)	Angle entre plans (deg)	Plan correspondant	Orientation (<i>hc</i>)
A	d ₁ = 2,07	-	(002) <i>hc</i>	[110]
B	d ₁ =2,17	d ₂ d ₄ = 28,01	(100) <i>hc</i>	
	d ₂ =2,08	d ₃ d ₄ = 51,05	(002) <i>hc</i>	
	d ₃ =1,90	d ₁ d ₄ = 67,40	(101) <i>hc</i>	[100]
	d ₄ =1,94	d ₁ d ₂ = 84,59 d ₂ d ₃ = 23,10	(101) <i>hc</i>	
C	d ₁ = 2,17	d ₁ d ₂ = 65,00	(100) <i>hc</i>	
	d ₂ =1,96	d ₂ d ₃ = 63,09	(101) <i>hc</i>	[011]
	d ₃ =1,97	d ₁ d ₃ = 52,91	(101) <i>hc</i>	
D	d ₁ = 2,02	-	(002) <i>hc</i>	[110]
E	d ₁ = 2,02	d ₁ d ₂ = 32,16	(002) <i>hc</i>	
	d ₂ =2,06	d ₂ d ₃ = 27,30	(002) <i>hc</i>	[100]
	d ₃ =1,92	d ₁ d ₃ = 59,48	(101) <i>hc</i>	
	d ₄ =2,02	d ₁ d ₄ = 64,14	(002) <i>hc</i>	

Les distances mesurées d₁, d₂, d₃ et d₄ correspondent aux réflexions des plans de la structure *hc* pour les paramètres de maille rapportés dans le Tableau II- 3. Les distances des plans réticulaires et les angles entre ces plans sont caractéristiques des directions d'orientation de la structure *hc*. Ainsi, à la fois la diffraction d'électrons d'une assemblée de nanocristaux et l'étude structurale de nanocristaux individuels confirment la formation de nanocristaux

monocristallins de cobalt de structure *hc* par une synthèse mono-topo simple à mettre en œuvre.

2-3- Auto-assemblage des nanoparticules de cobalt

La Figure II- 2, montre que les nanocristaux de cobalt de 9, 2 nm de diamètre s’organisent de façon spontanée sur un réseau longue distance de symétrie hexagonale. Ceci est caractéristique d’un auto-assemblage à 2D, tel que la littérature en a rapporté dans de nombreux cas, notamment à travers les travaux réalisés au laboratoire LM2N puis MONARIS. [21].

Nous avons donc étudié la capacité des nanocristaux de cobalt de 9,2nm de diamètre à former des auto-assemblages à 2D mais aussi à 3D, c'est-à-dire à former des supra-cristaux. Pour cela, nous avons effectué des tests préliminaires de dépôts sur des grilles de MET et sur substrat de graphite (HOPG).

L’auto-organisation peut-être décrite comme une organisation spontanée de nano-objets au sein de réseaux périodiques à longue distance. Pour des nano-objets de symétrie sphérique ou quasi sphérique, les réseaux sont de structure hexagonale à 2D et *cfc* ou *hc* à 3 dimensions. Ces structures sont en fait celles attendues pour des empilements compacts de sphères dures à 2 ou 3 dimensions. Pratiquement, dans le cas des nanocristaux, les auto-assemblages se forment spontanément par simple dépôt de goutte sur une grille MET, le solvant étant drainé par le papier filtre sur lequel repose la grille MET recouverte d'une membrane de carbone amorphe. Ces dépôts peuvent être optimisés à 2D et à 3D, par des processus d’évaporation contrôlée d’une solution de nanocristaux dans un solvant organique. Le choix du solvant ainsi que la concentration des nanoparticules en solution permettent soit d’obtenir des structures 2D, soit des structures 3D [21]. D’un point de vue physique cette organisation résulte d’un équilibre entre les interactions attractives de type Van der Waals entre les cœurs métalliques des nanocristaux et les répulsions de sphères dures de ces nano-objets. La cohésion de l’ensemble résulte de l’interdigitation et des interactions de Van der Waals entre les chaînes organiques stabilisant les nanocristaux [22]. Ces assemblages ne dépendent pas de la nature des matériaux, ainsi des assemblages d’or [23], d’argent [24], de cobalt [25] de CoPt et CoPt₃ [26] ont été rapportés. Il est possible d’utiliser d’autres types d’interactions (champ électrique, effet de matrice, champ magnétique....) pour organiser les nanocristaux dans une configuration structurale particulière, mais il ne s’agit plus alors

d'auto-assemblage à proprement parler. Mais dans tous les cas les paramètres clés sont d'abord, la distribution de taille des nanoparticules ainsi que la nature et le taux de recouvrement des molécules stabilisantes à la surface des cristaux, qui interviennent directement dans les conditions d'auto-organisation.

A trois dimensions, ces auto-organisations peuvent former des objets mésoscopiques appelés supracristaux présentant de nouvelles propriétés intrinsèques à l'ordre mésoscopique des nanocristaux qui les constituent [27]. Certaines formes spécifiques de supracristaux ont été obtenues : des supracristaux de CoPt₃ [28] ou des supra-cristaux d'argent [29] et d'or [27] de formes triangulaires et hexagonales, résultant de la symétrie *cfc* de l'arrangement. Demortière et al ont montré que la morphologie de la mésostructure est directement reliée à la nanomorphologie des particules qui les constituent. Ainsi, l'organisation 3D de nanocubes de platine conduit à un supra-cristal cubique de structure cubique centrée et des cubes tronqués favorisant la formation de supracristaux pyramidaux de structure *cfc* [30]. Une étude plus poussée a permis de montrer que cela résultait d'effet de charges en surface provenant de la polarisation induite par la fonction amine des chaînes passivantes [31].

Dans notre cas, un simple dépôt de quelques gouttes de solution colloïdale de nanoparticules de cobalt de 9,2 nm sur une grille de MET conduit, après évaporation du toluène (solvant dans lequel nos nanoparticules sont redispersées) à leur organisation en monocouche (2D) et multicouches (3D). Cette organisation révèle un réseau hexagonal [32], comme le montre la Figure II- 7 (A). Cela est dû à la faible distribution de taille et de forme des nanoparticules.

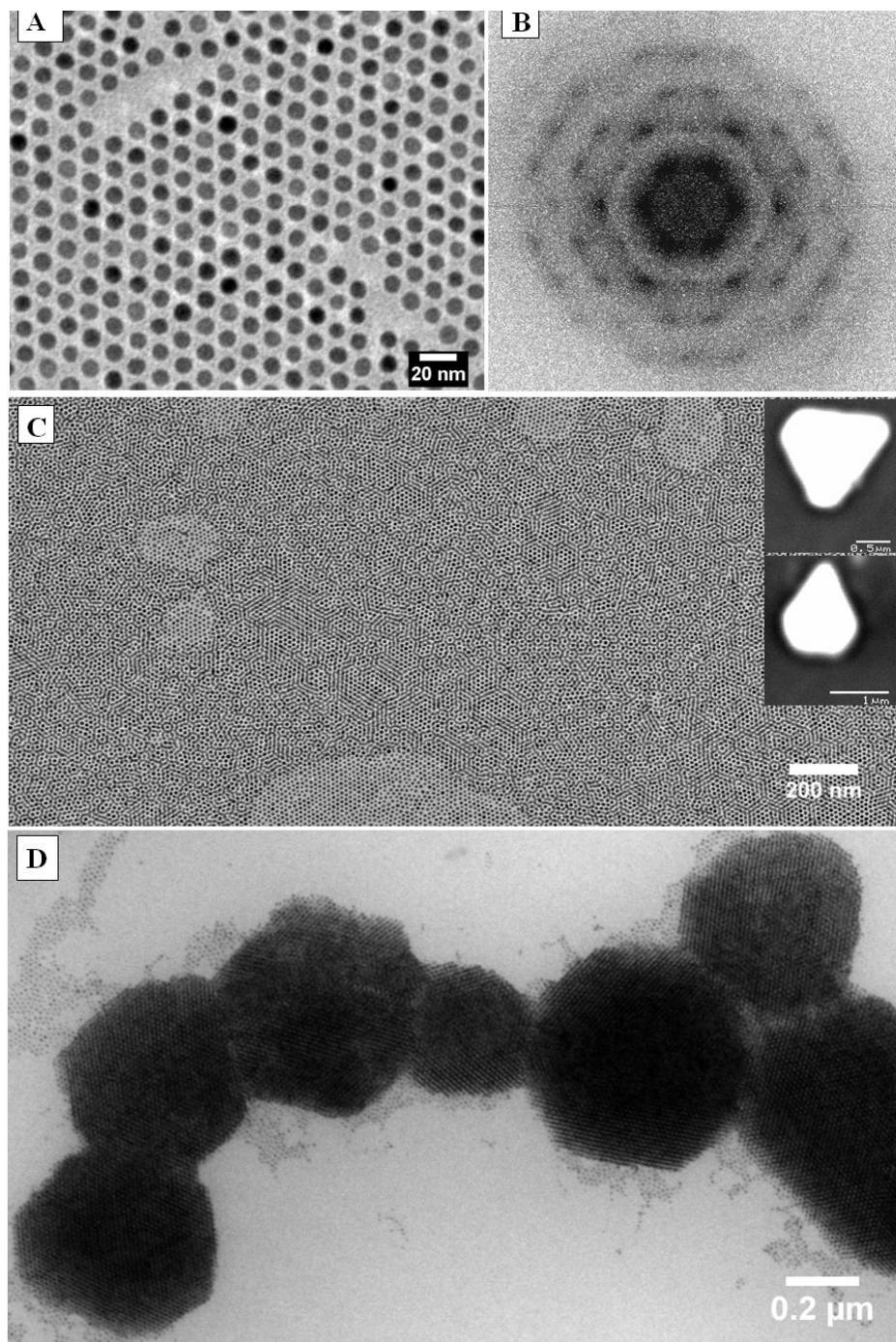


Figure II- 7 : (A) Image MET du réseau hexagonal des NCs de cobalt de 9,2 nm, (B) Transformée de Fourier collectée sur une zone du réseau, (C) Organisation hexagonale à longue distance des nanocristaux après évaporation du toluène et en insert les images MEB, (D) Image MET des supra-cristaux de cobalt après évaporation de l'hexane.

Cette organisation à 3D est aussi observée lorsque nous avons effectué le dépôt sur un substrat de HOPG suivi d'une évaporation contrôlée du toluène. Dans ce cas, nous obtenons des organisations à 3D sur longue distance formant des supracristaux d'une forme triangulaire, comme le montrent les inserts sur la Figure II- 7 (c). En changeant le toluène

(solvant de redispersion) des nanoparticules par l'hexane, une organisation à longue distance est observée en MET (après dépôt et évaporation de l'hexane), avec là encore la formation de supracristaux de forme hexagonale et triangulaire caractéristique d'un arrangement *cfc*. (Figure II- 7 (D)). Il est clairement visible sur cette image que les nanocristaux sont parfaitement arrangés au sein de ces supra-cristaux. Cet effet de solvant a déjà été rapporté et résulte en fait des propriétés de solvatation des chaîne aliphatiques par le solvant organique [33]. Nous avons effectué une transformée de fourrier sur l'organisation hexagonale à 2 D observée sur la Figure II- 7 (A), elle confirme l'arrangement périodique longue distance des nanocristaux et nous a permis de calculer la distance inter-particules. Ce calcul révèle une distance de 4,1 nm correspondant à la somme de longueur de deux chaines d'oléylamine (la longueur d'une chaîne amine étant de 2,1 nm). Nous pouvons en déduire que les nanoparticules sont séparées par deux chaines d'amine longues qui les stabilisent sans interdigitation.

Ainsi les nanocristaux de cobalt *hc*, s'assemblent spontanément au sein de structure périodiques à 2D et 3D, conduisant à la formation de supra-cristaux. Il serait intéressant dans les suites de ce travail d'étudier les propriétés magnétiques intrinsèques de ce type d'arrangement de particules magnétiques.

2-4- Contrôle de la forme des nanoparticules

Dans un premier temps, nous avons suivi la formation et l'évolution de la taille des nanocristaux sphériques de cobalt formés après 60 min de réaction. Puis nous avons voulu étudier l'effet du temps de chauffage (à température constante de 230 °C) sur les nanocristaux de manière à favoriser un processus de mûrissement d'Ostwald conduisant à de plus grosses particules. Pour cela, nous avons effectué des prélèvements réguliers à différents temps de réaction (représentés par les points 2, 3, 4, 5, 6 sur la Figure II- 1(B)). Les clichés MET des nanocristaux de cobalt obtenus au bout de 60 min ,170 min, 230 min, 335 min, 415 min et 540 min sont présentés sur la Figure II- 8.

L'analyse MET met en évidence une transition morphologique tout à fait intéressante et inattendue. En effet, au fur et à mesure que le temps de la réaction augmente nous observons la formation de nanobâtons concomitamment à la disparition des nanocristaux sphériques. A 60 minutes, nous retrouvons, dans les conditions de la synthèse typique (0,25 mmol de précurseur, rampe 5°C/min et 10 ml d'oléylamine), les particules sphériques de 9,2 nm de diamètre, au-delà, nous observons la formation des nanobâtons.

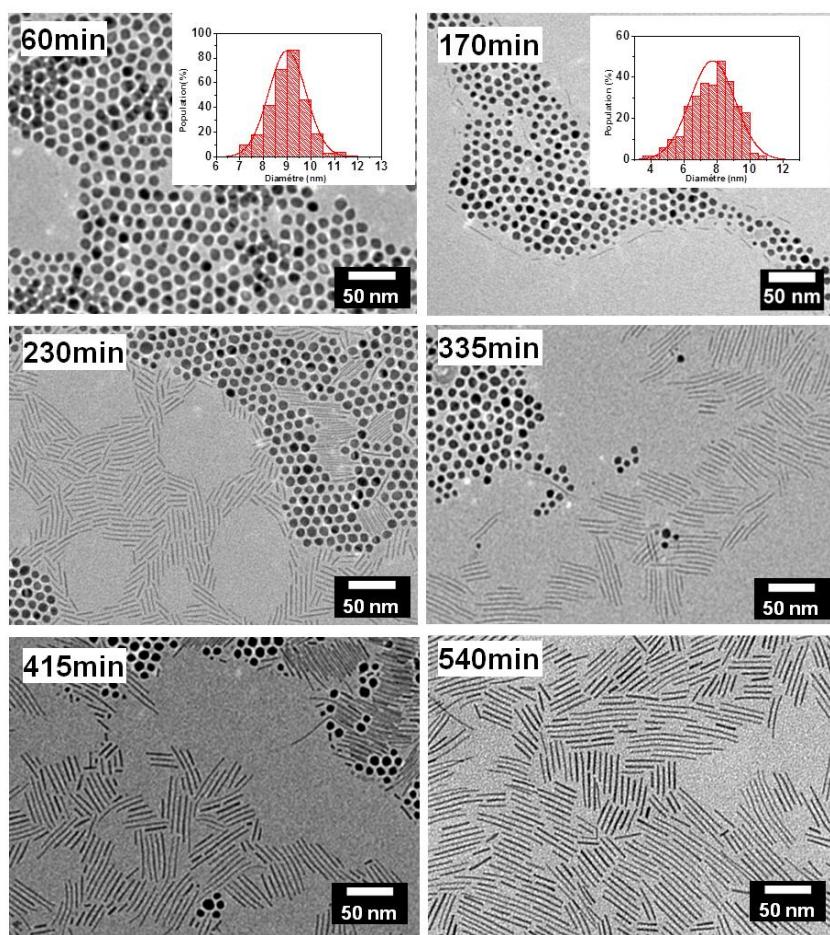


Figure II- 8 : Cinétique de la transformation des sphères en nanobâtons. En insert les histogrammes de tailles des sphères correspondants.

À partir de 170 min (ce qui correspond au point 2 sur la rampe de la Figure II- 1(B)), nous observons l'apparition de nanobâtons qui s'assemblent à la périphérie des assemblées de nanocristaux sphériques lors du dépôt sur la grille MET. Il faut noter que le diamètre des sphères diminue (7,7 nm contre 9,2 nm) et la distribution de taille s'élargit (17,5 % contre 6 % à 60 min) (Figure II- 8 -170 min). Ainsi une diminution progressive de la population de nanoparticules sphériques est observée avec l'augmentation de la population de nanobâtons au fil du temps. Au bout de 540 min de réaction, les sphères ont disparu et une population unique de nanobâtons est obtenue (Figure II- 9).

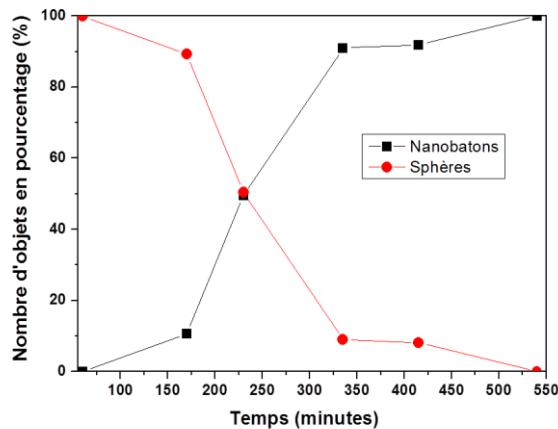


Figure II- 9 : Courbe d'évolution du pourcentage des nano-objets (sphère-nanobâton) en fonction du temps de réaction.

La Figure II- 10 montre les histogrammes de taille des nanobâtons obtenus après 540 min de réaction, l'estimation du rapport d'aspect de ces nanobâtons donne une valeur élevée de $R_{(\text{longueur/largeur})} = 11$ avec une largeur de 2,3 nm (polydispersité 17,3 %) et une longueur de 25,2 nm (polydispersité 28,5%).

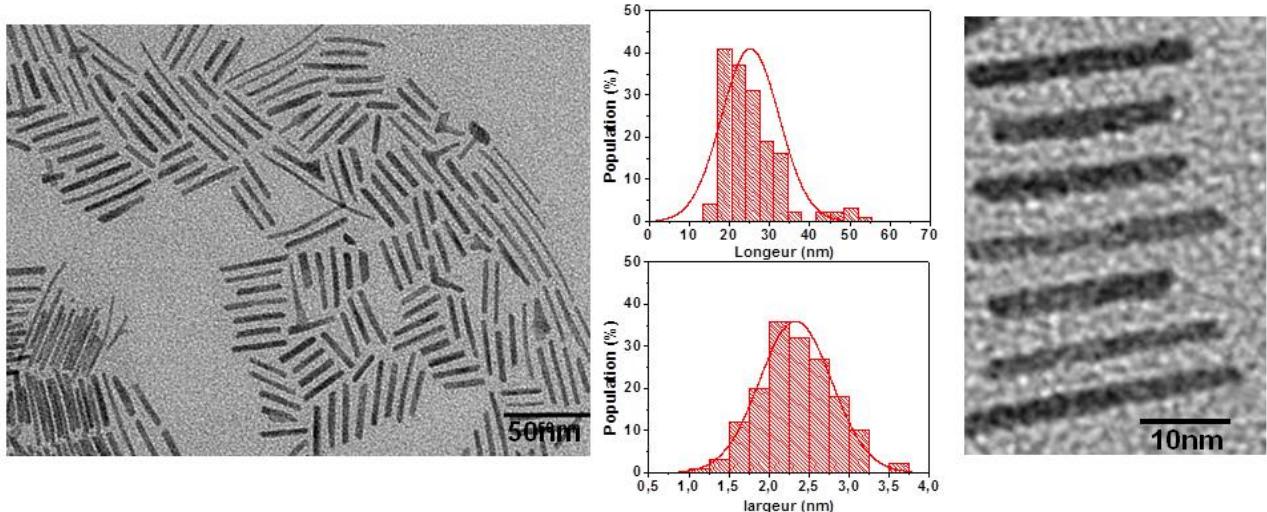


Figure II- 10 : Images MET des nanobâtons obtenus après 540 min de réaction et les histogrammes de longueur et largeur.

2-5- Caractérisation structurale des nanobâtons

La caractérisation structurale a été effectuée pour les nanobâtons de cobalt obtenus après un temps de réaction de 540 min. La diffraction électronique rapportée sur la Figure II- 11C, révèle la présence de 5 anneaux un peu diffus du fait de la faible épaisseur des

nanobâtons. Les anneaux caractérisés par les distances de 2,20 Å, 1,97 Å, 1,19 Å et 1,07 Å sont attribués aux plans (101), (002), (103) et (112) de la structure *hc* du cobalt métallique, tandis que la distance de 1,74 Å pourrait être attribuée au plan (200) de la structure *cfc* du cobalt. Cette analyse de la diffraction électronique pourrait suggérer la présence de défauts structuraux dans les bâtons.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de leur nanocrystallinité, des analyses en champ sombre ont été effectuées sur un ensemble de nanobâtons en sélectionnant une zone sur les premiers deux anneaux de la diffraction électronique. Le cliché de champ sombre présenté sur la Figure II- 11(B) montre des nanobâtons avec un contraste homogène, complètement illuminés ou bien éteints, révélant leur monocristallinité.

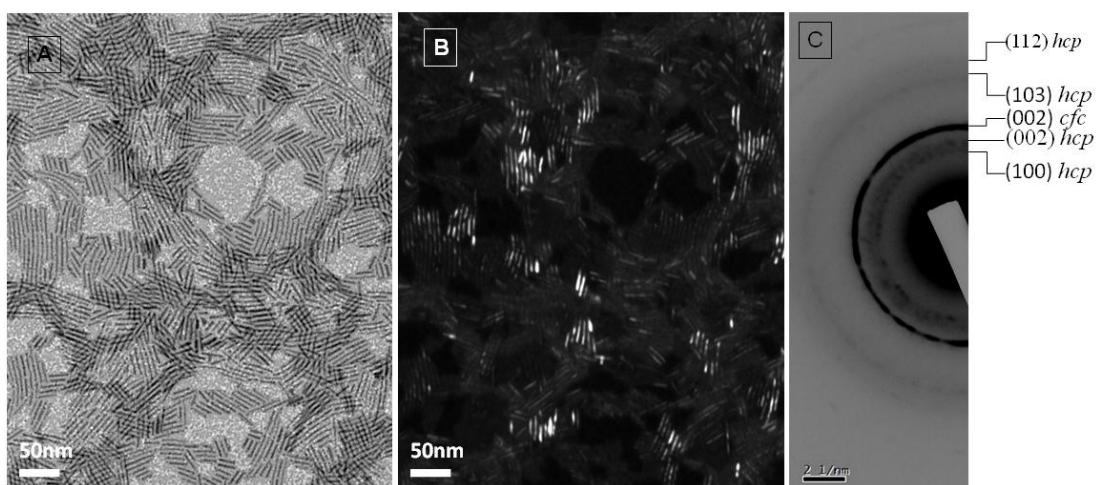


Figure II- 11 : Les nanobâtons de cobalt, (A) Image en champ clair, (B) Image en champ sombre correspondante, (C) Diffraction électronique.

Par ailleurs, les distances inter-réticulaires déterminées par diffraction électronique ont permis de calculer les paramètres de maille *a* et *c* des nanobâtons en appliquant la même relation que celle utilisée pour calculer les paramètres de maille des nanocristaux sphériques. Les calculs révèlent une dilatation de la maille, particulièrement selon l'axe *c*. Le paramètre *a* est égal à 2,54 Å (une dilatation de 1,6 %) et le paramètre *c* est égal à 4,20 Å (une dilatation de 2,4 %). Néanmoins, cette dilatation ne permet pas d'expliquer et d'attribuer la distance de 1,74 Å à un plan particulier de la structure *hc*.

L'analyse structurale en utilisant la technique de haute résolution-MET a été entreprise pour confirmer les résultats des premières analyses MET des nanobâtons. La Figure II- 12

montre les images haute-résolution des nanobâtons individuels de différents rapports d'aspect obtenus. Ainsi, des nanobâtons homogènes sans défauts structuraux et bien cristallisés sont observés.

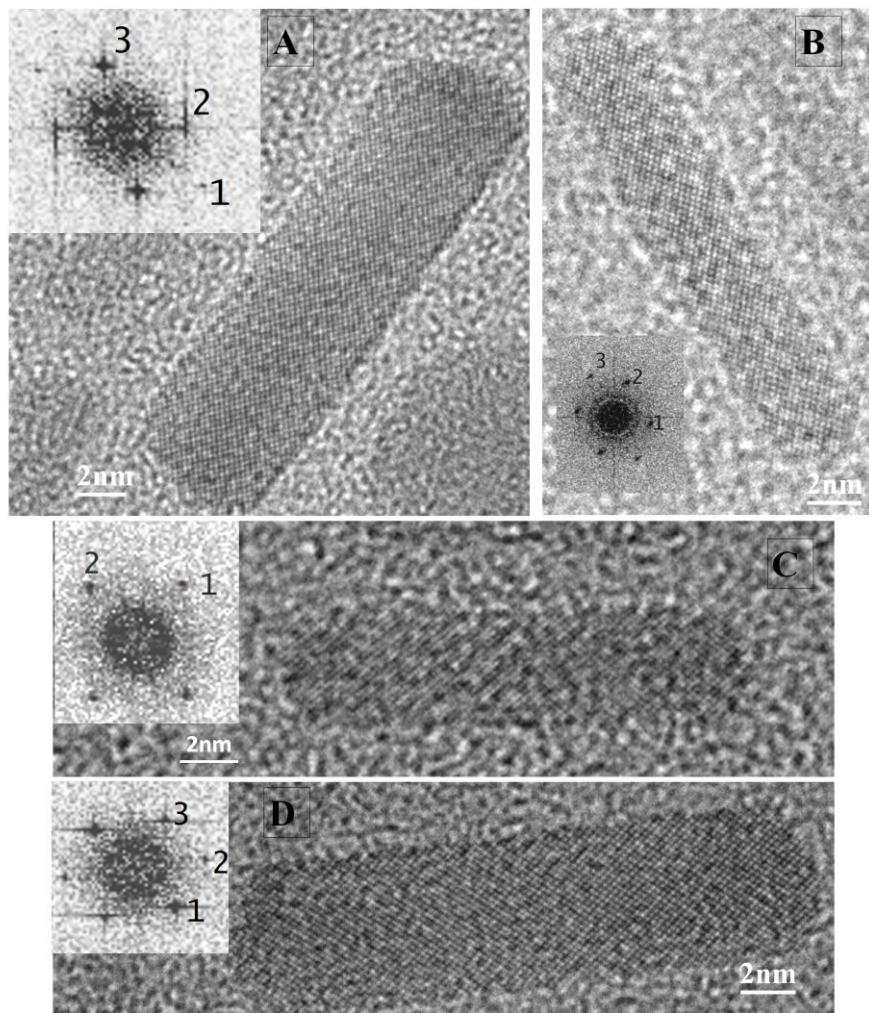


Figure II- 12 : Images HR-MET des nanobâtons de cobalt et leurs FFT en insert.

Les FFT correspondantes (A), (B) et (D), montrent trois réflexions et parfois deux réflexions comme sur la Figure II- 12(C). Les valeurs mesurées sur les distances inter-réticulaires sont rapportées dans le Tableau II- 5. A noter que les mêmes valeurs des distances inter-réticulaires de la diffraction électronique sont retrouvées ici sur les FFT, comme le montre Tableau II- 5.

Tableau II- 5 : Distances des réflexions correspondantes aux clichés des nanobâtons de cobalt de la Figure II- 12.

	Distance (Å)	Angle entre plans (deg)	Plan correspondant
A	$d_1=1,74$	$d_2d_3 = 51,84$	-
	$d_2=2,20$	$d_1d_3 = 77,15$	(100) <i>hc</i>
	$d_3=2,10$	$d_1d_2 = 51,01$	(002) <i>hc</i>
B	$d_1=2,18$	$d_1d_3 = 79,78$	(100) <i>hc</i>
	$d_2=2,17$	$d_2d_3 = 48,95$	(100) <i>hc</i>
	$d_3=1,72$	$d_1d_2 = 51,27$	-
C	$d_1=2,13$	$d_1d_2 = 79,44$	(101) <i>hc</i>
	$d_2=2,18$		(101) <i>hc</i>
D	$d_1=2,18$	$d_1d_2 = 40,21$	(100) <i>hc</i>
	$d_2=1,42$	$d_1d_3 = 75,96$	(102) <i>hc</i>
	$d_3=2,12$	$d_2d_3 = 35,53$	(100) <i>hc</i>

Nous déduisons, d'après les angles mesurés entre plans (Tableau II- 5) et la distance d'environ 2,17 Å correspondante au plan (100) de la structure *hc*, que les nanobâtons sont bien de structure *hc*. La distance d'environ 1,74 Å pourrait correspondre au plan (200) de la structure *cfc*, mais les angles mesurés ne peuvent pas correspondre à une structure de type cubique. La structure et l'orientation des nanobâtons de cobalt obtenues ne sont pas claires à ce stade d'étude. D'autres analyses sont nécessaires afin de déterminer la structure sans ambiguïté.

Cette transition morphologique est surprenante, car pour avoir un contrôle de la forme en milieu homogène, il faut avoir des vitesses de croissances différentes selon les facettes cristallines du matériau. Usuellement cela est obtenu par des procédés de croissance sélective en utilisant des molécules qui s'adsorbent préférentiellement sur une surface donnée (cf chapitre I). La transition morphologique des nanocristaux sphériques aux nanobâtons doit donc s'expliquer par la présence d'un autre type d'agent stabilisant, en plus de l'agent stabilisant (oléylamine) initialement ajouté. Lors de la décomposition, le précurseur a libéré de la triphénylphosphine (TPP = PPh₃), il est donc possible que la TPP joue le rôle d'agent stabilisant. La triphénylphosphine (TPP) a été largement utilisée comme agent stabilisant dans la synthèse de l'or et d'autres métaux [34], [35], notamment pour des nanoparticules de cobalt [36]. Ainsi, l'existence de deux agents stabilisants de différentes natures (une amine et une phosphine dans notre cas) dans le mélange réactionnel pourrait induire la formation de nanobâtons. Des nanofils de *hc*-Co avec des longueurs micrométriques et des diamètres compris entre 7 et 9 nm ont été synthétisés en utilisant un rapport de concentration oléylamine/acide oléique de 1/2 [37]. En effet chaque agent s'adsorbe sur des faces

spécifiques (adsorption sélective), ce qui permet d'obtenir des morphologies différentes du polyèdre de Wulff (cf chapitre I) et donc des nanoparticules anisotropes.

Cependant l'adsorption sélective de l'ion (Cl^-), libéré par le précurseur de cobalt, sur certaines faces lors de la croissance suivant l'axe *c* peut être considéré. Ce qui induirait là encore la formation des bâtons. Cet effet a été montré dans le cas de la croissance des nanoparticules de cuivre en micelles inverses de $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ après l'ajout de NaCl [38]. Alors qu'en présence de brome (Br^-) des nanocubes ont été obtenus. Cependant dans notre cas, comme nous le verrons dans le chapitre III, la formation des nanobâtons n'est pas tributaire de la nature de l'halogène du précurseur.

Indépendamment d'un effet d'adsorptions sélectives, il a été montré que l'oléylamine pouvait former des composés complexes avec les ions métalliques du précurseur, des composés métastables qui peuvent agir comme précurseurs secondaires et donc se décomposer d'une manière contrôlée pour produire de nouvelles nanoparticules [39] [40]. En 2010, H. Kura et coll. [41] ont ainsi réalisé la synthèse de nanofils d'or à hautes températures, suivant une réaction en deux étapes. Le sel d'or HAuCl_4 réagit en présence d'oléylamine sous vide à 60 °C en formant un complexe intermédiaire $\text{R}-\text{NH}_2\text{ClAu(I)}$. Après cela, une pressurisation sous argon est effectuée jusqu'à la pression atmosphérique, le mélange réactionnel est porté à 85 °C et sous reflux pendant 120 min. Des nanofils de diamètre 1,5 nm et d'une longueur supérieure à 100 µm sont ainsi obtenus. Par ailleurs, à un temps inférieur à 120 min, les auteurs ont observé la formation de nanoparticules d'or de diamètre supérieur à celui des nanofils. Dans ce cas, il ne semblerait donc pas que la croissance des nanofils provienne d'une évolution anisotropique des nanoparticules. Ainsi, un mécanisme de croissance des nanofils a alors été proposé, basé sur l'agrégation de nanoparticules puis une diffusion atomique et une reconstruction au sein de l'agrégat. La croissance anisotrope résulte dans ce cas d'un effet de matrice lié à l'oléylamine. Un tel mécanisme ne peut être exclu dans notre cas.

La courbe d'évolution du pourcentage des deux morphologies des nano-objets (sphère et nanobâton) en fonction du temps de réaction (la Figure II- 9) suggère que les deux populations sont formées selon un mécanisme similaire à celui rapporté ci-dessus. Ainsi, les nanocristaux sphériques formées après 60 min de réaction avec la rampe de 5 °C/min, constituerait une structure métastable qui évoluerait avec le temps vers une structure stable de forme bâton. Il ne serait donc pas surprenant, dans ce cas, de trouver des nanobâtons de structure *hc* qui aient donc la même structure que celle des sphères.

Cette transition est néanmoins surprenante même si différents mécanismes qui peuvent l'expliquer sont proposés, il est difficile pour l'instant d'exclure l'une ou l'autre de ces hypothèses. Une étude plus approfondie est nécessaire, que ce soit sur l'évolution morphologique *in situ* (par diffusion) mais aussi sur le rôle des différents réactifs susceptibles d'intervenir lors de la réaction.

3- Propriétés magnétiques des nanocristaux sphériques et nanobâtons

Connaissant l'anisotropie magnétique du cobalt massif de structure *hc*, ($K = 4,1 \times 10^5$ J/m³), le diamètre superparamagnétique pour un nanocristal sphérique peut être estimé par la relation:

$$D_{cr}^{spm} = \left(\frac{6}{\pi} V_{cr}^{spm} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Où : D_{cr}^{spm} est le diamètre superparamagnétique critique et $V_{cr}^{spm} = \left(\frac{25k_b T}{K} \right)$ est le volume critique de la particule à la température ambiante [42].

Le diamètre critique superparamagnétique des nanocristaux de cobalt *hc* ainsi calculé est de 8 nm : les particules supérieures à 8 nm devraient donc être ferromagnétiques à la température ambiante. Cela devrait être le cas des nanocristaux de cobalt *hc* de 9,2 nm de diamètre. Pour confirmer cette hypothèse, des mesures magnétiques ont été réalisées sur les nanocristaux de 9,2 nm dilués en solution (c'est-à-dire, sans interactions magnétiques) mais aussi sur une assemblée de nanocristaux obtenue par le dépôt de la solution colloïdale sur du scotch, suivi d'une évaporation du solvant.

Les courbes d'aimantation correspondant à la variation du moment magnétique en fonction du champ magnétique à 3 K et 300 K sont rapportées sur les Figure II- 13 et Figure II- 14. Ces courbes sont normalisées par rapport à l'aimantation à saturation *Ms*.

Pour effectuer ces mesures, un magnétomètre VSM (Vibrating Sample Magnetometer) a été utilisé dans le cas des échantillons déposés sur le scotch, alors qu'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) a été utilisé dans le cas des échantillons en solution (isolés) du fait de la plus faible quantité de matière.

3-1- Nanocristaux sphériques en phase liquide

La courbe ZFC-FC rapportée sur la Figure II- 13(C) des nanocristaux de 9,2 nm en solution ne montre pas de température de blocage du moins jusqu'à 300K, alors que la courbe ZFC-FC des nanocristaux de 7,8 nm montre un maximum à T = 265 K. Ces observations sont cohérentes avec le comportement ferromagnétique à température ambiante attendu pour les nanocristaux *hc* de 9,2 nm (supérieur au diamètre critique) et superparamagnétique pour les nanocristaux de 7,8 nm (inférieur au diamètre critique de 8 nm). Par ailleurs, un léger épaulement vers 100 K est observé, qui peut être attribué soit à la présence d'une autre population de nanocristaux, soit à la présence d'oxyde. Cependant l'hypothèse de la présence d'une autre population peut être écartée, car nous n'avons pas observé d'autres populations en MET (autre que les 7,8 nm). L'hypothèse de l'oxydation est plus probable, le cobalt étant connu pour être très sensible à l'oxydation d'autant plus que l'agent stabilisant (oléylamine) est ancré faiblement sur le cobalt contrairement aux acides carboxyliques. Cette pollution peut avoir eu lieu durant la préparation de l'échantillon et la mise en froid dans le magnétomètre SQUID puisque nous n'observons pas cet effet sur la caractérisation MET.

Les courbes d'aimantations des nanocristaux de 9,2 nm et de 7,8 nm à 3 K et 300 K sont rapportées, respectivement sur la Figure II- 13 (A) et (B). Les nanocristaux de 9,2 nm présentent un champ coercitif (*Hc*) de 288 Oe à 3 K et de 70 Oe à 300 K, alors que les nanocristaux de 7,8 nm présentent un *Hc* de 429 Oe à 3 K et 42 Oe à 300 K. Les valeurs des champs coercitifs mesurés sont reportées sur le Tableau II- 6. Les valeurs du champ coercitif des nanocristaux diminuent avec la température comme le prévoit la théorie pour les nanocristaux ferromagnétiques.

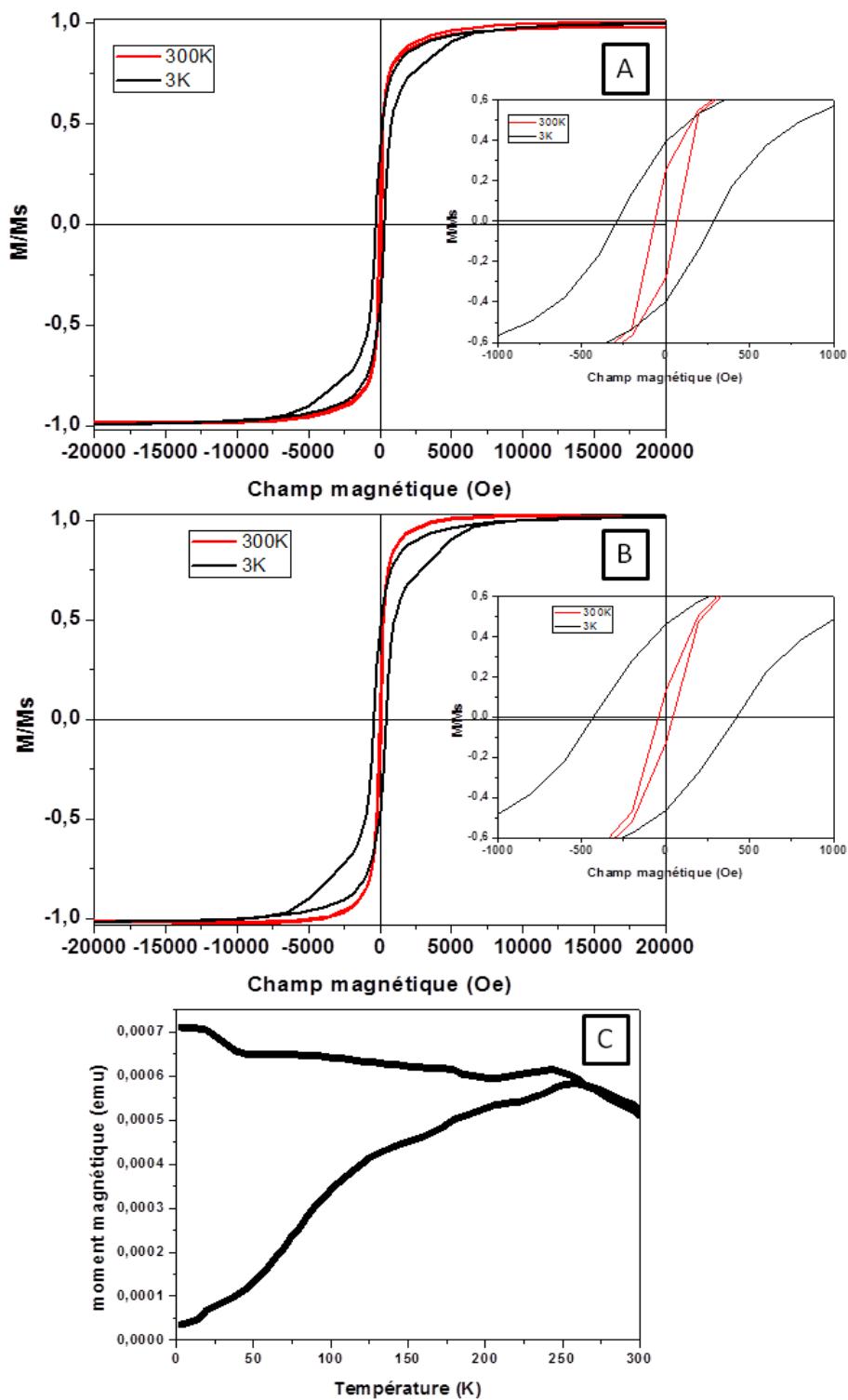


Figure II- 13 : Caractérisation magnétique des nanocristaux de 9,2 nm et de 7,8 nm de diamètre isolés en solution (A) Courbe d'aimantation des nanocristaux de 9,2 nm de diamètre à 3 et 300 K (B). Courbe d'aimantation des nanocristaux de 7,8 nm de diamètre à 3 et 300 K et (C) Courbe ZFC-FC des nanocristaux de 7,8 nm.

Tableau II- 6 : Paramètres magnétiques expérimentaux, coercivité H_C et rémanence réduite, M_r/M_s des nanocristaux du diamètre de 9,2 nm et 7,8 nm isolé en solution.

	NCs 9,2 nm		NCs 7,8 nm	
Température (K)	3	300	3	300
H_C (Oe)	288	70	429	42
M_r/M_s	0,40	0,30	0,46	0,15

De toute évidence, une courbe d'aimantation avec une hystérésis ouverte caractéristique d'un comportement ferromagnétique est observée à 3 K, ce qui était attendu mais aussi à 300 K. La saturation est atteinte dès 1 T. Curieusement, la coercivité, H_c , des nanocristaux de 7,8 nm de diamètre à 3 K est plus élevé que celle des nanocristaux de 9,2 nm, cela est probablement dû à la présence d'une couche d'oxyde. En effet, des interactions d'échange entre la couche d'oxyde formée et le cœur métallique de cobalt pourraient augmenter le champ coercitif des nanocristaux. Nous aurions pu attendre une coercivité nulle à 300K pour les nanocristaux de 7,8 nm, qui sont juste à la limite de la transition superparamagnétique-ferromagnétique. Ce n'est pas le cas puisque la coercivité est alors de $H_c= 42$ Oe à 300 K. Toutefois, il faut prendre en compte la distribution de taille et la présence, non négligeable, de particules de taille de 8nm jusqu'à 9 nm dans la queue de distribution (particules, qui elles, sont au-delà de taille critique). Cette distribution est également à l'origine de la largeur du pic de la ZFC. Néanmoins, ces observations et mesures confirment clairement le comportement ferromagnétique à la température ambiante des nanocristaux hc de 9,2 nm.

Il faut noter, dans le cas des nanocristaux isolés en solution, un rétrécissement de l'hystérèse d'aimantation autour des faibles valeurs de champ appliqué (effet « taille de guêpes »), moins visible cependant dans le cas des nanocristaux de 9,2 nm. Ceci traduit là encore un effet dû à la distribution de l'anisotropie magnétique du système, résultant de la distribution en taille ou de la présence de défauts cristallins à la surface des nanocristaux, plus présents à 7,8 nm qu'à 9,2 nm.

La rémanence réduite, $\frac{M_r}{M_s} = \frac{M(H)}{M_s}$ pour $H=0$, est aussi caractéristique de la structure

cristalline des nanomatériaux. Sa valeur théorique est de 0,5 pour une anisotropie uniaxiale (cas de hc -Co) et de 0,83 pour les nanocristaux sphériques présentant une anisotropie cubique (cas de cfc -Co) [42]. Expérimentalement, nous trouvons une valeur de 0,4, sauf dans le cas des nanocristaux de 7,8 nm à 300 K où elle est égale à 0,15. Les valeurs mesurées des

rémances réduites à 3 et 300 K sont reportées sur le Tableau II- 6. Cette valeur (0,4) est donc proche de la valeur attendue pour des nanocristaux sphériques présentant une anisotropie uniaxiale, (nanocristaux de cobalt *hc*). La valeur obtenue est certes inférieure à 0,50, mais cela peut s'expliquer par des effet de surface (spin canting, ou des perturbations des moments de surfaces liés à la présence de l'agent stabilisant), comme cela est généralement observé pour les nanoparticules magnétiques [42]. À 300 K, la faible valeur de la rémanence réduite des nanocristaux de 7,8 nm en solution est probablement due à l'absence de propriétés ferromagnétiques pour ces nanocristaux isolés proche de la transition super-paramagnétique.

3-2- Nanocristaux sphériques en phase solide

Les nanocristaux de diamètres de 9,2 nm et de 7,8 nm déposés en formant des assemblées après évaporation du solvant, présentent des courbes de ZFC-FC sans température de blocage. Ce qui indique que les assemblées des deux populations (9,2 nm et 7,8 nm) sont ferromagnétiques à température ambiante. Cela peut paraître surprenant pour les nanocristaux de 7,8 mn sauf que dans ce cas, l'existence d'interactions dipolaires entre les particules augmente l'anisotropie magnétique effective et peut conférer à l'assemblée un caractère ferromagnétique à température ambiante. Comme nous l'avons vu, les nanocristaux de 7,8 nm de diamètre sont très proches du diamètre critique superparamagnétique dans le cas de la structure *hc*, donc une légère augmentation de l'anisotropie du au champ d'interaction dipolaire est suffisante pour décaler la température de blocage vers de plus hautes températures, donc au-delà de 300K dans notre cas.

Cela est confirmé par l'étude des courbes d'aimantation des assemblées de nanocristaux (Figure II- 14). Elles montrent des hystérosis très marquées à 3 et 300 K pour les nanocristaux de 9,2 nm et de 7,8 nm, caractéristiques d'un comportement ferromagnétique. Cela confirme encore une fois la structure *hc* des nanocristaux. Nous avons enregistré pour les nanocristaux de 9,2 nm et de 7,8 nm respectivement un champ coercitif (*Hc*) de 760 Oe et 600 Oe à 3 K et de 208 Oe et 150 Oe à 300 K (Tableau II- 7). Ces valeurs de coercivité sont nettement plus élevées comparativement à celles des nanocristaux isolés. Cela est dû aux interactions dipolaires entre particules qui sont très proches l'une de l'autre dans ces échantillons.

Tableau II- 7 : Paramètres magnétiques expérimentaux, coercivité H_C et rémanence réduite, M_r/M_s des nanocristaux du diamètre de 9,2 nm et 7,8 nm en interaction.

	NCs 9,2 nm		NCs 7,8 nm	
Température (K)	3	300	3	300
H_C (Oe)	760	208	600	150
M_r/M_s	0,40	0,40	0,41	0,3

Les valeurs de l'aimantation rémanente réduite à 3K sont de 0,4 pour les deux tailles de nanocristaux de cobalt (Tableau II- 7). Cette valeur confirme la symétrie uniaxiale des nanocristaux de cobalt, il faut noter que la chute de la rémanence pour les nanocristaux de 7,8 nm à 300 K est beaucoup moins marquée, confirmant le caractère ferromagnétique à température ambiante des assemblées de nanocristaux de 7,8 et 9,2 nm de diamètre.

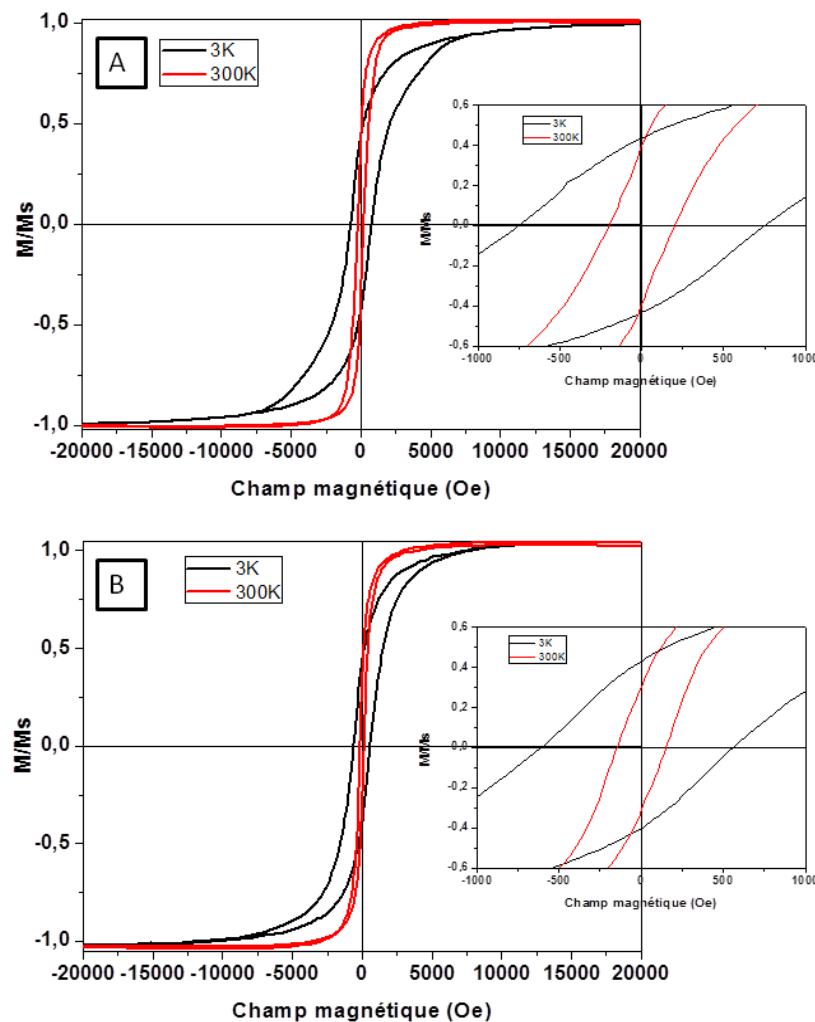


Figure II- 14 : Caractérisation magnétique des nanocristaux de 9,2 nm et de 7,8 nm déposés
 (A) Courbe d'aimantation des nanocristaux de 9,2 nm de diamètre à 3 K et 300 K (B) Courbe d'aimantation des nanocristaux de 7,8 nm de diamètre à 3 K et 300 K.

Là encore, la présence des interactions dipolaires entre les nanocristaux dans les assemblées contribue à augmenter le champ coercitif. Cela explique la différence des champs coercitifs entre les échantillons déposés et ceux en solution où ces interactions sont absentes. De même, les interactions dipolaires étant à longue distance, elles moyennent les effets de distribution d'anisotropie, l'effet « taille de guêpe » n'étant plus visible dans le cas des assemblées de nanocristaux.

3-3- Nanobâtons en phase liquide

Dans le cas des nanobâtons en solution, la courbe ZFC-FC ne présente pas de température de blocage. Les courbes d'aimantation à 3 et 300 K montrent des hystérosésis (présentées sur la Figure II- 15) qui confirment la présence de nanobâtons ferromagnétiques à température ambiante. Le champ coercitif H_C est de 380 Oe à 3 K et de 62 Oe à 300 K. Nous remarquons que le champ coercitif à 300 K est plus faible dans le cas des nanobâtons par rapport à celui des nanocristaux sphériques. Cela peut s'expliquer par le fait que le nombre d'atomes est plus important dans la nanosphère : en effet, un nanocristal de cobalt de 9,2 nm de diamètre est formé de 37405 atomes alors qu'un nanobâton de 2,3 nm de diamètre et de 25,2 nm de longueur est formé de 9605 atomes, ce qui correspond à 1/4 du nombre d'atomes d'un nanocristal sphérique.

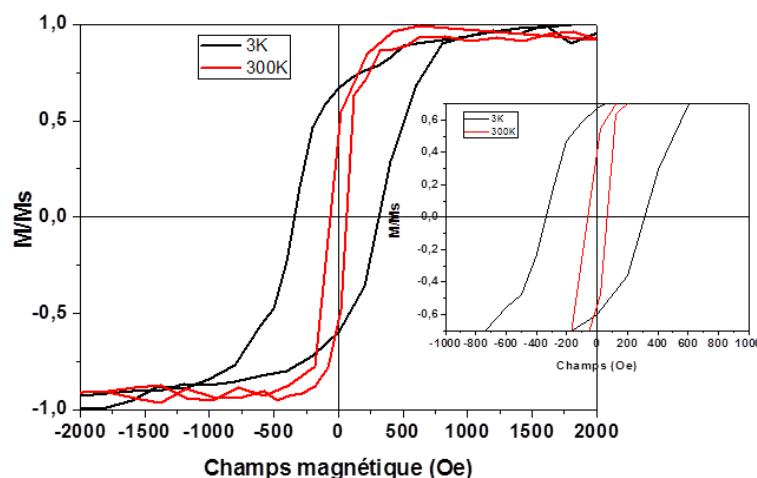


Figure II- 15 : Courbes d'aimantation des nanobâtons de cobalt en solution à 3 et 300 K.

Cependant, les valeurs de la rémanence réduite de 0,84 à 3 K et de 0,50 à 300 K, sont supérieures aux valeurs mesurées pour les nanocristaux sphériques. Cette forte augmentation

est due à l'anisotropie de forme des nanobâtons. Ainsi, les mesures magnétiques confirment la caractérisation structurale *hc* des nanobâtons.

4- Conclusion

Dans ce chapitre, une nouvelle synthèse de nanocristaux de cobalt est rapportée. Le protocole développé est simple car les nanocristaux sont obtenus en une seule étape, synthèse mono-tope. Ainsi, les nanocristaux obtenus sont soit de forme sphérique avec un diamètre de 9,2 nm, 7,8 nm et 2,5 nm, peu polydisperses, soit sous forme de nanobâtons avec un rapport d'aspect élevé (une inhomogénéité des tailles).

Dans cette synthèse simple, il est aisément de faire varier les paramètres de synthèse, tels que la quantité du précurseur et le temps de la réaction, ce qui permet de contrôler respectivement la taille et la morphologie des nanocristaux. En effet, des nanocristaux de cobalt *hc* de 7,8 nm et 2,5 nm de diamètre sont obtenus en diminuant la quantité du précurseur respectivement de moitié et d'un facteur quatre par rapport à la quantité utilisée pour obtenir les nanocristaux de 9,2 nm de diamètre. De plus, l'allongement du temps de la réaction conduit à une transition morphologique des nanocristaux sphériques vers des nanobâtons. Le mécanisme réactionnel de cette synthèse est étudié dans le chapitre III.

La caractérisation structurale révèle que ces nano-objets sont des monocristaux d'une structure cristalline *hc* et sans défauts structuraux visibles. La structure *hc* est confirmée sur tous les nanocristaux sphériques de 9,2 nm et 7,8 nm, ainsi que sur les nanobâtons. Cependant, il reste des ambiguïtés sur la détermination claire de la structure cristallographique des nanobâtons.

Les propriétés magnétiques des nanocristaux et des nanobâtons ont été étudiées. Elles montrent des propriétés ferromagnétiques à la température ambiante pour les nanocristaux de 9,2 nm et les nanobâtons. Pour les nanocristaux de 7,8 nm, un comportement ferromagnétique est observé pour des températures inférieures à 265 K. Ces études confirment la structure *hc* des nanocristaux de cobalt obtenus par la synthèse mono-tope. Par ailleurs, les courbes d'aimantation des nanocristaux de 7,8 nm, ont révélé la probabilité de leur oxydation en phase liquide, ce qui présente une limite pour notre système. Il devrait être possible d'augmenter la stabilité de ces nanocristaux et de minimiser l'oxydation en changeant l'agent stabilisant (amine) par l'acide oléique qui est connu pour être un bon stabilisant pour les nanoparticules de cobalt, cela peut se faire après synthèse.

Références

- [1] C. Petit, M.P. Pileni, Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 1805-1810.
- [2] I. Lisiecki, Size, Shape, and Structural Control of Metallic Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 12231-12244.
- [3] I. Lisiecki, M.P. Pileni, Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles, *Langmuir*, 19 (2003) 9486-9489.
- [4] D. Parker, I. Lisiecki, C. Salzemann, M.-P. Pileni, Emergence of New Collective Properties of Cobalt Nanocrystals Ordered in fcc Supracrystals: II, Magnetic Investigation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 12632-12638.
- [5] M. Cavalier, M. Walls, I. Lisiecki, M.-P. Pileni, How Can the Nanocrystallinity of 7 nm Spherical Co Nanoparticles Dispersed in Solution Be Improved?, *Langmuir*, 27 (2011) 5014-5020.
- [6] B. Kowalczyk, I. Lagzi, B.A. Grzybowski, Nanoseparations: Strategies for size and/or shape-selective purification of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16 (2011) 135-148.
- [7] V.F. Puntes, D. Zanchet, C.K. Erdonmez, A.P. Alivisatos, Synthesis of hcp-Co Nanodisks, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 12874-12880.
- [8] N. Zheng, J. Fan, G.D. Stucky, One-Step One-Phase Synthesis of Monodisperse Noble-Metallic Nanoparticles and Their Colloidal Crystals, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 6550-6551.
- [9] A. Andrieux-Ledier, B. Tremblay, A. Courty, Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 14850-14857.
- [10] N. Goubet, J. Richardi, P.A. Albouy, M.P. Pileni, How to Predict the Growth Mechanism of Supracrystals from Gold Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 417-422.
- [11] M. Aresta, M. Rossi, A. Sacco, Tetrahedral complexes of cobalt(I), *Inorganica Chimica Acta*, 3 (1969) 227-231.
- [12] H.-Y. Rhyoo, B.Y. Lee, H.K. Bae Yu, Y.K. Chung, Study of the reactivity of ClCo(PPh₃)₃, *Journal of Molecular Catalysis*, 92 (1994) 41-49.
- [13] C. Petit, A. Taleb, M.-P. Pileni, Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles, *Advanced Materials*, 10 (1998) 259-261.
- [14] C. Petit, C. Salzemann, A. Demortiere, Platinum and Palladium Nanocrystals: Soft Chemistry Approach to Shape Control from Individual Particles to Their Self-Assembled

Superlattices, in: Complex-Shaped Metal Nanoparticles, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 305-337.

[15] S. Moudrikoudis, L.M. Liz-Marzán, Oleylamine in Nanoparticle Synthesis, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 1465-1476.

[16] Z. Huo, C.-k. Tsung, W. Huang, X. Zhang, P. Yang, Sub-Two Nanometer Single Crystal Au Nanowires, *Nano Letters*, 8 (2008) 2041-2044.

[17] Y. Yu, W. Yang, X. Sun, W. Zhu, X.Z. Li, D.J. Sellmyer, S. Sun, Monodisperse MPt (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoparticles Prepared from a Facile Oleylamine Reduction of Metal Salts, *Nano Letters*, 14 (2014) 2778-2782.

[18] C. Petit, Z.L. Wang, M.P. Pileni, Ferromagnetic cobalt nanocrystals achieved by soft annealing approach—From individual behavior to mesoscopic organized properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 312 (2007) 390-399.

[19] A. Demortière, C. Petit, First Synthesis by Liquid–Liquid Phase Transfer of Magnetic CoxPt100-x Nanoalloys, *Langmuir*, 23 (2007) 8575-8584.

[20] F. Dassenoy, M.J. Casanove, P. Lecante, C. Pan, K. Philippot, C. Amiens, B. Chaudret, Size and composition effects in polymer-protected ultrafine bimetallic PtxRu1-x (0<x<1) particles, *Physical Review B*, 63 (2001) 235407.

[21] H. Brune, A. Courty, C. Petit, V. Repain, Self-assembly of nano-alloys in Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications, Newnes, 2013.

[22] Z.L. Wang, Structural Analysis of Self-Assembling Nanocrystal Superlattices, *Advanced Materials*, 10 (1998) 13-30.

[23] N. Goubet, J. Richardi, P.-A. Albouy, M.-P. Pileni, Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media?, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 2693-2704.

[24] K. Ouhenia-Ouadahi, A. Andrieux-Ledier, J. Richardi, P.-A. Albouy, P. Beaunier, P. Sutter, E. Sutter, A. Courty, Tuning the Growth Mode of 3D Silver Nanocrystal Superlattices by Triphenylphosphine, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 4380-4389.

[25] I. Lisiecki, P.A. Albouy, M.P. Pileni, Face-Centered-Cubic “Supracrystals” of Cobalt Nanocrystals, *Advanced Materials*, 15 (2003) 712-716.

[26] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt3 Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 11480-11485.

[27] H. Portalès, N. Goubet, S. Sirotkin, E. Duval, A. Mermet, P.-A. Albouy, M.-P. Pileni, Crystallinity Segregation upon Selective Self-Assembling of Gold Colloidal Single Nanocrystals, *Nano Letters*, 12 (2012) 5292-5298.

[28] J.E. Martin, J.P. Wilcoxon, J. Odinek, P. Provencio, Superlattices of Platinum and Palladium Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 971-978.

- [29] A. Courty, A.I. Henry, N. Goubet, M.P. Pileni, Large triangular single crystals formed by mild annealing of self-organized silver nanocrystals, *Nat Mater*, 6 (2007) 900-907.
- [30] A. Demortiere, P. Launois, N. Goubet, P.A. Albouy, C. Petit, Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional and Three-Dimensional Superlattices, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 14583-14592.
- [31] H. Chan, A. Demortière, L. Vukovic, P. Král, C. Petit, Colloidal Nanocube Supercrystals Stabilized by Multipolar Coulombic Coupling, *ACS Nano*, 6 (2012) 4203-4213.
- [32] D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, C.B. Murray, A.V. Titov, P. Král, Dipole–Dipole Interactions in Nanoparticle Superlattices, *Nano Letters*, 7 (2007) 1213-1219.
- [33] N. Goubet, J. Richardi, P.-A. Albouy, M.-P. Pileni, Gold Nanocrystals: Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media? (*Adv. Funct. Mater.* 14/2011), *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) n/a-n/a.
- [34] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G.H.M. Calis, J.W.A. van der Velden, Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ — ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe, *Chemische Berichte*, 114 (1981) 3634-3642.
- [35] C. Amiens, D. Decaro, B. Chaudret, J.S. Bradley, R. Mazel, C. Roucau, Selective synthesis, characterization, and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles stabilized by carbonyl and phosphine-ligands, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1993) 11638-11639.
- [36] H.T. Yang, C.M. Shen, Y.G. Wang, Y.K. Su, T.Z. Yang, H.J. Gao, Stable cobalt nanoparticles passivated with oleic acid and triphenylphosphine, *Nanotechnology*, 15 (2004) 70.
- [37] D. Ciuculescu, F. Dumestre, M. Comesáñ-Hermo, B. Chaudret, M. Spasova, M. Farle, C. Amiens, Single-Crystalline Co Nanowires: Synthesis, Thermal Stability, and Carbon Coating, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 3987-3995.
- [38] A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki, M.P. Pileni, Is the anion the major parameter in the shape control of nanocrystals?, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7492-7500.
- [39] M. Aslam, L. Fu, M. Su, K. Vijayamohanan, V.P. Dravid, Novel one-step synthesis of amine-stabilized aqueous colloidal gold nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 1795-1797.
- [40] S. Gomez, K. Philippot, V. Colliere, B. Chaudret, F. Senocq, P. Lecante, Gold nanoparticles from self-assembled gold() amine precursors, *Chemical Communications*, (2000) 1945-1946.
- [41] H. Kura, T. Ogawa, Synthesis and growth mechanism of long ultrafine gold nanowires with uniform diameter, *Journal of Applied Physics*, 107 (2010) 074310.
- [42] A.P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*, Springer Berlin Heidelberg, 2009.

*Chapitre III : Mécanisme réactionnel
de formation des nanocristaux de
cobalt*

Chapitre III

Mécanisme réactionnel de formation des nanocristaux de cobalt

1- Rôle de l'oléylamine	105
1-1-Effet de la double liaison.....	105
1-2-Effet de la longueur de chaîne carbonée	107
1-3-Effet de la fonction amine	108
2- Mécanisme de dismutation.....	108
3- Effet de l'amine sur la taille et la cristallinité des nanoparticules.....	112
4- Influence des paramètres physico-chimiques sur la synthèse des nanocristaux	114
4-1-Injection à chaud	114
4-2-Effet de l'environnement.....	115
5- Effet de l'halogène <i>R</i> du précurseur $[CoR(PPh_3)_3]$ sur la synthèse des Nanocristaux de Cobalt	117
6- Conclusion.....	125
Référence.....	126

Nous avons rapporté dans le chapitre précédent une nouvelle synthèse mono-topo de nanocristaux de cobalt *hc* ferromagnétiques à la température ambiante à partir d'un précurseur organométallique de cobalt(I) solubilisé dans l'oléylamine (Figure III- 1). Cela soulève des questions sur le mécanisme de formation de ces nanoparticules de cobalt, en particulier le rôle de l'oléylamine, seul composant susceptible de réduire le complexe de cobalt.

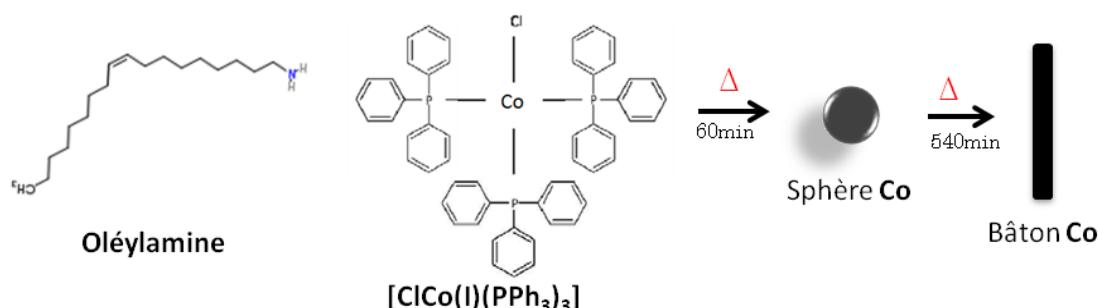


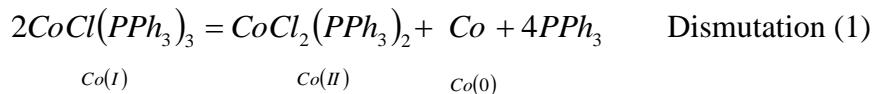
Figure III- 1 : Schéma réactionnel de la synthèse conduisant à la formation des nanocristaux de cobalt.

L'oléylamine est largement utilisé dans la synthèse de nanostructures [1] [2]. En particulier, il peut jouer le rôle de donneur d'électrons à des températures élevées et servir ainsi d'agent réducteur doux [3]. Son haut point d'ébullition, 350°C, permet de l'employer pour des synthèses à haute température. Par ailleurs, l'oléylamine peut, non seulement agir comme solvant pour de nombreux composés organiques et inorganiques, mais également être utilisé comme agent stabilisant. Ainsi, des nanobâtons de cobalt *hc* ont été obtenus par décomposition d'un sel organométallique ($[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$) à température modérée (environ 150 °C) et sous une pression élevée de dihydrogène. Dans ce cas, le mécanisme de croissance des nanotiges proposé pourrait être lié à la coordination préférentielle de l'agent stabilisant sur une des faces d'un germe métallique [4].

Le précurseur de cobalt utilisé dans cette synthèse est un complexe tétracoordiné de cobalt monovalent (Co(I)) de formule $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Dans la littérature, il est rapporté que, sous atmosphère d'azote et à la température de 177 °C, ce complexe présente une propriété de dismutation complète dans le benzène et dans le dichlorométhane [5]. Alors que cette

dismutation est seulement partielle à la température ambiante. De plus, il a été également mentionné que la vitesse de dismutation augmente avec la température.

La dismutation de ce précurseur conduit à la formation d'un complexe pentacoordiné $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (où l'atome de cobalt Co(II) est bivalent), à un composé organique (PPh_3) et à un atome de cobalt métallique, Co(0) selon la réaction (1) :



Ainsi deux mécanismes peuvent être envisagés dans la formation de nanoparticules de Co métalliques dans l'oléylamine : la dismutation du précurseur dans l'oléylamine ou bien sa réduction chimique par l'oléylamine.

Dans ce chapitre, nous rapportons des éléments expérimentaux qui permettent de déterminer le mécanisme réactionnel.

1- Rôle de l'oléylamine

L'oléylamine est une amine insaturée. Elle est constituée d'une fonction amine et d'une chaîne de 18 carbones contenant une double liaison entre le neuvième et le dixième carbone (Figure III-1). Ainsi, elle possède deux particularités chimiques, chacune susceptible d'intervenir dans le mécanisme et que nous allons considérer séparément : le groupement amine et la double liaison ($\text{C}=\text{C}$).

1-1- Effet de la double liaison

Le rôle de la double liaison dans le mécanisme de réaction mettant en jeu l'oléylamine est une question souvent posée, car la double liaison $\text{C}=\text{C}$ peut servir de réducteur doux, elle peut présenter une réactivité [1], [6]. Ainsi, pour mettre en évidence le rôle exact de sa double liaison dans la formation des nanocristaux de cobalt, nous avons considéré le même protocole de synthèse que celui rapporté dans le chapitre II mais en remplaçant l'oléylamine par l'octadécylamine. Il s'agit d'une amine saturée de même longueur de chaîne carbonée (C_{18}) mais sans double liaison.

L'octadécylamine, contrairement à l'oléylamine, est solide à température ambiante. Nous considérons donc une quantité de 8,19 g d'octadécylamine ($3,04 \times 10^{-2}$ moles) placé dans un flacon réactionnel contenant 0,25 mmol de précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Le mélange du précurseur avec l'octadécylamine est mis sous agitation dans un bain de sable (Drysyn)

préalablement chauffé à 100 °C, ce qui correspond à la température de fusion de l'octadécyamine puis nous appliquons la même montée en température (5 °C/min) que celle utilisée précédemment jusqu'à atteindre 230 °C. Le changement de couleur caractéristique de la formation du cobalt métallique est observé au bout de 50 min. Les nanoparticules sont lavées puis redispersées dans le toluène, selon le même protocole que précédemment, avant d'être déposées sur une grille de microscopie. La Figure III- 2 montre les clichés MET des nanocristaux de cobalts obtenus dans l'octadécyamine (Figure III- 2A) et l'oléylamine (Figure III- 2B). Des nanocristaux sphériques caractérisés par un diamètre moyen de 8,50 nm et 15% de polydispersité sont obtenus. Ils sont légèrement plus petits et moins polydisperses que ceux obtenus par la synthèse dans l'oléylamine (9,2 nm et 16 %). Toutefois, ils présentent peu de changements qualitatifs. En particulier il n'y a pas de différences de morphologie des nanoparticules produites en utilisant l'octadécyamine ou l'oléylamine comme cela a pu être rapporté dans la littérature [7].

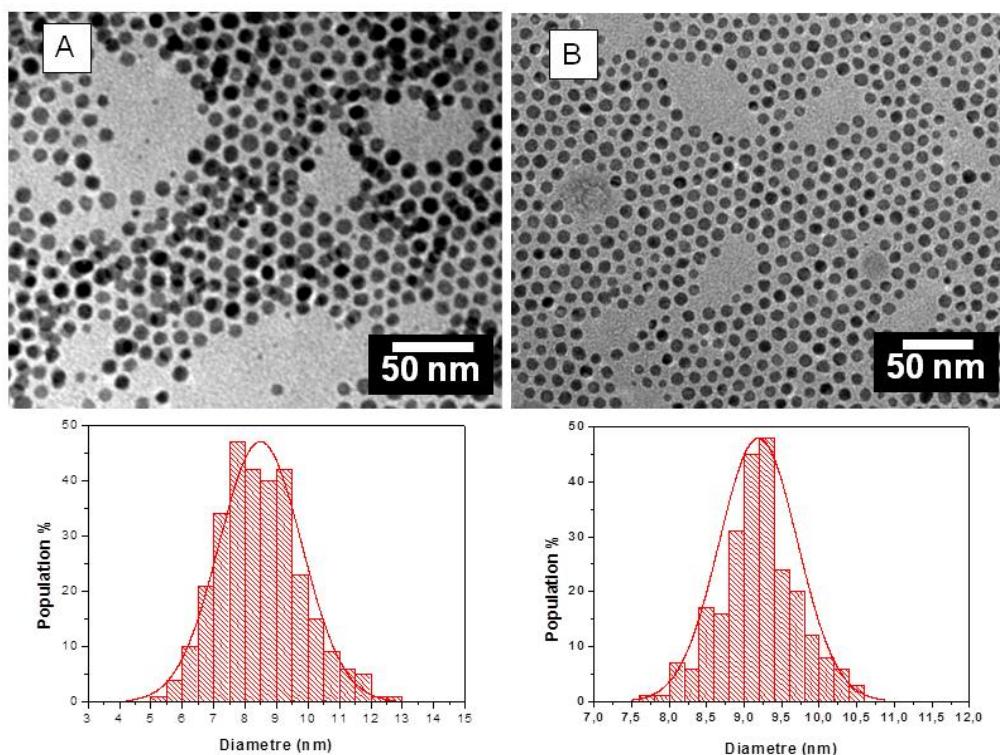


Figure III- 2 : Images MET et histogrammes de tailles des nanocristaux de cobalt, (A) avec l'octadécyamine (B) avec l'oléylamine.

Ces résultats montrent expérimentalement que la double liaison de l'oléylamine ne participe pas au mécanisme de formation des nanocristaux de cobalt sphériques. Qu'en est-il de la fonction amine et de l'influence de la longueur de la chaîne?

1-2- Effet de la longueur de chaîne carbonée

Pour étudier l'effet de la longueur de chaîne des amines sur la synthèse des nanocristaux, le même protocole de synthèse a été utilisé en remplaçant l'octadécylamine (C_{18}) par l'octylamine ($C_8H_{19}N$), qui est une amine linéaire avec une chaîne de 8 carbones. Ainsi, une quantité du précurseur équivalente à une concentration de 0,25 mmol est dissoute dans 10 mL d'octylamine, liquide à température ambiante, puis chauffée selon la même rampe en température. Le changement de couleur caractéristique de la formation de cobalt métallique est observé au bout de 60 min. Les nanoparticules sont extraites et redispersées dans le toluène avant d'être déposées sur une grille de microscopie pour analyse. Des nanocristaux sphériques de plus petites tailles (4,9 nm) et de faible polydispersité (11,7 %) sont obtenus (Figure III- 3A). La diffraction électronique réalisée sur un ensemble de nanoparticules révèle les deux triplets caractéristiques de la structure *hc*, similaire à celle des sphères de 9,2 nm obtenues dans l'oléylamine. Toutefois, lors de l'exposition au faisceau d'électrons, nous observons une oxydation de ces NCs de cobalt contrairement à ceux stabilisés par des chaînes plus longues.

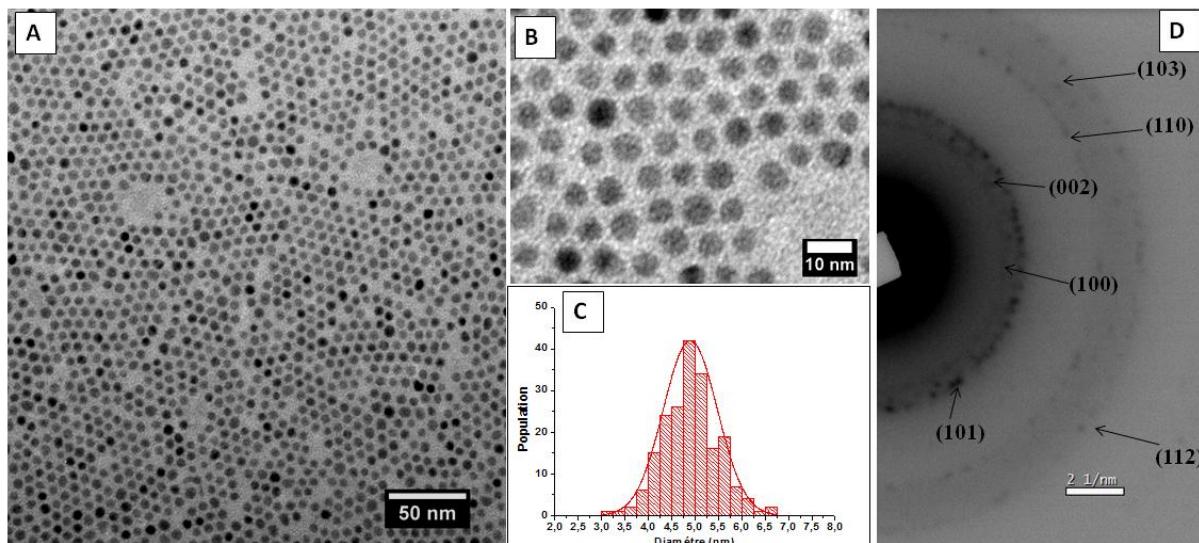


Figure III- 3 : (A et B) Images MET des nanocristaux de cobalt obtenus avec l'octylamine, (C) histogramme de taille correspondant et (D) la diffraction électronique obtenue sur une assemblée de nanoparticules.

Ainsi, quelle que soit l'amine saturée utilisée comme agent passivant/solvant, il est possible de synthétiser des nanoparticules de cobalt *hc*. Ceci montre de toute évidence que la double liaison n'est pas responsable de la formation de tels nano-objets. Il est néanmoins important de noter qu'il est possible de contrôler la taille des nanocristaux en changeant simplement la nature de l'amine.

1-3- Effet de la fonction amine

Nous nous sommes interrogés sur le rôle de la fonction amine dans le processus de réduction de Co(I) vers Co(0). Est-il possible que la fonction amine joue le rôle de donneur d'électrons dans cette synthèse? Pour répondre à cette question, nous avons considéré la même synthèse mais en remplaçant l'oléylamine par un alcène à 18 carbones : l'octadécène ($C_{18}H_{36}$). Ainsi, 0,25 ml de précurseur $[CoCl(PPh_3)_3]$ sont dispersés dans 10,81 ml d'alcène ($3,04 \times 10^{-2}$ moles). Au bout de 60 min, un précipité noir magnétique, caractéristique de la formation de cobalt métallique apparaît. L'absence d'agent passivant dans le milieu réactionnel ne permet pas de récupérer les nanoparticules en solution, lesquelles s'agrègent sur le barreau aimanté formant un dépôt massif. Néanmoins, ce résultat montre qu'il est possible de former du cobalt réduit, Co(0), à partir d'un précurseur Co(I). Cela met en évidence le fait que l'amine n'a pas de rôle spécifique dans le processus de réduction du Co(I) en Co(0).

Ces différents résultats, variation de la longueur de la chaîne carbonée de l'amine, insaturation de l'amine (avec et sans double liaison) et même le remplacement de l'amine par un alcène, permettent d'exclure la formation de nanoparticules de cobalt selon un mécanisme réactionnel de réduction chimique du précurseur Co(I) en Co(0). Il nous faut envisager un mécanisme de dismutation selon l'équation de réaction (1).

2- Mécanisme de dismutation

Si le mécanisme réactionnel est une réaction de dismutation, tel que le montre l'équation de dismutation (1), nous devons, en plus des atomes métalliques de Cobalt Co(0), obtenir dans le milieu, des espèces Co(II) sous la forme $[CoCl_2(PPh_3)_2]$.

Lors du processus de lavage à l'éthanol, un précipité noir de Co(0) est obtenu ainsi qu'un surnageant bleu. Le précipité redispersé dans le toluène contient les nanoparticules de

Co caractérisées par MET. Le surnageant bleu, quant à lui, a été caractérisé par spectroscopie UV-Visible. Selon la réaction (1), le composé Co(II) devrait correspondre au complexe organométallique $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ qui est un produit commercial. Afin de déterminer sans ambiguïté l'espèce présente en solution, nous avons donc comparé les spectres d'absorption UV-Visible du surnageant et du composé organométallique $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ commercial.

L'éthanol du surnageant est évaporé et la poudre bleue obtenue est re-solubilisée dans de l'oléylamine. La solution obtenue est comparée au complexe commercial lui aussi solubilisé dans l'oléylamine. La Figure III-4 montre la superposition des deux spectres obtenus. Les deux spectres UV-Visible présentent des bandes d'absorption larges entre 400 nm et 650 nm, qui pourraient être attribuées aux transitions *d-d* du complexe de Co(II). La similitude des deux spectres tendrait à confirmer que le surnageant est bien une solution du complexe de Co(II), issu de la dismutation du précurseur de Co(I). Les différences d'intensité d'absorption peuvent s'expliquer par la différence de quantités de matières dans les deux solutions.

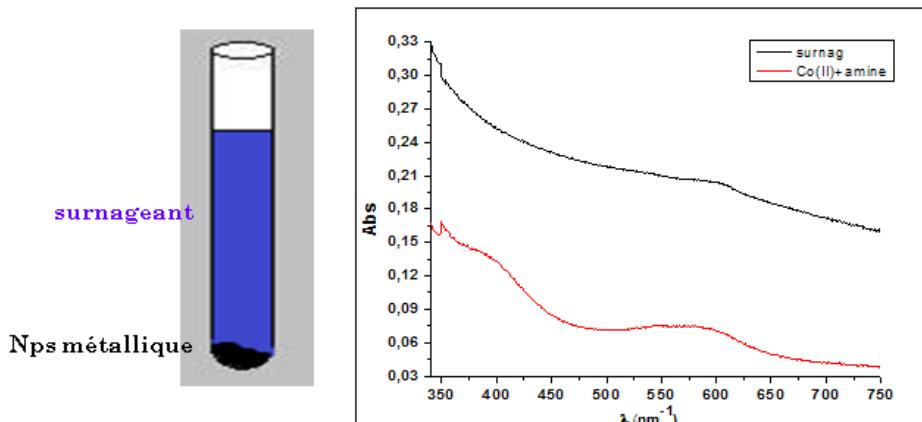


Figure III- 4 : Spectres d'absorption *UV-Visible* du surnageant de la synthèse et du complexe commercial $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ solubilisé dans l'oléylamine.

Une autre confirmation de la présence du Co(II) a été obtenue par des mesures préliminaires en spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS) réalisées par le groupe du Pr. François Rochet (LCP-MR, UPMC), sur un film de nanocristaux sphériques *hc*. Le spectre enregistré (Figure III- 5) révèle un pic caractéristique de la bande $2p_{3/2}$ à 778,3 eV, qui correspond au cobalt de degré de valence 0 [8]. Nous observons également une structure à 781,3 eV, qui pourrait correspondre à un oxyde ou à un hydroxyde de cobalt (II) et aussi un pic satellite à 787,5 eV, qui est intense pour les oxydes/hydroxydes de cobalt (II) [9]. Le

déplacement de l'énergie de liaison entre Co(0) et Co(II) et entre le Co(0) et Co(OH)₂ est de respectivement 1,9 eV et 2,3 eV. Alors qu'il est de 1,5 eV entre Co(0) et Co dans le Co₃O₄. Le déplacement observé ici entre Co(0) et le pic de l'oxyde est de ~3 eV, ce qui laisse penser à la présence de l'hydroxyde Co(OH)₂. Ces résultats confirment la présence du cobalt métal mais aussi du Co(OH)₂ qui pourrait résulter de l'hydro-oxydation du Co(II) issu de la dismutation de Co(I) lors de l'étape de lavage des nanocristaux après la synthèse. D'autres études sont nécessaires pour confirmer ces premiers résultats, notamment des études in-situ lors de la synthèse.

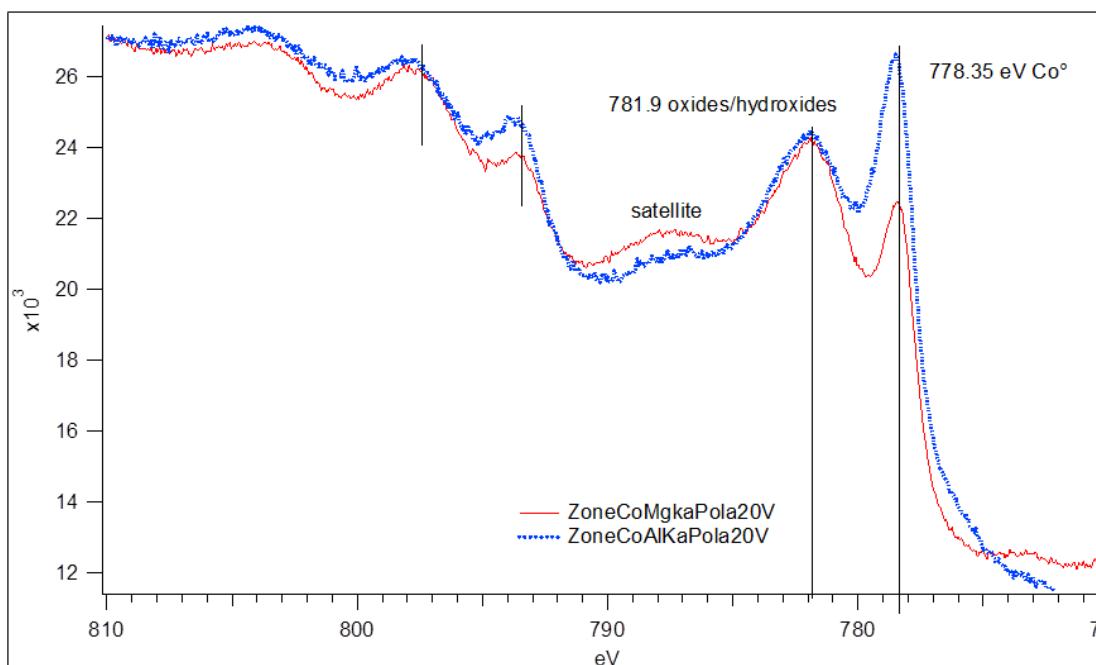


Figure III- 5 : Spectre XPS d'un film de nanocristaux de cobalt *hc* déposés sur silicium.

Toutes ces observations étayent la thèse de la dismutation du Co(I) pour former du cobalt métallique Co(0) et un complexe de Co(II). Ainsi, les atomes de Co(0), après les étapes de nucléation et de croissance vont conduire à la formation de nanoparticules de cobalt stabilisées par l'oléylamine et/ou la triphénylphosphine alors que le complexe de Co(II) sera éliminé avec le surnageant lors du lavage. Par ailleurs, le fait de voir le Co(II) signifie qu'a priori l'oléylamine n'est pas un réducteur suffisamment fort pour le réduire. La présence de Co(II) est par ailleurs confirmée par une autre expérience simple qui consiste à ajouter dans le milieu réactionnel, oléylamine/précureur Co(I), un réducteur tel que le NaBH₄, connu comme étant un bon agent réducteur pour les précurseurs de cobalt (II) [10]. Dans ce cas, il

est important de noter qu'aucune coloration bleue du surnageant n'est observé lors de l'étape de lavage.

Cette synthèse conduit à la formation de deux populations distinctes de nanoparticules de cobalt, caractérisées par des diamètres moyens de 9,0 nm (8,9 %) et de 2,8 nm (17,7 %) (Figure III- 6). La diffraction électronique sur un ensemble de nanoparticules (Figure III- 6 C) révèle quatre distances inter-réticulaires de 2,13 Å, 1,87 Å, 1,21 Å et 1,12 Å correspondantes respectivement aux plans (100), (101), (110) et (103) de la structure *hc*. Ce résultat peut s'expliquer par l'existence de deux mécanismes différents (réduction et dismutation) conduisant à la formation des nanocristaux métalliques à partir du précurseur de Co(I) et en présence de NaBH₄. En effet, les nanoparticules de diamètre de 9 nm, similaires à celles obtenues dans la synthèse nominale (9,2 nm, polydispersité 6%, Figure II-2), laissent supposer que ces nanocristaux de grande taille sont obtenus par la croissance des germes métalliques provenant de la réaction de dismutation. L'absence du surnageant bleu laisse penser que les nanocristaux de très petites tailles résultent de la réduction rapide par le NaBH₄ du complexe [Co(II)Cl₂(PPh₃)₂] issu de la dismutation.

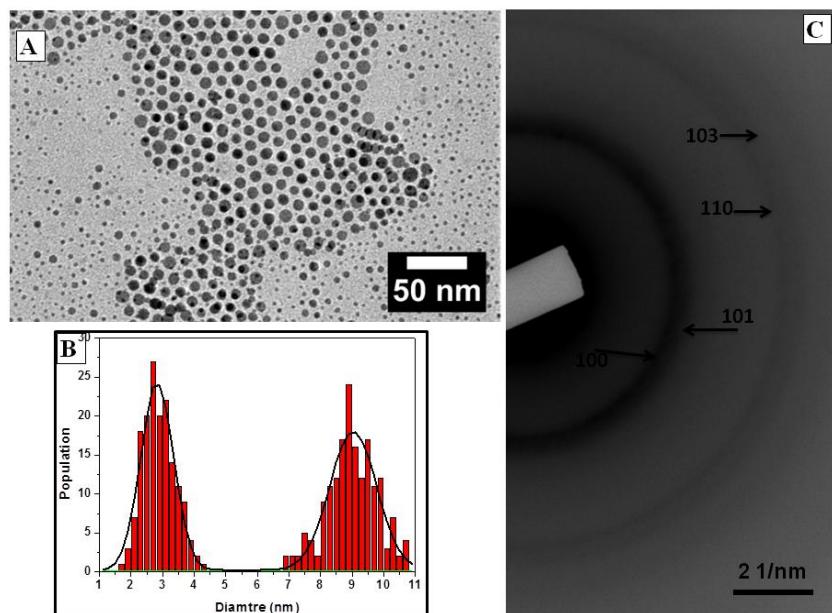


Figure III- 6 : (A) Cliché MET des nanoparticules de cobalt obtenues en présence de NaBH₄, (B) Histogramme de taille correspondant, (C) Diffraction électronique correspondante.

La synthèse par réduction du composé divalent du cobalt, Co(II), par le NaBH₄ mène souvent à des particules de structure *cfc* mal cristallisées et donc caractérisées par des anneaux

de diffraction diffus. La forte intensité des bandes correspondant aux particules de grandes tailles de structure hexagonale compacte mode *P* explique probablement l'absence de bandes caractéristique de la structure *cfc*, d'autant plus que les nanoparticules sont très petites et devraient présenter des raies de diffractions très larges et de faible intensité. Nous pouvons donc affirmer raisonnablement, sur la base de ces différentes observations, que le mécanisme de formation des nanoparticules de cobalt est un mécanisme simple basé sur la réaction de dismutation du précurseur $[\text{Co}(\text{I})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$.

3- Effet de l'amine sur la taille et la cristallinité des nanoparticules

Lors de l'étude sur l'effet de l'amine sur le mécanisme réactionnel, nous avons observé une variation de la taille des nano-objets. Dans le cas de l'octadécylamine, une légère diminution du diamètre moyen des nanoparticules de cobalt est observée. Cela est dû probablement à la longueur de la chaîne carbonée, qui est légèrement plus longue dans l'octadécylamine (24,31Å) par rapport à l'oléylamine (20,47 Å). En effet, l'oléylamine présente une configuration « *cis* », alors que l'octadécylamine (C_{18}) présente une configuration linéaire et cela malgré le nombre identique d'atomes de carbone composant les deux molécules.

Pour le cas des nanoparticules obtenues avec l'octylamine (C_8), la variation de taille selon la longueur de chaîne (entre l'octylamine et l'octadécylamine) va à l'encontre de ce que nous attendons dans le cas de synthèses colloïdales lorsque la longueur de chaîne de l'agent stabilisant varie. Du fait de la plus grande labilité des amines à chaînes courtes, les processus de croissance sont favorisés, ce qui aboutit à une augmentation du diamètre moyen des nanocristaux. Cela a été observé par Loubat et coll. [11] sur les nanoparticules d'or synthétisées par la réduction du sel HAuCl_4 dans l'amine seule. Cet effet a été également observé par Demortière et coll. lors de la synthèse de nanocristaux de CoPt [12] et de platine [13] par transfert de phase liquide-liquide. Il faut néanmoins noter que dans ces deux derniers cas, il s'agissait de la réduction d'un sel métallique complexé par des amines et/ou des agents de transfert. La situation est différente dans notre synthèse de par la nature du précurseur et du rôle particulier de l'amine à la fois agent passivant et solvant. On ne peut exclure un effet sur la stabilisation du complexe (déligandation), vitesse de nucléation, stabilisation des nucléi. Cela illustre, même dans un cas simple, la complexité de ces processus de nucléation croissance qui peuvent aussi être perturbés par les sous-produits de la réaction. Néanmoins,

deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la diminution de la taille des nanocristaux de cobalt:

La première hypothèse est que la dismutation du précurseur de cobalt (I) dans l'octylamine est plus rapide, ce qui induit la libération d'une grande quantité d'atomes de Co(0) et donc une grande vitesse de nucléation conduisant à la formation de particules plus petites.

La deuxième hypothèse met en jeu les sous-produits de la réaction et leur interaction avec le solvant : les différentes amines présenteraient une réactivité différente en présence de la triphénylphosphine (PPh_3) libérée lors de la dismutation du précurseur. Dans le cas de l'octylamine, qui est plus labile à la surface des nanocristaux [12,13], la triphénylphosphine (PPh_3) pourrait jouer le rôle d'agent stabilisant. Ainsi les nanocristaux formés seraient de plus petite taille en raison de la forme non linéaire et de l'encombrement de la molécule (gène stérique) qui empêcherait la croissance des nanocristaux de cobalt, comme cela est schématisé sur la Figure III- 7.

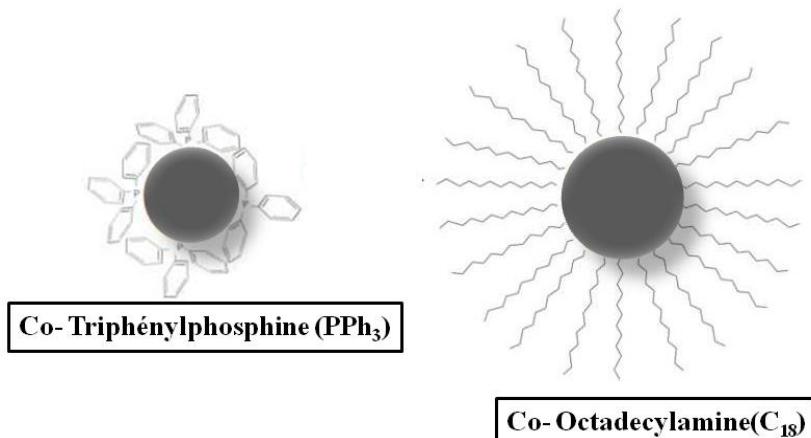


Figure III- 7 : Schéma de nanocristaux stabilisés par la triphénylphosphine (TPP) et par l'octadécylamine (C_{18}).

La diffraction électronique des nanoparticules obtenues avec l'octadécylamine (C_{18}) ne donne que des anneaux diffus alors que celles obtenues dans l'oléylamine et dans l'octylamine cristallisent dans une structure hexagonale compacte. Ceci suggère une modification de la cristallinité du matériau. Nous pouvons nous interroger sur cet effet, toutefois le temps nous a manqué pour optimiser et faire toutes les caractérisations nécessaires. Ainsi, il apparaît que l'amine utilisée dans la synthèse mono-tope a un effet sur la

taille et la nanocrystallinité. Il serait alors intéressant de voir si cette amine contribue au contrôle de forme en augmentant le temps de la réaction au-delà de 60 minutes de chauffage.

4- Influence des paramètres physico-chimiques sur la synthèse des nanocristaux

4-1- Injection à chaud

Pour étudier l'influence du procédé de chauffage progressif (rampe de 5 °C/min dans notre cas) sur la cinétique de formation des nanocristaux de cobalt, une synthèse est effectuée en injectant le précurseur $[CoCl(PPh_3)_3]$ dans le solvant (amine) préalablement chauffé à une température constante de 230 °C. Il faut préciser que la valeur de consigne de la rampe (5 °C/min) n'est pas la valeur réelle, du fait des problèmes de diffusion et de l'inertie du bain de sable chauffé, déjà mentionné dans le chapitre II. Au vu de la Figure II- 1, nous sommes plus proches d'une valeur réelle de 4 °C/min.

Dans le cas de la synthèse en présence d'une rampe en température, le mélange réactionnel est chauffé à partir de la température ambiante jusqu'au plateau de température (230 °C). Le changement de couleur caractéristique de la formation de cobalt métallique intervient au bout de 60 min. Au contraire, dans le cas de l'injection à chaud, un volume de 8 ml d'oléylamine est porté à la température de 230 °C, auquel une solution du précurseur de cobalt (221 mg de Co + 2 ml oléylamine) est injectée. La solution initialement marron devient instantanément noire, indiquant la formation des nanoparticules de cobalt. Cela veut dire qu'il y a un décalage de 60 min entre les deux synthèses.

Des prélèvements sont alors effectués à trois temps différents après l'injection du précurseur 45 min, 120 min et 480 min. Les trois prélèvements sont d'abord lavés, puis redispersés dans le toluène pour obtenir des solutions homogènes et enfin caractérisés par MET.

Les clichés obtenus aux différents temps de prélèvements sont rapportés sur la Figure III- 8. Au bout de 45 min de réaction à 230 °C, des nanocristaux sphériques d'un diamètre de 9 nm avec une polydispersité de 11 % (Figure III- 8) sont obtenus, ainsi que des nanobâtons qui ont commencé à se former. Après un temps de réaction plus long (120 min), des assemblées des deux populations constituées de sphères et de bâtons sont observées, avec une présence de petits nanocristaux à l'interface des deux populations déposées. Le taux de nanobâtons est plus élevé comparativement à celui de l'échantillon obtenu après 45 min. En augmentant encore plus le temps de la réaction à 480 min (toujours à une température constante de 230 °C), les nanobâtons sont majoritairement obtenus en présence d'une très

petite quantité de sphères. L'injection instantanée à chaud du précurseur favorise l'apparition abrupte d'une quantité élevée de monomères dans le système et présente une cinétique trop rapide pour pouvoir séparer les étapes de formation des sphères et de formation des bâtons. En effet, les nanobâtons sont formés au bout de 45 min de réaction en chauffant à une température constante de 230 °C (sans rampe de température) au lieu de 110 min de réaction à 230 °C (qui correspond à 170 min - 60 min du chauffage progressif avec rampe de 5 °C/min) avec la synthèse typique (Figure II-1).

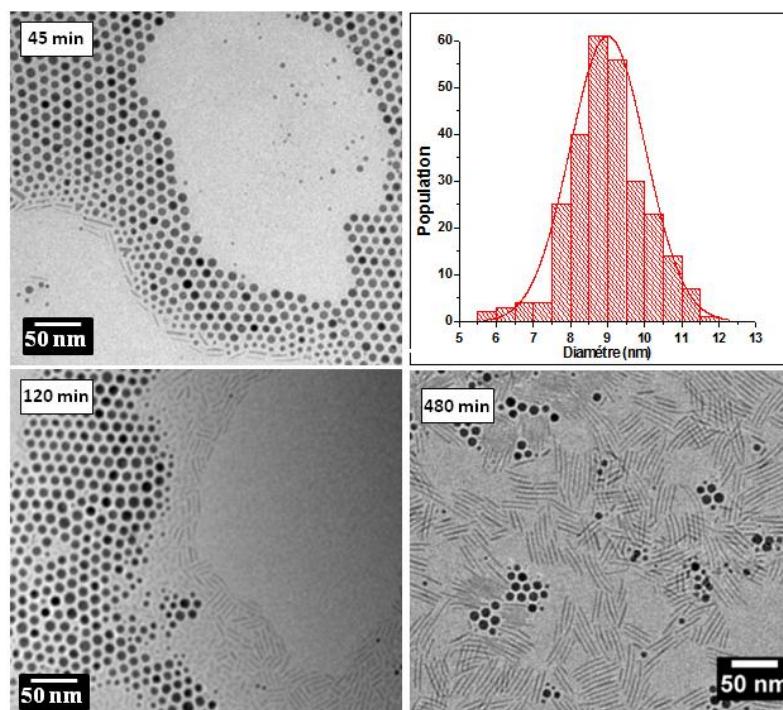


Figure III- 8 : Les nanocristaux obtenus par injection à chaud à différents temps de réaction 45 min, 120 min et 480 min. L'histogramme des sphères correspondant à 45 min.

4-2- Effet de l'environnement

Le cobalt est connu pour sa réactivité avec l'oxygène. Pour cette raison, l'élaboration de ces nanocristaux s'effectue sous atmosphère inerte. Comme il a été rapporté précédemment, toutes nos synthèses sont effectuées dans une boîte-à-gants sous flux d'azote. La présence de gaz dissous peut perturber la croissance des nanocristaux métalliques comme cela a été montré récemment dans le cas du platine [14]. Afin de voir l'influence de la nature du gaz sur la formation des nanocristaux de cobalt, nous avons effectué la même synthèse de référence à partir du précurseur organométallique $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ dans l'oléylamine en changeant le flux d'azote par un flux d'argon. Une image MET des nanoparticules obtenues sous argon est représentée sur la Figure III- 9(A). Elle montre la formation de nanoparticules

polydisperses de petites tailles. Ce résultat est nettement différent de celui obtenu dans le cas de la synthèse sous azote, représenté sur la Figure III- 9(B), où des nanoparticules de 9,2 nm avec une faible polydispersité, auto-organisées sont obtenues. Cela montre que l'azote est un élément important dans la synthèse et intervient dans le mécanisme de formation des nanoparticules. Récemment il a été montré, que la molécule de N₂ pouvait s'adsorber sur des clusters cationiques de type Co_n⁺ des valeurs de n comprise entre 8 et 17 [15]. Il s'agit typiquement de clusters tels que ceux que nous pouvons rencontrer dans l'étape de nucléation. Comme cela a été vu pour le platine [14], l'adsorption de petites molécules sur les nucléi, peut réduire la vitesse de croissance et donc mener à des particules plus grosses et moins polydisperses. En effet, la synthèse étant effectuée en boîte-à-gants sous balayage continu d'azote gaz, en utilisant des solvants dégazés par bullage d'azote, celui-ci peut se dissoudre dans la solution d'oléylamine et interagir avec le milieu réactionnel, notamment les nucléi de cobalt. Alors que l'argon, même dissous, ne présente pas de réactivité chimique particulière avec les réactifs. Outre l'exemple mentionné plus haut, dans la littérature, l'influence d'azote dissous a été étudiée dans les réactions des oxydes de céryum(III) et céryum(IV) avec lithium liquide [16]. Il a été observé, qu'une faible quantité d'azote dissoute dans le liquide métallique, favorisait la formation du mono-nitrile CeN en plus de Li₂O et de l'oxyde ternaire LiCeO₂. Alors qu'en présence d'une quantité relativement élevée d'azote la formation du nitrate ternaire Li₂CeN₂ est obtenue.

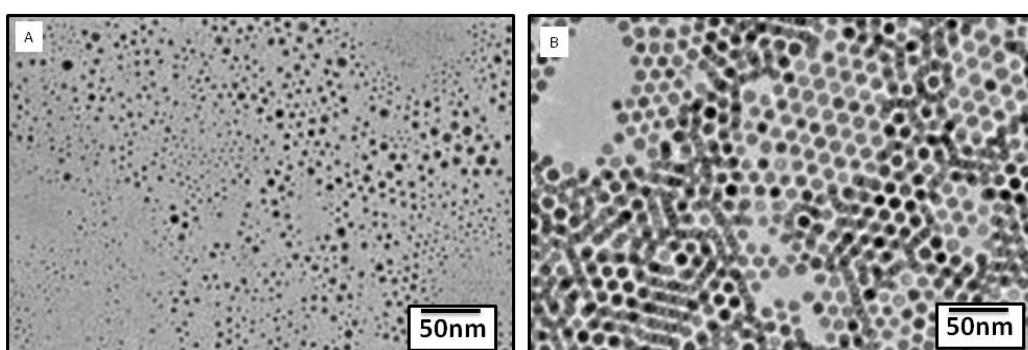


Figure III- 9 : Synthèse des nanoparticules de cobalt (A) sous argon, (B) sous azote.

L'effet de l'azote (N₂) sur la formation des nanoparticules de cobalt homogènes est un effet intriguant mais qui peut s'expliquer du fait de sa nature physico-chimique comme nous l'avons vu plus haut. Contrairement à l'argon qui est chimiquement inerte, le diazote possède un doublet non liant susceptible d'intervenir comme ligand ou complexant, ce qui peut alors

influencer le rapport des vitesses de nucléation/croissance. Des travaux de modélisation sont en cours de réalisation afin d'apporter des éléments de réponses concernant le rôle exact de l'azote dans la réaction de formation des nanoparticules de cobalt. Mais en tout état de cause, il montre que ce gaz, très souvent utilisé pour éviter l'oxydation des composés, n'est pas aussi inerte que nous le pensons dans le cas de la synthèse des nanocristaux métalliques.

5- Effet de l'halogène *R* du précurseur $[\text{CoR}(\text{PPh}_3)_3]$ sur la synthèse des Nanocristaux de Cobalt

La relation entre la taille des nanoparticules métalliques et la nature de l'halogène du précurseur a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches dans le cas de l'argent [17], [18]. Il a été montré que l'augmentation du potentiel standard du couple Ag^+/Ag du complexe d'argent $[\text{AgR}(\text{PPh}_3)]$ par modification du groupement $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou NO_3^- , induit une augmentation du taux de nucléation et par conséquence une diminution du diamètre moyen des nanoparticules d'argent [18].

Afin d'élargir la compréhension des facteurs qui permettent le contrôle de la morphologie des nanoparticules métalliques, les chercheurs ont étudié l'effet des ions halogénures sur le contrôle de formes des nanocristaux. Nous pouvons citer par exemple, les études sur des nanoparticules de Pd présentant une sélectivité élevée en catalyse selon leur morphologie. Les auteurs ont mis en évidence, qu'en fonction de l'halogénure ajouté au milieu réactionnel, différentes formes pouvaient être obtenues [19]. Ainsi en présence de chlorure (Cl^-) les nanoparticules obtenues sont de forme cubique tronquée, cuboctaédrique ou sous forme de petites particules jumelées, alors qu'en présence de bromure (Br^-) des nanocubes parfaits sont obtenus. En ajoutant des iodures, (I^-) des nanoparticules de formes irrégulières sont observées. Ces résultats ont été attribué à une adsorption sélective des halogénures sur des facettes spécifiques des nanoparticules [20]. Cette adsorption préférentielle affecte les cinétiques de croissance relatives des différentes facettes des particules, induisant ainsi des formes anisotropes.

Afin de déterminer l'effet de l'halogénure lié au cobalt dans le précurseur organométallique, (Cl^-) du précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ sur la formation des nanoparticules de cobalt, des synthèses ont été effectuées en utilisant des précurseurs similaires avec un halogène différent; les dérivés bromées, $[\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3]$ et iodé $[\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3]$ ont été comparés aux résultats obtenus avec $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. En effet, ces trois précurseurs organométalliques présentent des réactivités différentes selon la nature de l'halogène[5]. Nous avons comparé les

résultats de la synthèse mono-topo, en utilisant les trois dérivés halogénés $[\text{CoR}(\text{PPh}_3)_3]$ avec ($\text{R} = \text{Cl}$ ou Br ou I). De même que le précurseur chlorés, les deux précurseurs bromés, (Br^-), et iodés, (I^-) ont été synthétisés par le groupe MACO du laboratoire IPCM à l'UPMC. Le protocole utilisé est similaire à celui rapporté dans le chapitre II. Seule la nature du précurseur change.

Synthèse des nanoparticules de cobalt

Le protocole de synthèse mono-topo présenté dans le chapitre II a donc été appliqué aux précurseurs bromés et iodés. Les deux synthèses sont effectuées dans un flacon réactionnel contenant 0,25 mmol du précurseur organométallique de cobalt $[\text{CoR}(\text{PPh}_3)_3]$ avec ($\text{R} = \text{Br}^-$ ou I^-) mélangé à 10 ml d'oléylamine puis chauffé avec une rampe de température de 5 °C/min. L'agitation et le chauffage sont arrêtés après le changement de couleur du mélange du marron au noir, caractéristique de la formation du cobalt métallique. Il apparaît que la cinétique diffère selon l'halogène du précurseur. Le changement de coloration apparaît au bout de 30min (lorsque $T = 200$ °C) pour le précurseur bromé et 20 min ($T = 145$ °C) avec le précurseur iodés alors que les nanocristaux étaient obtenus à 60min ($T = 230$ °C) avec le précurseur chlorés. Après des étapes de lavage et de séchage, les nanocristaux de cobalt sont redispersé dans le toluène, puis caractérisées par MET. Il est important de noter qu'on observe lors de l'étape de lavage un surnageant bleu, quel que soit l'halogène utilisé. Ceci permet de considérer un même mécanisme de formation des nanoparticules par dismutation du précurseur $[\text{CoR}(\text{PPh}_3)_3]$.

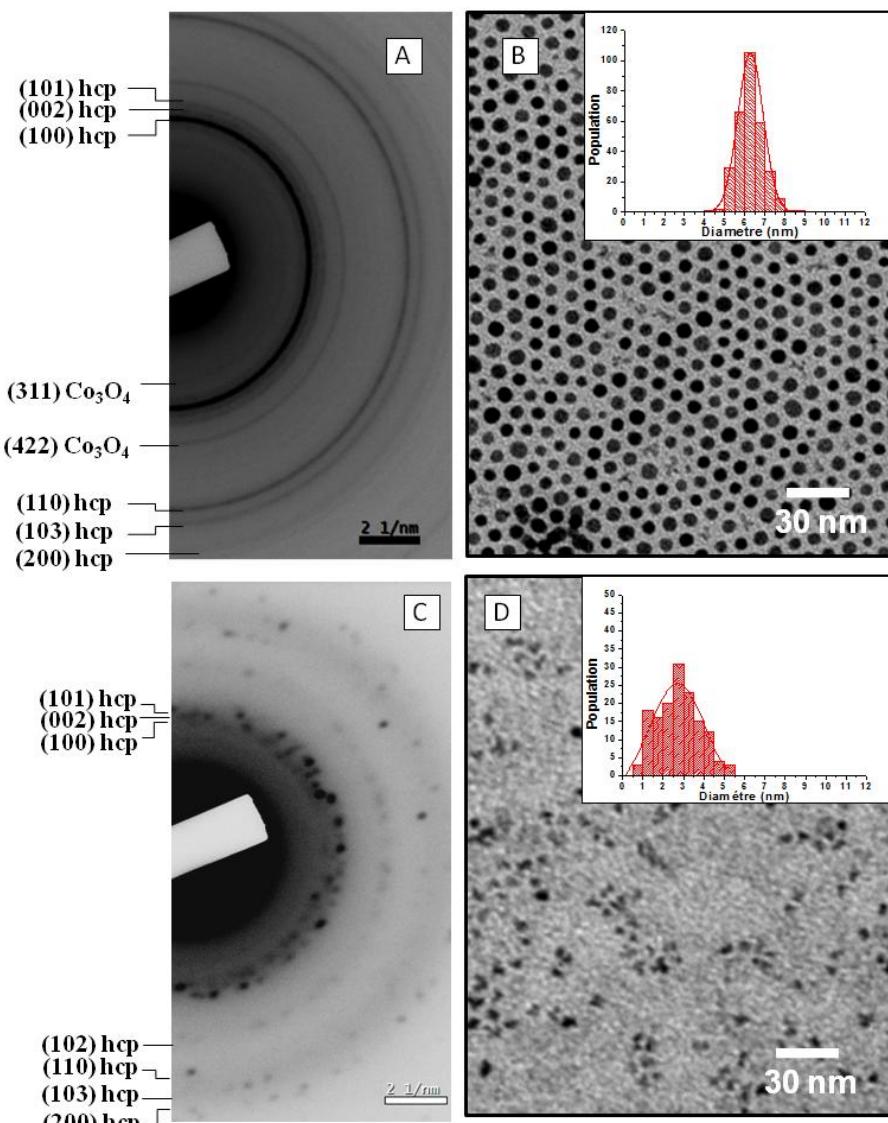


Figure III- 10 : Nanoparticules de cobalt obtenues avec (B) $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$, (D) $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ et les histogrammes correspondants en insert (A et C) les diffractions électroniques correspondantes.

Les clichés de microscopie MET obtenus avec les trois précurseurs halogénures ainsi que les histogrammes de tailles correspondant sont présentés dans la Figure III- 10. Les nanoparticules de cobalt obtenues à partir des précurseurs contenant Br^- et I^- sont caractérisées par un diamètre moyen de 6,9 nm et 2,8 nm respectivement et une polydispersité de 10 % et 39%. Il est clair que la nature de l'halogène lié au cobalt à un rôle très important sur la synthèse des nanoparticules et notamment sur la taille et la dispersion en taille des nanocristaux. Donc très vraisemblablement une action sur l'étape de nucléation de la synthèse. En effet, le plus grand diamètre de nanoparticules, ($d_{\text{NCS}} = 9,2 \text{ nm}$ dispersion 8%), est obtenu avec le précurseur chloré (Figure II-3(A)), alors que le plus petit est obtenu avec le

précurseur iodés ($d_{NCs} = 2,8$ nm dispersion 39 %). Le cas bromés est intermédiaires ($d_{NCs(Cl)} > d_{NCs(Br)} > d_{NCs(I)}$) les particules sont homogènes et gardent leurs propriétés d'auto-assemblage. D'autre part, la vitesse de formation du cobalt métallique augmente lorsque l'on descend dans la colonne des halogènes : plus rapide avec le précurseur iodés, la plus lente en présence d'ion chlorure, le brome étant intermédiaire ($t_{NCs(I)} > t_{NCs(Br)} > t_{NCs(Cl)}$). Le Tableau III- 1 rassemble ces résultats (diamètre moyen des nanoparticules conditions d'obtention, temps caractéristique) selon le type de composé halogéné utilisé dans la synthèse.

Le résultat montre clairement l'effet électronique donneur-accepteur entre le ligand et le métal. Ainsi dans le cas du précurseur chloré, la liaison (M-L) est la plus forte. De plus, le rayon atomique du (Cl^-) étant plus petit que celui du brome et de l'iode, celui-ci est plus proche du centre métallique et donc plus difficile à libérer que (Br^-) et (I^-), ayant tout deux une liaison moins forte avec le centre métallique. Cela affecte naturellement la vitesse de dismutation du précurseur qui libère le cobalt métallique Co(0), et donc cela influe sur la vitesse de nucléation et de croissance car la quantité du cobalt métallique libéré au cours du temps varie probablement. Ces observations confortent les résultats de la réactivité connue de ces précurseurs [5]. Il a été rapporté que la vitesse de dismutation dans le benzène des composés iodés est plus élevée que celle des composés bromés, elle, même plus élevée que celle des composés chlorés. Cela explique également l'oxydation plus facile à l'air des sels bromés et iodés, à l'état solide, comparativement au précurseur chlorés.

Tableau III- 1 : Tableau comparatif des nanoparticules obtenues avec les précurseurs ayant différents halogènes

CoR(PPh_3)₂ R=	Temps de réaction	Température de changement de couleur	Diamètre	polydispersité
Cl⁻	60	230	9,2	6
Br⁻	30	200	6,9	10
I⁻	20	145	2,8	39

L'énergie de déligandation varie donc avec la nature de l'halogène, cela se traduit par un effet très net de la température sur la formation des nanocristaux ce qui a été également observé. La température (énergie) nécessaire pour la dismutation des précurseurs est plus importante pour les composés chlorés (230 °C) comparativement à celle des composés bromés (200 °C) et iodés (145 °C). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la

littérature sur la réactivité de ce type de précurseur [5] : les précurseur chlorés nécessite une énergie plus importante et donc une température plus élevée pour se dismuter. En conséquence, la formation des nanocristaux est plus rapide dans le cas des précurseurs iodés ou bromés qu'avec le précurseur bromés. La vitesse de nucléation est donc beaucoup plus rapide, ce qui conduit, d'après le modèle de Lamer à des particules plus petites et plus polydispersées.

Cependant, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature, la nature de l'halogène utilisé ne joue pas sur la morphologie des nanocristaux de cobalt obtenus (voir la Figure III- 10), puisque les nanocristaux sont toujours sphériques à cette étape de la synthèse. Cependant, ces nanocristaux sont par contre de très petites tailles et mal formés avec le précurseur iodés.

Une analyse structurale des nanocristaux de cobalt, obtenus à partir du précurseur bromés, est effectuée. La diffraction électronique montre 8 anneaux de diffraction (Figure III- 10(A)). Deux anneaux caractérisés par les distances 2,53 Å et 1,67 Å peuvent être attribués respectivement aux plans (311) et (422) de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . En revanche, les six autres anneaux caractérisés par les distances : 2,09 Å; 1,98 Å ; 1,87 Å ; 1,23 Å ; 1,15 Å et 1,05 Å sont attribués respectivement aux plans (100), (002), (101), (110), (103) et (200) de la structure *hc* de cobalt.

Les résultats de la diffraction électronique effectuée sur l'échantillon de nanoparticules de cobalt montrent donc la présence de nanocristaux de cobalt métallique ayant la structure cristalline *hc* du cobalt métallique, mais on relève aussi des raies caractéristiques de l'oxyde Co_3O_4 . L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) observé peut être présent au sein des nanocristaux *hc* de cobalt sous la forme d'une structure cœur-coquille ($\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$) ou bien sous forme de nanoparticules pures d'oxyde.

Une étude en champ sombre représenté sur la Figure III- 11(A) a été effectuée en sélectionnant les quatre premiers anneaux de la diffraction (le plan (311) de l'oxyde et les 3 anneaux du premier triplet de la structure *hc*). Nous observons un contraste inhomogène des nanocristaux, ce qui suggère la présence d'une couche d'oxyde sur la surface des nanoparticules. Cette contamination peut avoir eu lieu soit pendant le transport de l'échantillon soit lors de l'irradiation sous le faisceau d'électrons. Nous retrouvons ici le fait que les nanocristaux passivés par l'amine sont très sensibles à l'oxydation, notamment lorsque leur taille diminue (cf Chapitre II).

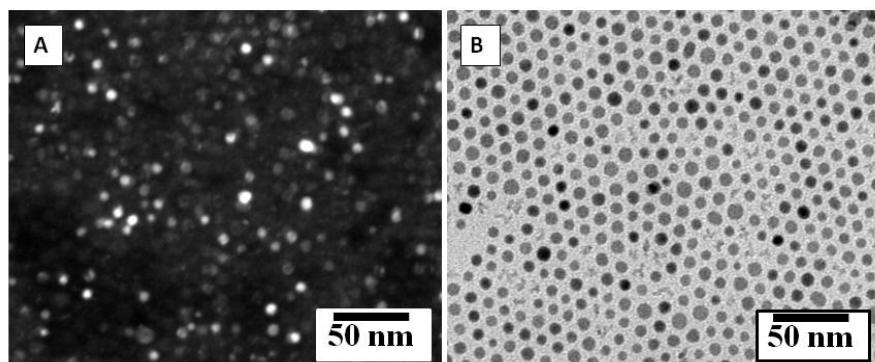


Figure III- 11 : (A) champ sombre des nanocristaux obtenues à partir du précurseur à ion bromure (B) champ clair correspondant

La diffraction électronique des nanocristaux de cobalt obtenus à partir du précurseur iodé est montrée sur la Figure III- 10(C). Sept anneaux de diffraction sont observés, caractérisés par les distances $2,18 \text{ \AA}$; $2,07 \text{ \AA}$; $1,97 \text{ \AA}$; $1,49 \text{ \AA}$; $1,26 \text{ \AA}$; $1,16 \text{ \AA}$ et $1,08 \text{ \AA}$ attribuées respectivement aux plans (100), (002), (101), (110), (103) et (200) de la structure *hc* de cobalt. Nous n'observons pas ici de trace d'oxyde, ce qui laisse à penser que l'oxyde observé précédemment était bien dû à une contamination extérieure lors du transfert de l'échantillon.

Il a été rapporté que les ions chlorure et bromure ont un effet sur la forme des nanocristaux de cuivre obtenus par synthèse micellaire [21]. En présence d'un sel de chlorure la forme de nanobâtons est privilégiée alors qu'avec un bromure c'est la forme cubique qui est principalement observé. Dans ce cas la proportion de particules cubique dépend de la quantité de Br^- dans la solution. En fait, il a été montré par le calcul, que les ions chlorure et bromure sont adsorbés sélectivement sur les faces (001) pour (Cl^-) et (111) pour (Br^-) . Ce qui conduit à une croissance anisotrope de cristaux soit selon la direction [110] pour donner des bâtons soit selon la direction [111] pour former des cubes.

Nous avons donc réalisé une étude cinétique avec les différents précurseurs de manière à observer l'effet du précurseur sur la transition sphère-bâtons obtenue en présence du précurseur chloré (cf Chapitre II).

En augmentant le temps de la réaction au plateau de température, nous observons la formation des nanobâtons quel que soit la nature de l'halogène, comme le montre la Figure III- 12. Ce résultat très différent de celui obtenu dans le cas du cuivre en micelle, pourrait être dû à l'absence des ions halogénures libres dans le système réactionnel (pendant la croissance des nanoparticules). Ce résultat, est en fait cohérent avec le mécanisme réactionnel basé sur la

dismutation proposé dans le début de ce chapitre. En effet, le mécanisme de dismutation ne permet pas d'obtenir des ions halogénures libres mais conduit à la formation d'un complexe $[\text{CoR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (avec R= Cl, Br et I) où l'ion halogénure se présente toujours comme un ligand du cobalt(II).

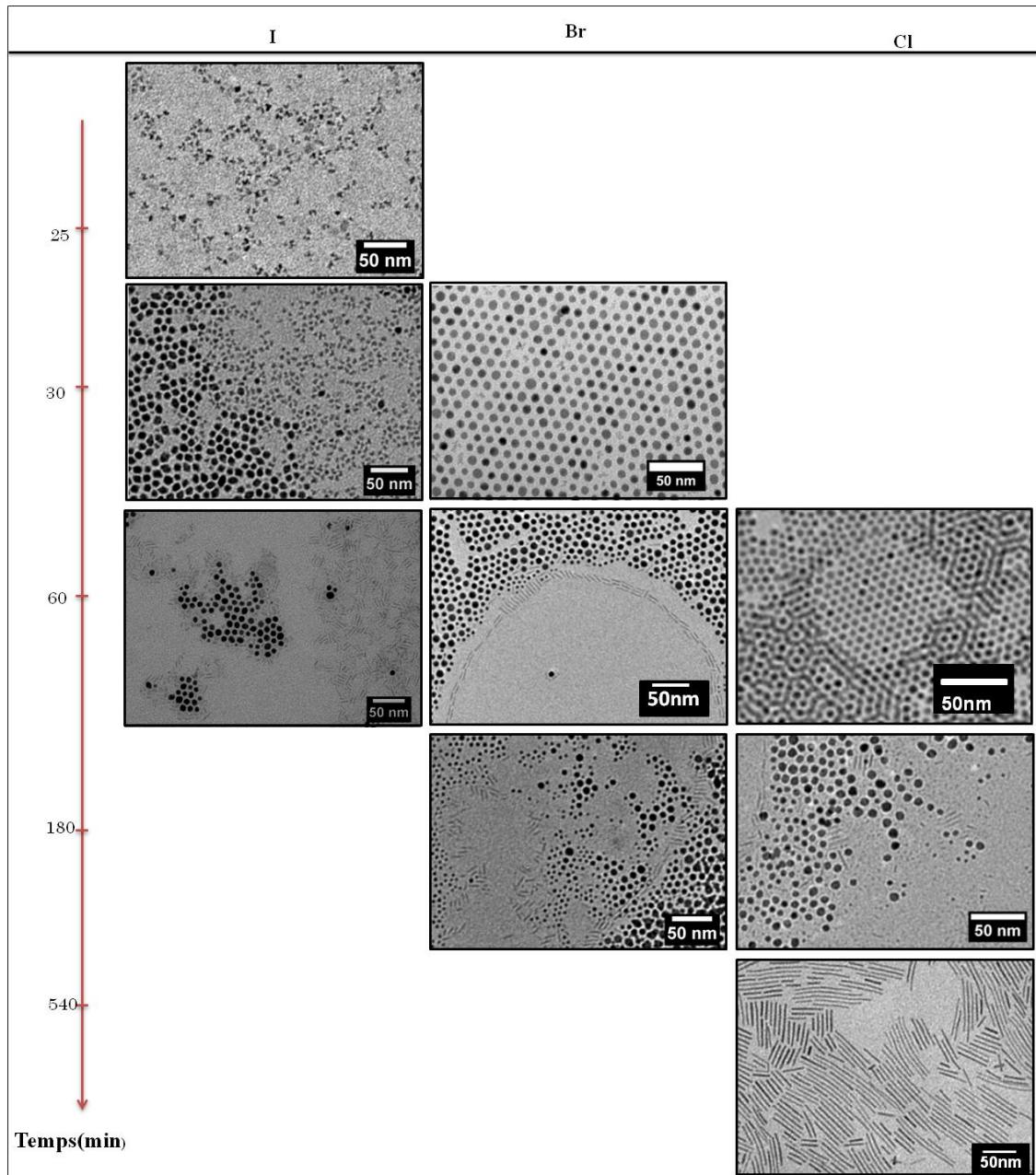


Figure III- 12 : Cinétique de la synthèse des nanoparticules de cobalt à partir des précurseurs $\text{CoR}(\text{PPh}_3)_3$ avec différents halogènes (R = I, Br et Cl).

Cependant la cinétique de formation de ces nanobâtons change avec la nature de l'halogène : avec le précurseur bromés, le début de la formation des nanobâtons de cobalt est observé au bout de 60 min. Alors qu'avec le précurseur iodé, les premiers bâtons apparaissent

entre 30 min et 60 min. Rappelons qu'avec le précurseur chloré les nanobâtons étaient obtenus seulement après 170 min de réaction. Il y a donc une très forte influence de l'halogène sur la cinétique de la transition morphologique. Une comparaison des cinétiques des trois synthèses avec les différents dérivés halogènes est rapportée sur la Figure III- 12.

Comme le montre la Figure III- 12, dans le cas du précurseur bromé, les nanobâtons commencent à être observés après 60 min de réaction. Au bout de 180 min, la population de nanobâtons augmente et la polydispersité des nanoparticules sphériques augmente avec une présence majoritaire de nanoparticules sphériques de petites tailles. Ceci est cohérent avec un processus de mûrissement d'Ostwald en faveur des nanobâtons. En utilisant le précurseur iodé pour lequel la réaction de formation des nanoparticules est plus rapide, des nanoparticules difformes caractérisées par une taille supérieure à 10 nm dans la plus grande dimension sont observées au bout de 30 min et les nanobâtons sont formés seulement au bout de 60 min.

La nature de l'halogène lié au Co(I) dans le précurseur organométallique ne change donc pas la nature de la transition morphologique, en particulier aucune structures cubiques n'est observé en présence de (Br^-) , comme nous l'avons mentionné ci-dessus cela peut s'expliquer par le mécanisme particulier de cette synthèse, la dismutation ne permettant pas la libération d'halogénure libre. Par contre, la cinétique est très fortement modifiée, cela est cohérent avec la diminution de la liaison R-M lorsque R varie de Cl à I. Ce résultat montre que la transition morphologique résulte d'un autre mécanisme que celui lié à un empoisonnement des faces de croissances par un halogénure. On ne peut exclure le rôle des gaz dissous. Car ils peuvent perturber l'ancre de l'agent stabilisant et donc le processus de croissance, provoquant ainsi une croissance anisotrope. Ceci a été observé au laboratoire dans le cas des nanocubes de platine, présence de H_2 dissous étant nécessaire pour la formation des nanocubes de platine [14]. Dans cette synthèse le diazote interagit avec les clusters formés dans l'étape de nucléation, cela permet probablement de ralentir la croissance et de stabiliser des phases cristalline hors équilibre telle que la phase hc qui n'est jamais observé directement, un processus de mûrissement d'Ostwald dans une matrice d'oléylamine pourrait donc mener à la formation de ces nanobâtons par dissolution des particules sphériques initialement formées. L'oléylamine pourrait jouer un rôle dans ce contrôle de forme. Ce phénomène reste cependant encore à expliciter, des études *in situ* par diffusion X notamment devraient nous permettre de le résoudre.

6- Conclusion

La nature polyvalente de l'oléylamine dans la synthèse des nanoparticules métalliques a été démontrée dans la littérature et dans nos travaux, puisqu'elle peut jouer le rôle de solvant, d'agent stabilisant et d'agent réducteur. Dans cette synthèse particulière de nanocristaux de cobalt de *hc* en une seule étape, le remplacement de l'oléylamine par d'autres amines, qui ne présentent pas de propriétés réductrices, a permis d'obtenir des nanoparticules métalliques. L'utilisation d'un alcène (sans fonction amine) a permis également d'obtenir des nanoparticules de cobalt. Sachant que le précurseur de cobalt utilisé dans le protocole de synthèse mono-tope se dismute dans le benzène, ces résultats nous ont permis de déduire que le mécanisme de formation des nanoparticules est un mécanisme original de dismutation et non de réduction chimique.

La nature du gaz utilisé pour éviter l'oxydation des nanoparticules influence aussi la taille et la dispersion en taille des nanoparticules de cobalt. Sous balayage d'azote (N_2), les nanoparticules obtenues sont de forme sphérique et monodisperses avec un diamètre moyen de 9 nm, alors qu'en présence d'argon (Ar), les nanoparticules obtenues sont polydisperses et de plus petites tailles. Cela montre en fait que le di-azote n'est pas inerte dans cette synthèse, en fait il s'ancre probablement à la surface des germes en formations, ce qui ralentit la vitesse de croissance et mène à la formation de nanocristaux de plus grande tailles et moins polydisperses, l'étape de nucléation étant mieux séparée de l'étape de croissance.

L'effet de l'ion halogénure porté par le précurseur organométallique de cobalt, utilisé pour la synthèse des nanoparticules, a également été étudié. Nous avons ainsi montré que la nature de l'ion halogénure influence la cinétique de nucléation et donc la taille des nanoparticules obtenues. Le diamètre moyen des nanoparticules est d'autant plus élevé que la liaison Métal-halogène est forte ($D_{NPs(Cl)} > D_{NPs(Br)} > D_{NPs(I)}$) Par contre, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature, pour cette synthèse mono-tope les ions halogénures ne présentent aucun effet sur la forme des nanoparticules obtenues, car quel que soit la nature de l'halogénure, la transition morphologique est toujours du type sphères-bâtons, seule la cinétique de formation de ces nanobâtons varie. Cela exclue donc une transition morphologique par effet d'empoisonnement par les halogénures, mais irait dans le sens d'un processus de mûrissement d'Otwald dans un environnement confiné dû à l'oléylamine qui est ici notre solvant.

Référence

- [1] S. Mourdikoudis, L.M. Liz-Marzán, Oleylamine in Nanoparticle Synthesis, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 1465-1476.
- [2] W. Baaziz, B.P. Pichon, Y. Liu, J.-M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, E. Terrier, N. Bergeard, V. Halté, C. Boeglin, F. Choueikani, M. Toumi, T. Mhiri, S. Begin-Colin, Tuning of Synthesis Conditions by Thermal Decomposition toward Core–Shell $\text{CoxFe1-xO@CoyFe3-yO}_4$ and CoFe2O_4 Nanoparticles with Spherical and Cubic Shapes, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 5063-5073.
- [3] K.M. Nam, J.H. Shim, H. Ki, S.-I. Choi, G. Lee, J.K. Jang, Y. Jo, M.-H. Jung, H. Song, J.T. Park, Single-Crystalline Hollow Face-Centered-Cubic Cobalt Nanoparticles from Solid Face-Centered-Cubic Cobalt Oxide Nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 9504-9508.
- [4] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.-C. Froment, M.-J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods through Organometallic Chemistry, *Angewandte Chemie*, 114 (2002) 4462-4465.
- [5] M. Aresta, M. Rossi, A. Sacco, Tetrahedral complexes of cobalt(I), *Inorganica Chimica Acta*, 3 (1969) 227-231.
- [6] Y. Ma, J. Zeng, W. Li, M. McKiernan, Z. Xie, Y. Xia, Seed-Mediated Synthesis of Truncated Gold Decahedrons with a AuCl/Oleylamine Complex as Precursor, *Advanced Materials*, 22 (2010) 1930-1934.
- [7] D. Wang, Y. Li, Effective Octadecylamine System for Nanocrystal Synthesis, *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 5196-5202.
- [8] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2717-2730.
- [9] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodisks, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2009) 111-119.
- [10] G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis, Sodium borohydride reduction of cobalt ions in nonaqueous media. Formation of ultrafine particles (nanoscale) of cobalt metal, *Inorganic Chemistry*, 32 (1993) 474-477.
- [11] A. Loubat, Loubat, Chemical growth and electronic transport properties of gold nanowires, in, INSA de Toulouse, 2014.
- [12] A. Demortière, C. Petit, First Synthesis by Liquid–Liquid Phase Transfer of Magnetic CoxPt100-x Nanoalloys, *Langmuir*, 23 (2007) 8575-8584.
- [13] A. Demortiere, P. Launois, N. Goubet, P.A. Albouy, C. Petit, Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional and Three-Dimensional Superlattices, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 14583-14592.

- [14] C. Salzemann, F. Kameche, A.-T. Ngo, P. Andreazza, M. Calatayud, C. Petit, Platinum and platinum based nanoalloys synthesized by wet chemistry, *Faraday Discussions*, 181 (2015) 19-36.
- [15] S. Dillinger, J. Mohrbach, J. Hewer, M. Gaffga, G. Niedner-Schatteburg, Infrared spectroscopy of N₂ adsorption on size selected cobalt cluster cations in isolation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 10358-10362.
- [16] M.G. Barker, I.C. Alexander, Influence of dissolved nitrogen and carbon on reactions of cerium(III) and cerium(IV) oxides with liquid lithium, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1975) 1464-1466.
- [17] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T.j. Nevěchná, R. Zbořil, Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 16248-16253.
- [18] A. Andrieux-Ledier, B. Tremblay, A. Courty, Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 14850-14857.
- [19] N. Naresh, C. Arup, B. Bapi, N. Manoj, Chloride (Cl⁻) ion-mediated shape control of palladium nanoparticles, *Nanotechnology*, 27 (2016) 065603.
- [20] M. Chen, B. Wu, J. Yang, N. Zheng, Small Adsorbate-Assisted Shape Control of Pd and Pt Nanocrystals, *Advanced Materials*, 24 (2012) 862-879.
- [21] A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki, M.P. Pilani, Is the anion the major parameter in the shape control of nanocrystals?, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7492-7500.

*Chapitre IV : Extension de la synthèse
aux autres nanocristaux
monométalliques et bimétalliques*

Chapitre IV

Extension de la synthèse aux autres nanocristaux monométalliques et bimétalliques

1- Synthèse et caractérisations structurales des nanocristaux de platine.....	133
1-1- Précurseur de Pt(0) à l'air.....	134
1-2- Précurseurs de Pt(II) à l'air	135
1-3- Précurseurs de Pt(II) sous azote	140
1-4- Mécanisme de formation des nanostructures de platine : Discussion	141
2- Synthèse des nanocristaux de palladium.....	147
3- Particules bimétalliques $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$	150
3-1- Composé bimétallique synthétisé à partir des complexes phosphines (mélange A) ...	153
3-2- Composé bimétallique synthétisé à partir $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, et PtCl_2 (mélange B).....	155
4- Conclusion	158
Références	160

Actuellement, la synthèse de nanoparticules (NPs) d'alliages bimétalliques de taille, forme et composition contrôlée constitue un élément clé dans le développement de nouvelles applications (catalyse, magnétisme,...). En particulier, parmi les nanoalliages à base de Pt, les alliages PdPt sont particulièrement attrayants pour catalyser de multiples réactions [1] et ceux de CoPt représentent une classe particulièrement intéressante de matériaux pour l'amélioration de l'enregistrement des systèmes de stockage magnétiques haute densité [2]. Une étude, menée au laboratoire, sur la synthèse diphasique par transfert de phase liquide-liquide de nanoalliages de $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$, a montré qu'un contrôle parfait de la composition de telles particules bimétalliques n'est possible qu'en partant (i) de précurseurs métalliques de structures similaires et (ii) présents dans la même phase [3]. Par ailleurs, il est nécessaire de minimiser les différences de potentiel de réductions afin d'éviter de trop grande différence dans la cinétique de formation des monomères, ce qui peut conduire à une ségrégation. Ainsi, une des clés pour la formation de nanoalliages de composition contrôlées repose sur la maîtrise des cinétiques de réduction des différents sels métalliques et sur le contrôle de l'environnement physico-chimique de la réaction.

Dans le chapitre II, nous avons présenté une nouvelle synthèse mono-topo de nanocristaux de cobalt ne faisant intervenir que deux constituants chimiques : un précurseur organométallique dissous dans l'oléylamine. Nous avons pu contrôler la taille et la cristallinité des nanoparticules en jouant sur les différents paramètres réactionnels (nature de l'amine, température, structure moléculaire du précurseur). Nous nous proposons dans ce chapitre d'étendre dans un premier temps la synthèse mono-topo à des particules monométalliques de platine et de palladium, en raison de leurs intérêts du point de vue des propriétés catalytiques [4-7] [8] [9] qui dépendent fortement de leur taille et morphologie. Par exemple, il a été montré que les nanoparticules de platine facettées présentaient une activité catalytique élevée par rapport aux nanoparticules sphériques [5]. Pour cela nous considérerons différents précurseurs organométalliques et étudierons les cinétiques de formations des nano-objets.

La réalisation de nanoparticules bimétalliques de taille, forme et composition contrôlées, à partir du savoir-faire développé pour les NPs monométalliques, n'est pas toujours évidente. Néanmoins, nous avons essayé, dans un deuxième temps, de réaliser des

nanoalliages à base de platine en considérant les résultats obtenus lors des synthèses de nanoparticules monométalliques.

1- Synthèse et caractérisations structurales des nanocristaux de platine

Nous avons entrepris la synthèse de nanoparticules de platine en adaptant celle présentée pour le cobalt dans le chapitre II. Ainsi un volume de 0,25 mmol du précurseur métallique de platine est dissous dans 10 ml d'oléylamine. Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 230°C selon la même rampe de température (5° C/ min).

Dans cette étude, nous avons considéré trois précurseurs de platine, de degré d'oxydation différents, des précurseurs organométalliques similaires à ceux utilisés dans le cas du cobalt: le Tetrakis(triphenylphosphine)platine(0) $[\text{Pt}^{(0)}(\text{PPh}_3)_4]$ et le *cis*-Dichlorobis (triphenylphosphine)platinum(II) $[\text{Pt}^{(II)}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, ainsi qu'un sel simple de chlorure de platine ($\text{Pt}^{(II)}\text{Cl}_2$) pour comparer avec les précurseurs organométalliques. Le choix s'est fait sur ces précurseurs car ils présentent, pour les deux premiers, les mêmes ligands que le précurseur de cobalt étudié dans le chapitre II (Cl et PPh_3) et pour le ($\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_2$), il permettait de comparer avec un sel classique du même valence.

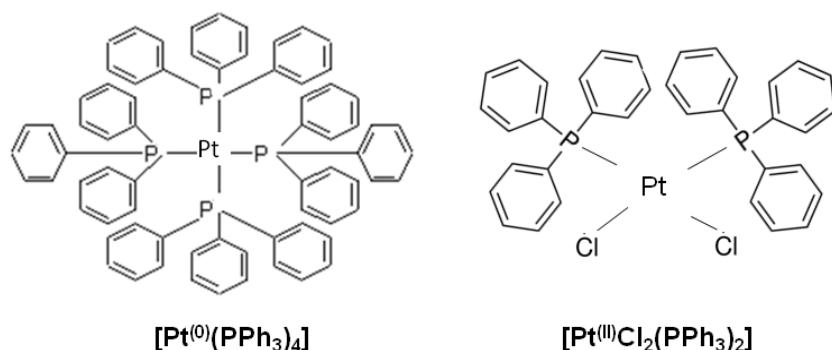


Figure IV- 1 : Formules chimiques des précurseurs organométalliques de platine utilisés.

Afin de suivre l'évolution de la formation des nanoparticules de platine, divers prélèvements ont été effectués à différents temps de synthèse. A noter que les nanoparticules obtenues lors des différents prélèvements ont été extraites (lavées après 24 heures) puis redispersées dans le toluène, selon le même protocole que celui décrit dans le cas du cobalt (paragraphe II- 1-3).

Contrairement au cas du cobalt, le surnageant récupéré dans le cas du platine est incolore ce qui laisse penser que le mécanisme de formation des nanoparticules de platine est différent du mécanisme de dismutation du cobalt. Pour le confirmer, une expérience test a été

effectuée dans les mêmes conditions de synthèse, en mélangeant 0,25 mmol du précurseur $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ dans 10 mL d'octylamine (qui ne présente pas de propriétés réductrices). La température de 230 °C est atteinte après 60 min de chauffage sous agitation. Aucun changement de couleur caractéristique de la formation de nanoparticules de platine n'est observé même au-delà de 5h de chauffage. En revanche, des nanoparticules de platine sont obtenues dans l'oléylamine, quel que soit le précurseur employé. Ainsi, l'oléylamine est nécessaire dans la formation des nanoparticules de Pt, car elle agit probablement, dans ce cas, comme un agent réducteur. Nous déduisons que les nanoparticules de platine formées avec les différents précurseurs utilisés sont obtenues par un mécanisme de réduction chimique, l'oléylamine joue alors le rôle de solvant, agent réducteur et agent passivant.

Le platine étant moins sensible à l'oxydation que le cobalt, les synthèses ont été effectuées à l'air ou sous balayage d'azote dans la boite à gants.

1-1- Précurseur de Pt(0) à l'air

Dans le cas du précurseur Tetrakis(triphenylphosphine)platine(0) $[\text{Pt}^{(0)}(\text{PPh}_3)_4]$, un changement de couleur du jaune au noir, caractéristique de la formation de platine (0) est observée au bout de 50 min de réaction. Le cliché MET obtenu et rapporté sur la Figure IV- 2 montre très peu de nanoparticules de formes mal définies quel que soit le temps de réaction. Les nanoparticules formées résultent dans ce cas de la décomposition thermique du précurseur Pt(0) ce qui conduit à des objets de petites tailles dont la croissance est limitée. Du fait de leur faible taille, il est difficile de les extraire du milieu réactionnel par centrifugation. Elles sont donc majoritairement éliminées avec le surnageant, ce qui conduit à un faible rendement de synthèse. Il est intéressant de noter que les précurseurs organométalliques de valence 0, ne donnent pas de bon résultat, en termes de taille et de dispersion, dans ce type de synthèse. La cinétique de formation des monomères, par simple déligandation, en est probablement la cause.

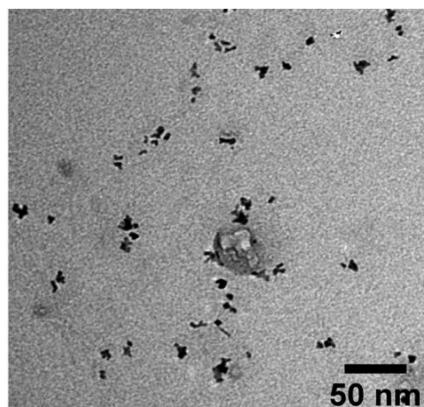


Figure IV- 2 : Nanoparticules de platine obtenues à partir du précurseur $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$.

1-2- Précurseurs de Pt(II) à l'air

Nous avons considéré dans un premier temps un sel de Pt(II) (PtCl_2). Comme dans le cas du cobalt, différents prélèvements ont été effectués dans le bain réactionnel, après apparition des premiers nanocristaux et pour différents temps de chauffage à $230\text{ }^\circ\text{C}$. Le premier prélèvement correspond donc au changement de couleur du jaune au noir, obtenu au bout de 45 min, ce qui d'après la rampe en température correspond à une température de $176\text{ }^\circ\text{C}$, c'est-à-dire avant d'avoir atteint le plateau. Afin de comparer avec la synthèse de cobalt, nous avons considéré un deuxième prélèvement au bout de 60 min, ce qui correspond au moment où le plateau en température de $230\text{ }^\circ\text{C}$ est atteint. Un dernier prélèvement a été effectué au bout de 90 min de chauffage (soit 30 min de chauffage à température constante de $230\text{ }^\circ\text{C}$). Dans tous les cas, la diffraction d'électrons correspondant aux nanoparticules est caractéristique de la formation de platine métallique dans la structure *cfc*.

La Figure IV- 3 montre les clichés MET des nanostructures obtenues aux différents temps de réaction. Des petits tétrapodes sont obtenus seulement après 45 min de réaction à la température de $176\text{ }^\circ\text{C}$, c'est-à-dire lors de la phase de montée en température. Ceci montre que la cinétique de formation des nanoparticules est plus rapide dans le cas du platine que dans celui du cobalt (cf chapitre II). A la température de $230\text{ }^\circ\text{C}$, atteinte au bout de 60 min, des multipodes (dendrites) de taille moyenne de 28,8 nm et 10,6 % de polydispersité sont observées. Après 30 min de chauffage à $230\text{ }^\circ\text{C}$ (90 min depuis le début) une population unique de nanoparticules quasi sphériques ou légèrement allongées est obtenue. Ces nanoparticules déformées sont caractérisées par une taille moyenne (dans la plus petite dimension) de 16,7 nm et une polydispersité de 18,1 %.

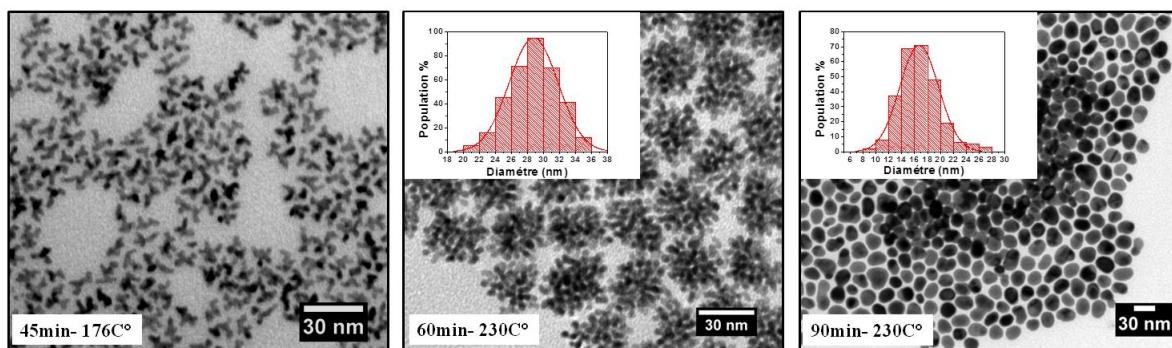


Figure IV- 3 : Nanostructures obtenues avec le sel précurseur PtCl_2 .

L'étude MET-haute résolution d'une structure dendritique obtenue au bout d'une heure montre que ces objets sont parfaitement cristallisés (Figure IV- 4). Les plans cristallins, observés d'un bout à l'autre de la dendrite, montrent le caractère monocristallin de ces objets. Ceci exclut leur formation par l'agrégation de petites nanoparticules sphériques mais plutôt par un phénomène de surcroissance dans différentes directions, à partir d'un germe bien cristallisé. Cette surcroissance est confirmée par les transformées de Fourier (FFT) effectuées sur plusieurs endroits et branches de la même dendrite (Figure IV- 4). Elles exhibent toutes la même paire de réflexion correspondant à une distance inter-réticulaire de $2,28 \text{ \AA}$, attribuée au plan (111) de la structure *cfc* du platine. Par ailleurs, on peut remarquer que l'orientation (angle entre les directions cristallographique) est identique sur toutes les FFT considérées, ce qui confirme l'observation des mêmes plans cristallins et ainsi la monocristallinité des dendrites.

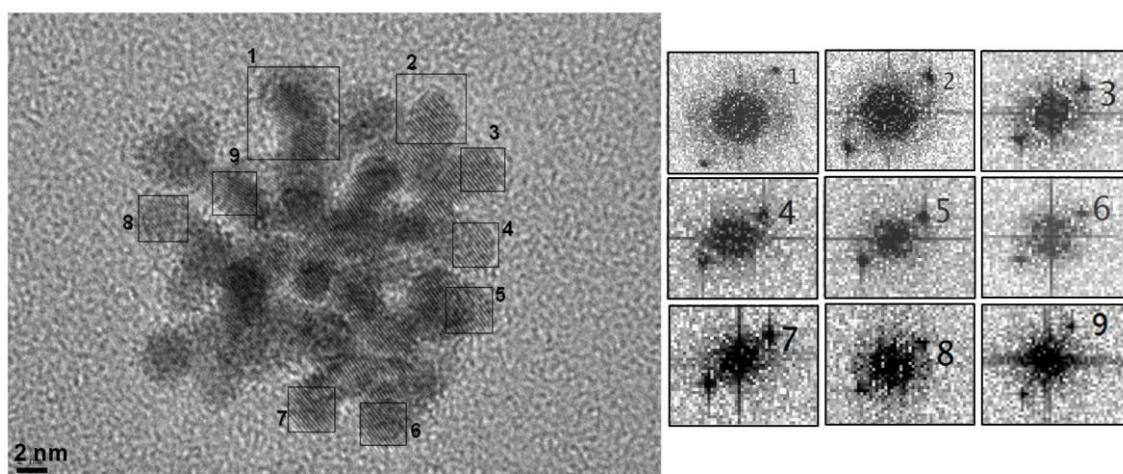


Figure IV- 4 : Image MET à haute résolution d'une nanostructure ramifiée avec les FFT correspondants.

La même synthèse effectuée avec un précurseur organométallique de platine de même degré d'oxydation, que PtCl_2 mais avec des ligands triphenylphosphine (TTP) en plus des chlores ($[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$) conduit à des populations de nano-objets complètement différentes.

Des nanostructures ramifiées sont obtenues en présence d'autres morphologies (Figure IV- 5). Contrairement au cas du cobalt et de la synthèse avec PtCl_2 , le début du changement de couleur (du jaune au noir) n'est observé qu'au bout de 170 min, c'est-à-dire à la température constante de 230 °C et 110 mn après avoir atteint le plateau. Comme précédemment, différents prélèvements ont été effectués afin de suivre la cinétique de formation des nanoparticules. Nous avons effectué un prélèvement de la solution complètement noircie après 175 min de réaction (c.-à-d. 5 min après le prélèvement à 170 min). Au-delà de 175 min de réaction, nous avons choisi d'effectuer deux autres prélèvements : un à 180 min (soit trois fois le temps nécessaire à la formation des NPs de Cobalt), puis un dernier 30 min après (210 min au total), pour voir si nous observons un changement morphologique tel que celui observé avec le sel de PtCl_2 . Les images MET caractéristiques des prélèvements aux différents temps de réaction sont représentés sur la Figure IV- 5.

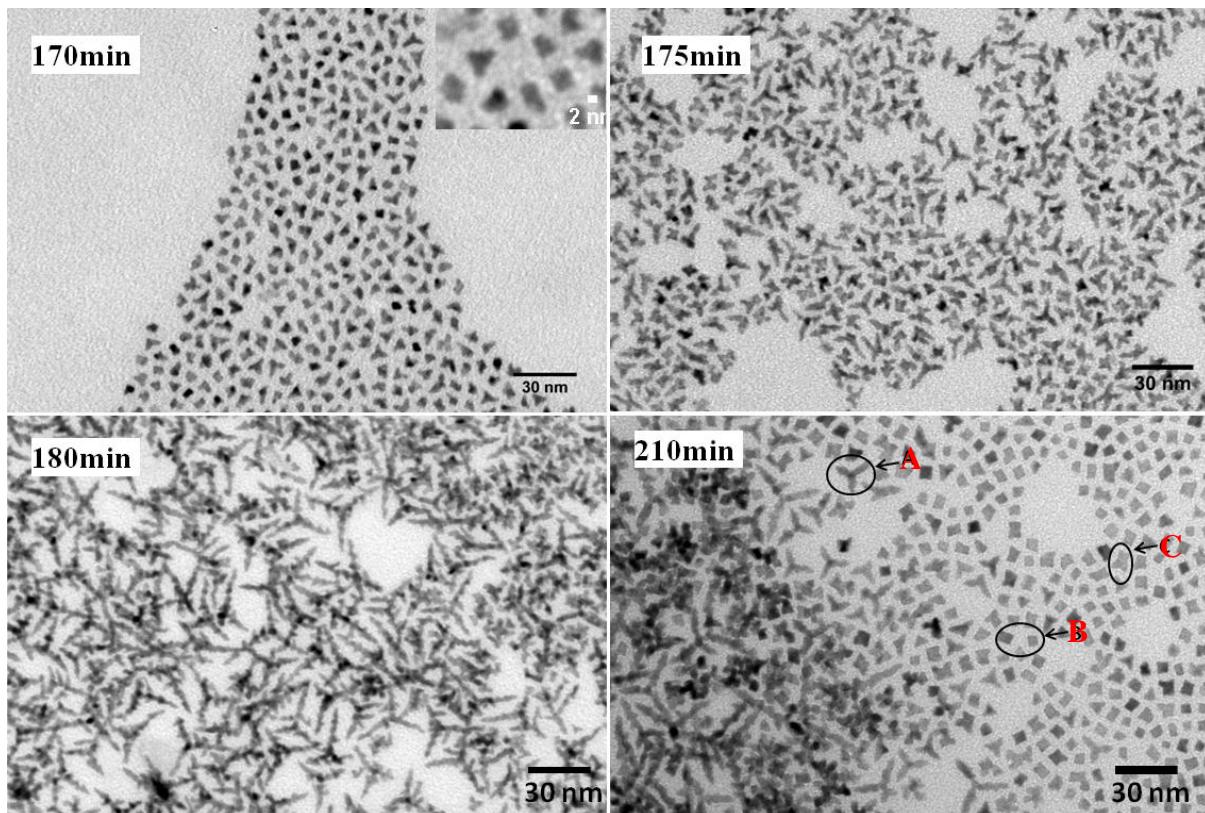


Figure IV- 5 : Nanostructures de platine métallique obtenues avec le précurseur $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ aux différents temps de réaction (170 min, 175 min, 180 min et 210 min), A : tripode, B : cubes, C : octapode obtenus à 210min de réaction.

Les nano-objets obtenus après 170 min (au début du changement de couleur jaune-marron) correspondent aux « germes ». Différentes morphologies : triangulaires, carrées, tripodes sont observées. Alors que 5 min après (après 175 min de temps de réaction global), des tripodes et tétrapodes sont majoritairement observés avec une taille des branches comprise entre 3 et 10 nm. L'estimation des populations conduit à 75 % de tripodes, 20% de tétrapodes et 5 % de nanocubes. En augmentant le temps de la réaction encore de 5 min (180 min), une population unique de tripodes de plus grand rapport d'aspect (branches entre 15 et 25 nm) est observée. Après 210 min de réaction, des tripodes (population 50%), de plus faible rapport d'aspect, sont obtenus ainsi que des nanoparticules (population 50%) de symétrie cubique (cubes, octapodes, cubes concaves) (voir A, B et C sur la Figure IV- 5(210 min)). Il est important de rappeler que ces changements de morphologie sont observés au cours du temps à une température constante (230°C).

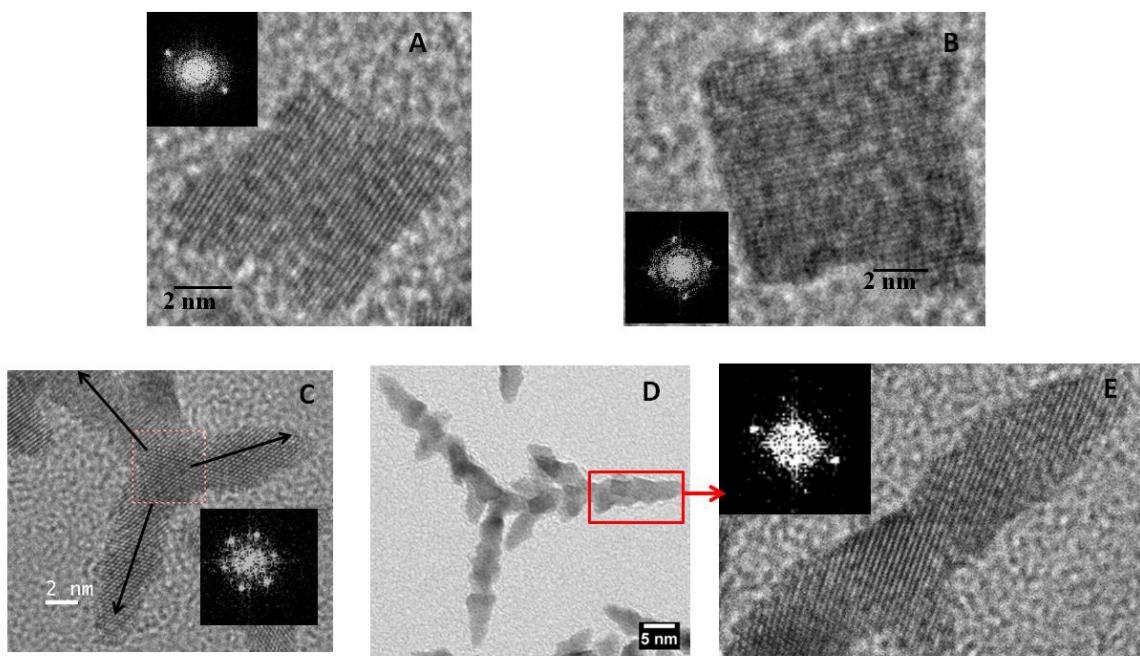


Figure IV- 6 : Images MET-HR des nanostructures de platine et les FFT correspondantes en insert (A) octapodes, B) nanocubes (C) tripode, (D) image MET d'un tripode avec de longues branches et (E) un grossissement d'une branche du tripode montré en (D).

Les images de MET-HR des morphologies (cubes, octapodes et tripodes) obtenues à partir du précurseur organométallique $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, sont représentées sur la Figure IV- 6. Les images haute-résolution des cubes et octapodes montrent des distances inter-réticulaires de 2,00 Å correspondantes aux plans {200} de la structure *cfc* du platine. Ces particules sont orientées dans la direction [100] ce qui correspond à la face (100) du cube exposée. Ainsi, on voit que la croissance des branches des octapodes se fait dans les directions cristallographiques [111] de la maille cubique *cfc*. Cela conduit à des octapodes monocrystallins par surcroissance sur les sommets du germe cubique (Figure IV- 6 (A)).

Les images MET-HR (Figure IV- 6 (C) et (E)) des tripodes obtenus montrent des plans {111} mesurés grâce aux trois réflexions obtenues par les FFT correspondantes, avec une distance inter-réticulaire de 2,24 Å pour les trois réflexions. De même la FFT montre que les branches poussent sur les facettes {111}. Toutefois la morphologie triangulaire correspond à une réduction de symétrie du cube. Ceci peut être lié à différents mécanismes :

- La croissance par agrégation est un mécanisme possible pour obtenir des nanocristaux de symétrie réduite. Or dans notre cas, les images hautes résolutions permettent

d'exclure cette hypothèse dans la mesure où nous n'observons pas de cristallites de différentes orientations, ni de joints de grains.

- Un autre mécanisme possible est de considérer la formation de défauts d'empilements (unique ou multiple). Cette hypothèse nous paraît la plus probable. En effet, il a déjà été montré que des objets triangulaires résultent de 2 germes tétraédriques tronqués jumelés et présentant un plan miroir [10].

1-3- Précurseurs de Pt(II) sous azote

Afin de rester dans les mêmes conditions de synthèse des nanocristaux de cobalt et de voir l'influence des gaz dissous, nous avons considéré les mêmes synthèses ($[PtCl_2(PPh_3)_2]$ et $PtCl_2$) mais sous flux d'azote dans une boite-à-gants.

L'utilisation de $PtCl_2$, conduit à la formation des mêmes nano-objets (même taille, même morphologie) présentant les mêmes cinétiques. En revanche, un changement drastique est observé dans le cas du $[PtCl_2(PPh_3)_2]$. Le changement de couleur du jaune au noir intervient au bout de 180 min ce qui correspond aux temps observés lors de la formation à l'air. Toutefois, les clichés MET des nanoparticules de platine rapportés sur la Figure IV- 7, montrent la présence d'une population unique de nanoparticules sphériques d'un diamètre moyen de 4,8 nm avec une polydispersité de 8 %. Le fait d'obtenir des nanoparticules sphériques de platine, de grande taille, qui s'organisent en 2D et 3D est en soi un résultat remarquable. Mais cela montre aussi que dans le cas des complexes organométalliques, l'environnement physico-chimique joue un rôle extrêmement important dans la synthèse.

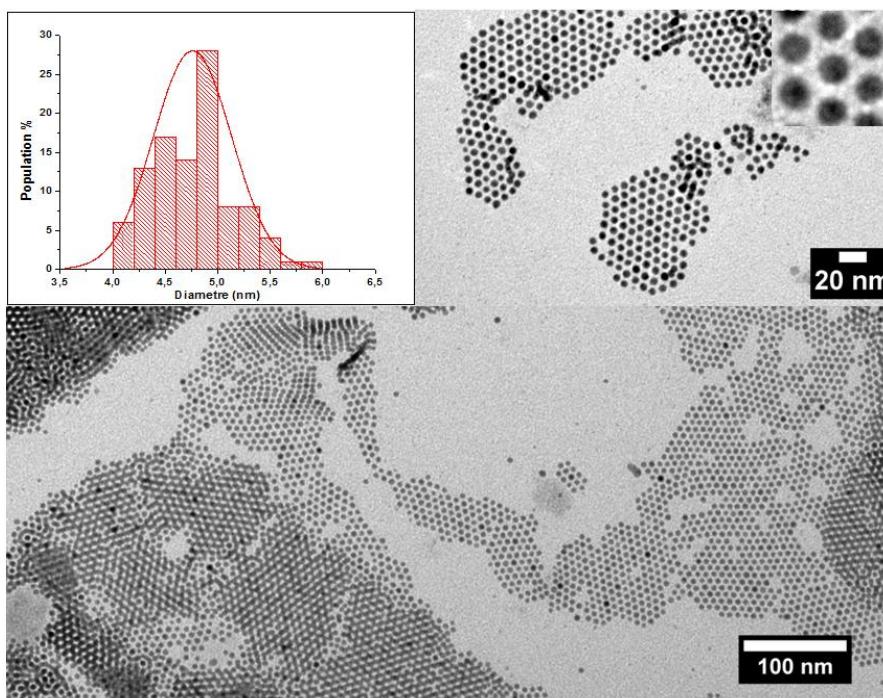


Figure IV- 7 : Nanoparticules de Pt obtenues sous atmosphère d'azote à partir du précurseur organométallique de $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

1-4- Mécanisme de formation des nanostructures de platine : Discussion

Dans la littérature, de nombreux articles portent sur les morphologies multipodes du platine, en particulier du fait de l'effet de la nanomorphologie sur les propriétés catalytiques [5]. Toutefois, la majorité des nanoparticules rapportées sont synthétisées en utilisant des précurseurs tels que $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ou H_2PtCl_4 , selon différents procédés de synthèses (polyol, décomposition thermique, réduction). D'une manière générale, la morphologie multipode s'explique par une surcroissance par addition d'atomes métalliques M(0) sur les sommets d'un germe polyédrique [11]. Cette surcroissance nécessite deux critères ; une faible concentration de germes et une grande concentration d'atomes Pt(0) [11].

Or, le modèle cristallographique classique pour comprendre la morphologie des cristaux est donné dans le cadre du théorème de Gibbs-Curie-Wulff [12] qui dit que, dans le vide, la forme d'équilibre correspond à l'énergie de surface minimum pour un volume donné. Toutefois la construction de Wulff ne tient pas compte des effets de tension de surface, qui peuvent être modifiés par des adsorptions d'espèces présentes dans le milieu réactionnel (ions, molécules, macromolécules, gaz...) sur les faces cristallographiques d'un germe. Cet effet, constitue à la fois toute la complexité mais est aussi à l'origine de la versatilité des

synthèses en solution, ce qui permet d'obtenir des morphologies différentes de celle de Wulff. Dans tous les cas, si nous attendons suffisamment longtemps, le système devrait évoluer vers une minimisation d'énergie de surface, par addition et diffusion d'atomes sur des surfaces spécifiques de plus faibles énergies libres, de manière à atteindre une forme à l'équilibre thermodynamique. Or, dans de nombreux cas, la diffusion n'est pas adéquate du fait des limitations liés au milieu réactionnel et ou d'empoisonnement de face de croissance. Dans ce cas, les nanoparticules se retrouvent « bloquées » dans des morphologies qui ne sont pas stables du point de vue thermodynamique. La forme des nanoparticules résultent alors d'un processus cinétique.

Schématiquement la morphologie finale des nanocristaux est déterminée par le rapport entre la vitesse de dépôt (V_{dep}) et la vitesse de diffusion (V_{diff}) des monomères (atomes) sur la surface. Les deux sont des paramètres cinétiques qui peuvent être modulés par les conditions expérimentales reliées à la cinétique chimique (température, concentrations en précurseurs, nature des précurseurs, réducteur,...) [13]. Lorsque le rapport des vitesses est :

- inférieur à 1 ($V_{\text{dep}}/V_{\text{diff}} < 1$) : les atomes peuvent diffuser sur les surfaces (engendrant de formes symétriques), la synthèse est sous contrôle thermodynamique.

- très supérieur à 1 ($V_{\text{dep}}/V_{\text{diff}} \gg 1$) : la diffusion est limitée. Ceci conduira à une surcroissance sur des sites préférentiels (souvent arêtes, sommets, défauts cristallins) obtenus selon un processus cinétique contrôlé (forme asymétrique comme des multipodes) [13]. Ainsi le mécanisme conduisant à des multipodes résulte essentiellement d'un processus cinétique contrôlé. Par ailleurs, il a été observé expérimentalement que le nombre de ramifications augmente avec la cinétique de décomposition du précurseur [14].

Dans le cas du platine, il s'agit d'un matériau cristallisant dans le réseau cubique simple F caractérisé par une haute énergie des défauts d'empilements. Ainsi contrairement à l'argent, l'or et le cuivre, le platine présente très rarement des défauts d'empilements. Toutefois, de telles structures peuvent être obtenues lors de la décomposition d'un précurseur selon un processus cinétique contrôlé en présence d'agents passivants et d'un réducteur doux [11]. Ainsi, la vitesse de la réaction a une influence déterminante sur la formation des germes de platine et donc sur la morphologie des nanoparticules.

Lors d'une réaction rapide, la formation de germes *cfc* (cuboctaèdre, octaèdre tronqué) est favorisée. Il a été montré que l'utilisation d'un précurseur H_2PtCl_6 dans l'oléylamine conduit, du fait de la stabilité du complexe, à la formation de germes peu nombreux. D'autre part, ces germes sont très réactifs et permettent un processus de réduction

auto-catalytique à partir du Pt(II) en solution, conduisant à une forte concentration d'atomes métalliques Pt(0) dans le milieu[15].

Dans le cas du précurseur PtCl_2 , on remarque que les premiers germes sont obtenus pour des temps de réaction très courts (45 min). Par ailleurs, ces germes apparaissent lors de la montée en température (température non constante), ce qui contribue à augmenter la cinétique de réaction conduisant (i) à la formation préférentielle de germes *cfc* (ii) à une forte concentration en atomes de Pt(0) au cours du temps. Ces deux critères conduisent à une surcroissance dans les directions [111] du germe *cfc* (cuboctaèdrique, octaèdre tronqué) entraînant la formation de nanoparticules dendritiques *cfc* [14], [15], confirmée par l'image de HR-MET de Figure IV- 3 (à 60 min). A partir de 60 min, on atteint un plateau en température, où des multipodes homogènes en taille et en forme sont obtenus. A 90 min de réaction, on observe uniquement des sphères. Cette transition de multipodes aux sphères, peut être interprétée comme un phénomène de mûrissement d'Ostwald. Dans ce cas, il existe une taille critique à l'équilibre. Les particules de plus petites tailles (qui sont dans notre cas les branches des multipodes présentant une faible section) se dissolvent au profit des plus grosses qui continuent à croître.

Au début de la réaction, après la nucléation, la morphologie des nanoparticules de platine est déterminée par la cinétique de croissance (qui conduit aux multipodes). Lorsque le monomère Pt(0) est épuisé, le processus de mûrissement devient dominant. Les branches du multipode se dissolvent et des nanoparticules sphériques apparaissent. Un processus thermodynamique contrôlé devrait être favorisé pour des énergies thermiques suffisamment élevées. Ainsi, les nanoparticules tendent à minimiser leur énergie de surface par modification de leur morphologie en transitant de multipodes vers des sphères caractérisées par une énergie de surface spécifique plus faible [16], [17].

Lors d'une réaction lente, la morphologie du germe est beaucoup plus sensible à l'agent passivant. Ceci peut conduire à l'observation de nanoparticules présentant des défauts d'empilements malgré leur caractère énergétiquement instable. Différents paramètres peuvent contribuer à la diminution de la vitesse de réaction, telles que la température et la concentration en précurseur. Un des paramètres à considérer est la nature du précurseur. En effet, le choix des ligands permettra de stabiliser plus ou moins un complexe qui se déligadera plus ou moins vite. Ainsi, le précurseur $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ est un précurseur de même degré d'oxydation que le PtCl_2 , mais l'environnement électronique lui confère une plus grande stabilité. D'ailleurs, un des moyens de le préparer consiste à mélanger du PtCl_2 avec

de la triphenylphosphine (PPh_3) et le complexe se forme spontanément. Cette grande stabilité se traduit expérimentalement par le fait que les premiers germes des nanocristaux sont obtenus à une température constante au bout de 170 min (contre 45 min avec le PtCl_2).

Les morphologies obtenues au cours du temps sont différentes de celles observées avec PtCl_2 . En particulier, les dendrites ne sont plus obtenues mais nous observons des tétrapodes, des tripodes et des cubes. L'évolution de la morphologie selon le temps de réaction (tripodes) prouve expérimentalement la présence de germes tétraédriques tronqués associés par jumelage (plan twin) [18] [10]. Les germes présentant des défauts d'empilements, sont stabilisés du fait de la présence d'oléylamine et de phosphine. Contrairement aux cubes obtenus par la croissance isotrope sur les germes *cfc*, les tripodes sont obtenus par une surcroissance sur les sommets du germe trigonal plan (Figure IV- 8).

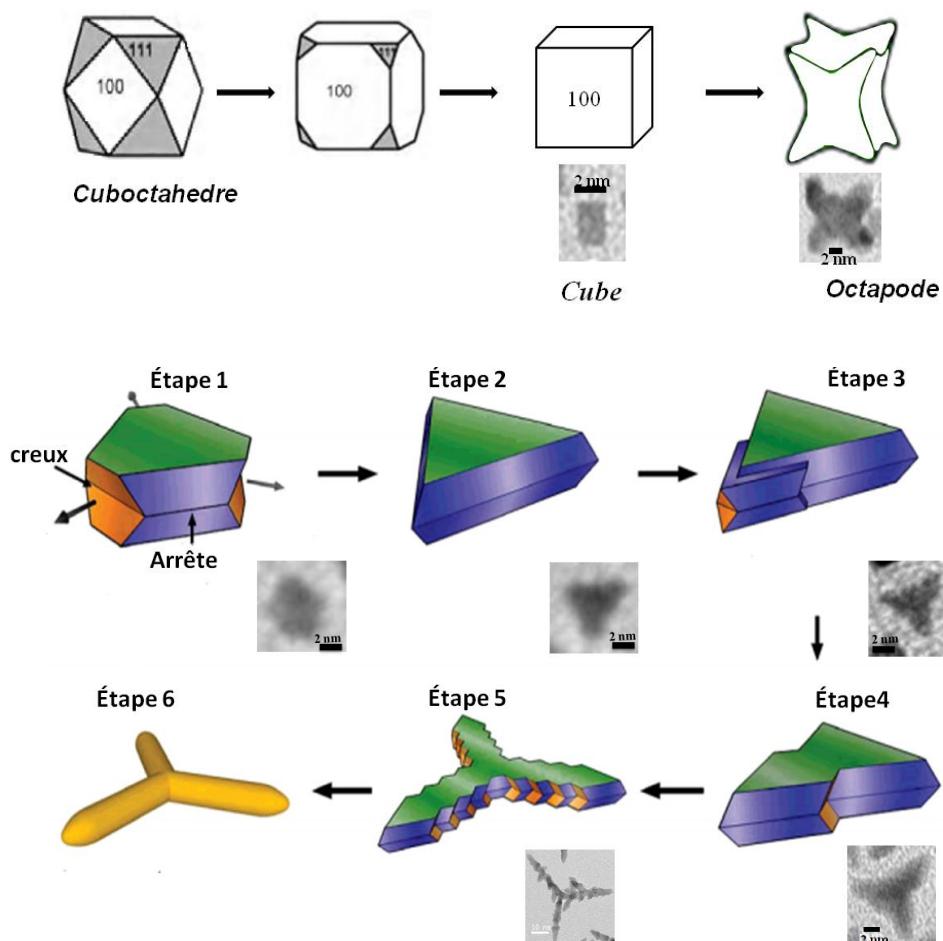
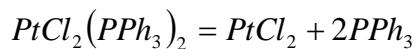


Figure IV- 8 : Illustration schématique [19] et nos images MET correspondantes au processus de croissance proposé pour les octapodes et les tripodes.

La nucléation sur le plan miroir est énergétiquement favorable comparativement aux autres sites de nucléation. La nucléation sélective sur les sommets du cristal triangulaire serait le résultat d'un gradient de concentration des monomères de platine près du centre des tripodes plans, ce qui est semblable à un modèle de cristallisation pseudo-bi-dimensionnelle de nanocristaux d'une morphologie contrôlée [20]. Ce gradient de concentration est une cause majeure de la nucléation sélective sur les endroits qui étaient les plus éloignés du centre du nanocristal [4]. Cette croissance sur les sommets régénère des creux conduisant à une croissance sur ses zones voisines, étape 4 (Figure IV- 8). Un nouveau creux peut être créé sur le côté des branches (orange), mais la croissance est limitée, car elle est adjacente à une arrête. Ce processus de croissance a eu lieu pour les trois sommets et a conduit à un tripode avec des irrégularités sur les bords, comme il est observé pour tous les tripodes de la Figure IV- 5 formés après 180 min de réaction, l'étape 5. Après l'épuisement du précurseur, les tripodes subissent un processus de maturation où les bords pourraient devenir lisses, étape 6 [19].

Par ailleurs, il est important de noter que la température étant constante, la libération du précurseur Pt(II) provenant du complexe vérifie l'équilibre de dissociation du complexe à cette température, selon la réaction ci-dessous:



Or la phosphine est sensible à l'oxydation. Nous ne pouvons alors pas exclure son oxydation, ce qui contribue à favoriser d'autant plus la déstabilisation du complexe. Ainsi un grand nombre de précurseurs de Pt est libéré, conduisant à l'augmentation de la concentration en Pt(0), ce qui explique alors la surcroissance. Ainsi, tant que la concentration de Pt(0) augmente, la croissance des tripodes augmente avec un grand rapport d'aspect des branches. Quand le précurseur est consommé, le rapport de concentration entre le précurseur et l'agent passivant diminue. Les agents passivants (PPh_3 et oléylamine) peuvent alors stabiliser d'autres faces du germe et former des tripodes avec un rapport d'aspect plus faible [19].

Lorsque le temps augmente, en plus des grands tripodes, nous remarquons la formation des tripodes plus petits, des cubes concaves et des cubes. L'apparition de ces nouvelles populations peut être due à l'évolution des tripodes suivant deux processus possibles. Le premier processus peut être le mûrissement d'Oswald tel qu'il est défini plus haut (les branches se dissolvent), ce qui induit un lissage des nanocristaux. Par ailleurs, les agents passivants contribuent à stabiliser les autres faces. Lorsque le temps augmente, on

tendra vers une forme d'équilibre, qui est la forme cubique (ou cuboctaédriques) dans le cas d'un *cfc*. Le deuxième processus pouvant intervenir est un processus de gravure oxydante. ('Oxydative etching). Généralement dans une synthèse de nanoparticules métalliques, le sel précurseur est réduit en métal M(0). Quand cette synthèse est effectuée à l'air et en présence d'un ligand de coordination pour l'ion métallique, il est possible de ré-oxyder la forme réduite de manière à régénérer la forme oxydée. Cela peut se produire durant la phase de nucléation mais aussi de croissance [21]. Ainsi le produit final doit être considéré comme résultant de deux processus opposés mais aussi coopératifs : réduction et oxydation (Figure IV- 9).

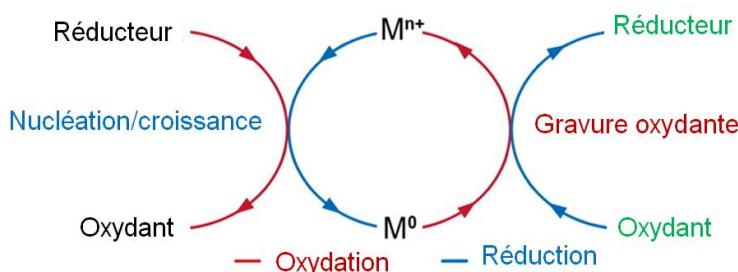


Figure IV- 9 : Schéma d'une synthèse par gravure oxydante [22].

Cette situation devient plus compliquée en présence de défauts d'empilements puisque le processus de gravure commencera de manière sélective sur les défauts plutôt que sur les régions monocristallines, en raison de leur forte énergie.

La présence des ions (Cl^-) associés à l'oxygène de l'air conduit souvent à des changements significatifs de la cristallinité et de la morphologie des nano-objets [23]. Ainsi, des germes avec des défauts d'empilements dans les premières étapes de synthèse peuvent être largement éliminés au fur et à mesure de la réaction jusqu'à donner un produit final composé uniquement de monocristaux [24]. Il serait alors intéressant de regarder à des temps plus longs si la forme d'équilibre du *cfc* est atteinte.

Lorsque les mêmes synthèses sont réalisées dans la boîte-à-gants, l'environnement chimique change. Dans le cas du précurseur $PtCl_2(PPh_3)_2$, des nanoparticules sphériques sont obtenues au bout de 180 min de réaction. L'absence de multipodes montre expérimentalement que le processus de croissance est différent par rapport à celui de la synthèse effectuée à l'air. Le fait d'avoir les nanoparticules au bout de 180 min (contre 175 min pour la synthèse à l'air) montre que la vitesse de la réaction est la même quel que soit l'environnement. Toutefois,

dans de nombreux systèmes, les interactions entre N₂ et les atomes de Pt(0) sont importantes et l'amine est souvent utilisée comme agent stabilisant. En plus des interactions directes avec les surfaces de platine, des compétitions d'accroches entre amine et autres agents stabilisants organiques sont le résultat de cinétiques d'échanges qui peuvent favoriser une croissance homogène [25]. Or contrairement à la synthèse réalisée à l'air, la triphénylphosphine (PPh₃) ne s'oxyde pas, elle est donc présente dans le milieu réactionnel et susceptible d'interagir avec la surface de Pt(0) au même titre que l'oléylamine. Ainsi, aucune surcroissance n'est observée et la forme des nanoparticules de platine correspond à une forme d'équilibre d'un point de vue de la minimisation d'énergie.

La synthèse réalisée avec le précurseur PtCl₂ en boîte-à-gants, conduit aux mêmes cinétiques et morphologie (multipodes après 60 min de réaction). Aucune différence n'est observée comparativement aux synthèses effectuées à l'air. Ceci s'explique par le fait que le Pt(II) est beaucoup plus accessible dans le cas de ce précurseur, ce qui conduit, quel que soit l'environnement, à une cinétique rapide favorisant la surcroissance sur les germes *cfc*. Le processus de croissance est donc le même quel que soit l'environnement chimique.

En appliquant le protocole de la synthèse monotope, différentes morphologies de nanoparticules de platine sont obtenues en variant le précurseur et l'environnement chimique. Ces morphologies résultent, en général d'une surcroissance de monomères sur un germe cristallisé, en présence de différents agents stabilisants. De plus, ces morphologies peuvent présenter des propriétés catalytiques intéressantes, c'est pour cette raison que des études catalytiques sont en cours.

2- Synthèse des nanocristaux de palladium

En catalyse le palladium est également largement utilisé au même titre que le platine. Parmi les nombreux catalyseurs existants, le tétrakis (triphenylphosphine) palladium(0) [Pd(PPh₃)₄] est le plus utilisé dans les réactions de couplage Heck, Suzuki et Stille [26-28]. En effet, il est admis que les phosphines exercent un effet stabilisant et d'activation. Cependant, même les sels de palladium (sans phosphines) sont utilisés comme catalyseurs dans ces types de réactions, tel que PdCl₂ qui le plus courant dans l'industrie et le moins cher [29]. Cela est possible car l'implication des nanoparticules de Pd intermédiaires dans de tels systèmes a été démontrée [9, 30]. En effet, il est possible que les colloïdes de Pd jouent le rôle de catalyseur dans d'autres réactions de couplage C-C [27]. Cette catalyse est susceptible de se produire au

niveau des sites défectueux, ainsi que sur les petits défauts présents à la surface des nanoparticules métalliques [31]. En conséquence, les nanoparticules de palladium ont été largement étudiées pour une large gamme d'applications catalytiques, y compris les réactions d'hydrogénations [8], d'oxydations [32] et les réactions électrochimiques dans les piles à combustible (activité électro-catalytique) [33] [34].

Dans ce contexte, nous avons appliqué le même protocole de synthèse monotope, développé dans le chapitre II, afin de préparer des nanoparticules de palladium à partir de trois précurseurs différents de Pd. Le choix des différents précurseurs permet d'obtenir des nanoparticules de tailles et de formes différentes, susceptibles d'être utilisées dans différentes réactions catalytiques. Les trois précurseurs de Pd utilisés dans notre travail sont similaires à ceux utilisés dans la synthèse de nanoparticules de platine : un sel précurseur de chlorure de palladium(II) (PdCl_2) et deux sels organométalliques, qui sont le bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride de formule $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ et le Tetrakis(triphenyl phosphine)palladium(0) de formule $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (Figure IV- 10).

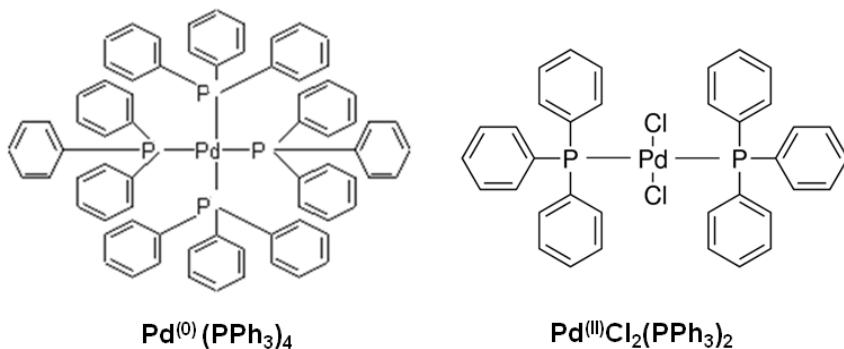


Figure IV- 10 : Formules chimiques des précurseurs organométalliques de Pd utilisés.

On considère 0,25 mmol d'un précurseur de palladium dans 10 ml d'oléylamine pendant 60 min selon la même rampe en température (5°C/min). Les images MET des nanoparticules obtenues sont rapportées sur la Figure IV- 11.

Les synthèses à partir du sel PdCl_2 conduisent à de gros agrégats de diamètre moyen de 99,4 nm et une polydispersité de 22,5 %. Ces agrégats sont différents des dendrites obtenues avec le sel de platine. En revanche des nanoparticules sphériques de 8,4 nm et de faible polydispersité (11,6 %) sont obtenues avec le complexe $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (où le Pd est également de degré d'oxydation (II)). La décomposition thermique du précurseur de $\text{Pd}(0)$

conduit à la formation de deux populations de nanoparticules sphériques de diamètres moyens de 5 nm et 7 nm avec une polydispersité de 14 %. (Figure IV- 11(C)). Néanmoins, une sélection en taille par centrifugation est difficile, les deux populations ayant des diamètres moyens proches.

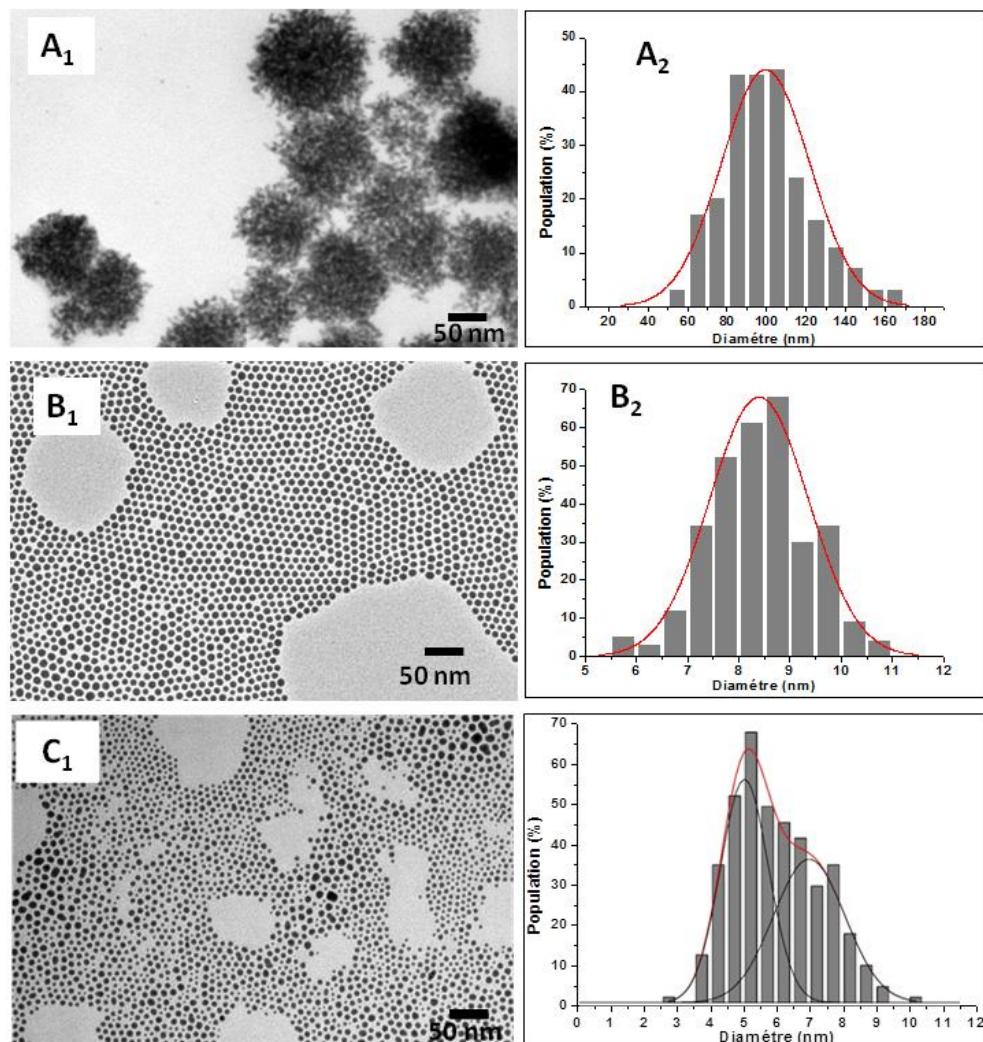


Figure IV- 11 : Nanoparticules de palladium obtenues avec les différents précurseurs de palladium et les histogrammes de taille correspondants (A) PdCl₂, (B) [PdCl₂(PPH₃)₂] et (C) [Pd(PPH₃)₄].

Dans le cas du précurseur de PdCl₂, nous obtenons des agrégats sphériques de grande taille, résultant de l'agrégation de nanoparticules de palladium. De telles morphologies ont été rapportées dans la littérature dans le cas de nanoparticules de Pd synthétisées dans l'oléylamine à partir du précurseur de Pt(acac)₂ à 130 °C [35]. Ceci s'explique par le fait que l'oléylamine seule n'est pas suffisante pour stabiliser les nanoparticules de palladium et

empêcher leur agrégation. Lorsque nous considérons le précurseur avec des phosphines, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, la croissance est toute autre, car la triphénylephosphine est connue pour avoir une plus forte affinité avec le Pd que l'oléylamine. Ainsi le complexe, plus stable, permettra un meilleur contrôle des étapes de nucléation et croissance (ralenties) favorisant la formation de nanoparticules sphériques peu polydispersées. De tels objets sont également obtenus à partir de la décomposition thermique du précurseur Pd(0). Toutefois, des nanoparticules sphériques de taille plus petite sont obtenues du fait de la stabilisation par la phosphine des germes de Pd(0) qui limite leur croissance comparativement au $[PdCl_2(PPh_3)_2]$. En effet, avec ce dernier nous passons par un intermédiaire stable, le Cl₂, étant plus labile que le PPh₃, ce qui permet d'avoir des nanoparticules sphériques dont la croissance est contrôlée. En revanche, la cristallinité n'est pas contrôlée car les nanoparticules sphériques de 8,4 nm sont amorphes, comme le montre le cliché du champ sombre et de HR-MET de la Figure IV- 12. La FFT de la particule en insert présente un anneau diffus caractéristique de la particule amorphe.

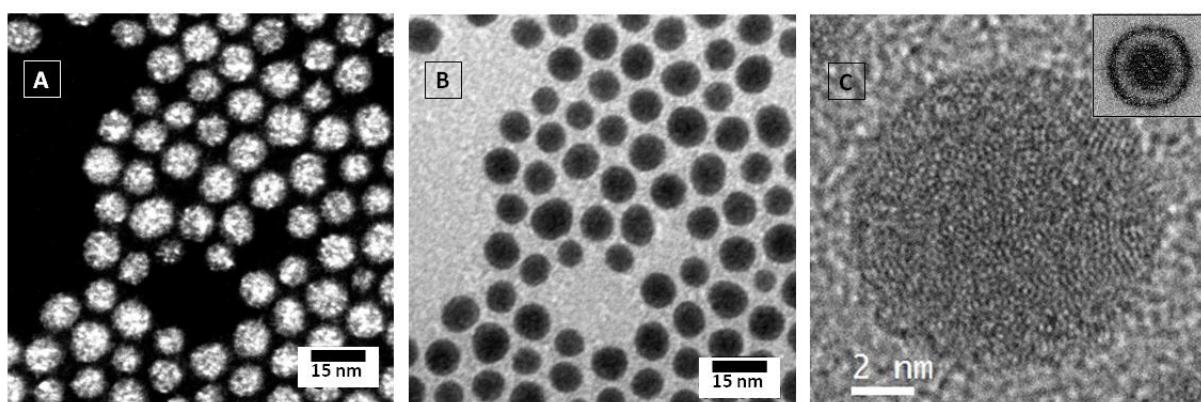


Figure IV- 12 : Les clichés de nanoparticules de Pd obtenues à partir du précurseur $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, (A) champ sombre, (B) champ clair correspondant et (C) HR-MET d'une particule en insert la FFT correspondante.

3- Particules bimétalliques Co_xPt_{100-x}

Les résultats montrent clairement la possibilité d'obtenir, avec les précurseurs organométalliques de type $[MCl_x(PPh_3)_y]$ des nanoparticules de Pt, Pd ou Co calibrées en taille et en forme. Étant donné que les propriétés catalytiques des nanoalliages de PdPt sont remarquables et au vu des résultats obtenus avec le protocole mono-tope en utilisant les différents précurseurs de platine et de palladium (contrôle de taille et de forme), nous avons cherché à synthétiser, par le protocole mono-tope, des nanoalliages de Pd_xPt_{100-x} de tailles, formes et composition chimique contrôlées. Les tests préalables, effectués durant la thèse, sont très prometteurs mais nécessitent une étude détaillée. Notre attention s'est donc portée sur

la synthèse des nanoalliages magnétiques de type $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$, susceptible de présenter une forte anisotropie magnéto-cristalline (cf chapitre I).

Les nanoalliages de CoPt sont connus pour être des matériaux magnétiquement durs qui pourraient être utilisés comme une unité de stockage pour les systèmes de stockage magnétique haute densité. Comme il est indiqué dans la chapitre I, la phase LI_0 de l'alliage équimolaire de CoPt présente une forte anisotropie magnéto-cristalline [36], ce qui permet aux nanocristaux de tailles inférieures à 10 nm d'être ferromagnétiques à la température ambiante. L'intérêt porté à cette caractéristique a motivé le développement de plusieurs méthodes de synthèse (voir le chapitre I) de ces nanoalliages nanométriques de $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ [37-39], notamment au niveau de notre laboratoire. Ainsi, deux méthodes ont été développées afin de permettre le contrôle de la composition du nanoalliage bimétallique. On cite alors, la synthèse par transfert de phase liquide-liquide développée par Demortière lors de sa thèse [3] et la synthèse Polyol développée par Ngo [40]. Néanmoins, ces synthèses nécessitent l'utilisation de plusieurs réactifs et la maîtrise de nombreux paramètres physico-chimiques qui rendent ses synthèses assez complexes. Elles présentent aussi des limites dans le contrôle de la taille et de la forme des nanocristaux.

Afin de former les nanoalliages de CoPt avec un contrôle de composition chimique, nous avons utilisé le protocole de synthèse mono-tope rapporté précédemment ne nécessitant donc que trois réactifs (un précurseur de cobalt, un précurseur platine et l'oléylamine). Le protocole de synthèse en boite-à-gant a été utilisé, le cobalt étant facilement oxydable, et appliqué en utilisant des précurseurs de platine et des précurseurs de cobalt avec des ligands similaires, phosphine et chlore, de manière à partir de précurseurs métalliques ayant la structure moléculaire la plus proche.

La phase magnétiquement dure, LI_0 , est généralement obtenue après recuit de la phase désordonnée, AI , qui est souvent celle obtenue directement dans les synthèses colloïdales. Comme nous l'avons rapporté dans le chapitre I, une autre phase ordonnée existe présentant des propriétés magnétiques intéressantes, en termes d'anisotropie. La phase LI_2 , qui correspond à Co_3Pt ou CoPt_3 . Pour atteindre ces phases ordonnées LI_2 ou LI_0 , il est donc impératif de bien contrôler la composition chimique des nanocristaux individuels. Jusqu'à présent les synthèses qui permettent d'obtenir ce nanoalliage sont soit effectuées dans deux phases différentes (transfert de phase) ou bien nécessitent l'utilisation de plusieurs réactifs et la maîtrise de plusieurs paramètres telles que la concentration et la température. Le but de

cette partie est d'utiliser le protocole mono-tope dans lequel un minimum de réactifs est utilisé (un précurseur de cobalt, un précurseur de platine et de l'oléylamine).

Des nanoalliages de $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ ont été obtenus selon le même protocole de synthèse que celui utilisé pour élaborer les nanocristaux monométalliques de Co, Pt et Pd sous atmosphère contrôlée pour éviter l'oxydation. Ainsi, pour obtenir les nanoalliages de CoPt, les deux précurseurs de Pt ($[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ et PtCl_2), précédemment étudiés, ont été utilisés en présence du précurseur de cobalt $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. La structure moléculaire et les différences de réactivité des précurseurs de platine pourraient aider à contrôler la composition des nanoalliages.

Deux solutions colloïdales sont alors préparées dans 10 ml d'oléylamine à partir des différents précurseurs de platine mélangés au précurseur de cobalt, avec les quantités suivantes :

Mélange A (0,25 mmol $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ + 0,25 mmol $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$)

Mélange B (0,25 mmol PtCl_2 + 0,25 mmol $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$)

Les mélanges réactionnels sont mis sous agitation et chauffer jusqu'à 230°C selon une rampe de chauffage de 5 °C/min. Le pallier est atteint au bout de 60 minutes. Ensuite, les nanoparticules sont extraites par un lavage à l'éthanol, suivi d'une centrifugation, puis elles sont redispersées dans le toluène. Dans les deux cas, une solution noire homogène est obtenue puis caractérisée par MET après dépôt d'une goutte de solution extraite sur une grille de microscopie. Les images représentées sur la Figure IV- 13 montrent les nanoparticules obtenues selon les différentes conditions expérimentales.

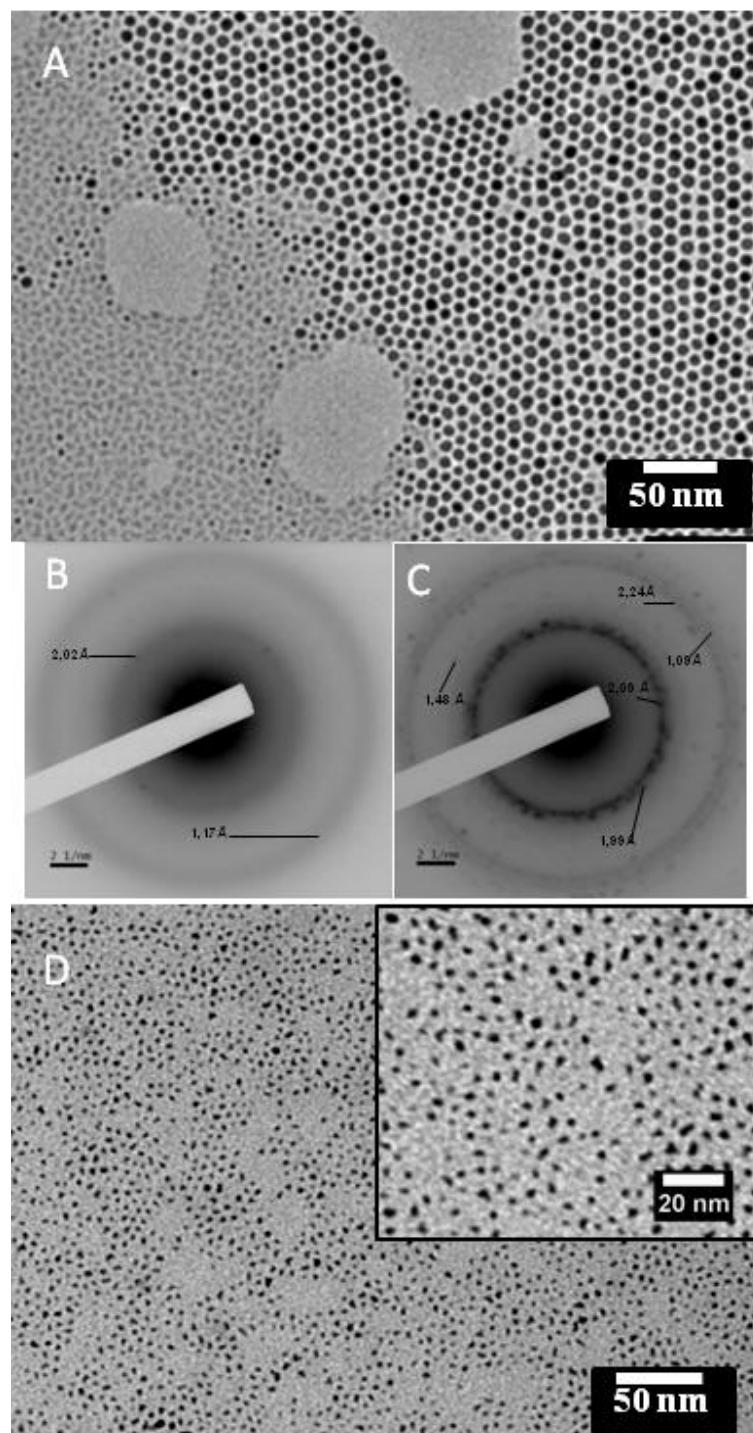


Figure IV- 13 : Images MET des nanoparticules obtenues à partir : (A) mélange A et (D) mélange B. (B) et (C) Diffractions électroniques respectivement de la zone à gauche et à droite sur la figure A (mélange A).

3-1- Composé bimétallique synthétisé à partir des complexes phosphines (mélange A)

L'image MET de la Figure IV- 13 montre qu'avec le mélange A, une ségrégation de taille et de forme des nanoparticules est obtenue. Deux types de nanocristaux sont visibles

dans deux régions distinctes de la grille. Cette ségrégation résulte de la différence de taille et de morphologie comme nous l'avons vu dans le chapitre II avec les assemblées de sphères et de bâtons.

Une première zone est constituée d'une assemblée de nanoparticules sphériques de 9 nm de diamètre et une deuxième zone constituée d'une assemblée de nanoparticules déformées avec une taille caractéristique de l'ordre de 2 nm. Des diffractions électroniques sont effectuées sur chacune des deux zones de l'image (Figure IV- 13(B) et (C)).

Le cliché de diffraction de la zone des nanoparticules sphériques, (Figure IV- 13 (B)) révèle une structure *hc* semblable à celle obtenue dans le cas de la synthèse des nanocristaux de cobalt pur (cf chapitre II) avec les distances inter-réticulaires de 2,09, 1,99, 1,48, 1,24 et 1,09 Å qui peuvent être attribuées aux plans (100), (002), (102), (110) et (200) de la structure *hc* du Cobalt métallique.

La diffraction électronique (Figure IV- 13(C)) effectuée sur les nanoparticules déformées (zone à gauche de la Figure IV- 13 (A)) montre deux anneaux très diffus à des distances inter-réticulaires de 2,02 Å et 1,17 Å, qui peuvent être attribuées aux plans (200) et (311) de la structure *cfc* du platine seul.

Par ailleurs, afin de déterminer la composition chimique de cet échantillon, une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) par microscopie électronique à balayage (MEB) est effectuée sur un film de nanoparticules déposées sur un substrat de silicium. Le résultat montre une inhomogénéité de la composition de l'échantillon, où une variation importante de la teneur en cobalt et en platine est observée en changeant la zone sondée (de 93 % à 16 % pour le cobalt). Comme cela a été rapporté par Demortière et coll. [36] ce comportement est caractéristique d'une forte hétérogénéité de composition au sein même des nanoparticules.

Tout se passe comme si, il y avait deux processus indépendant de formation des nanocristaux, l'un conduisant à des nanocristaux de petite taille de platine métallique *cfc* et l'autre à des nanocristaux de cobalt de structure *hc*, de grandes tailles. Il est surprenant de constater qu'il y a peu d'interaction entre ces deux processus puisque nous obtenons au final des composés proches de ceux obtenus dans le cas de la synthèse des particules monométalliques (cf Figure IV- 2 pour le platine et Figure II-2 pour le cobalt).

De fait, les deux précurseurs $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ et $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_2]$ obéissent à des mécanismes réactionnels très différents, conduisant à la formation de nanocristaux métalliques: les nanoparticules obtenues avec le précurseur de platine $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ sont formées par un mécanisme de décomposition thermique de ce précurseur, puisque le platine est déjà de degré d'oxydation (0). Alors que les nanoparticules de cobalt sont formées par un mécanisme de dismutation du précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, tel qu'il est démontré dans le chapitre III. Cette observation n'est pas vraiment surprenante car le diamètre de 9 nm des nanoparticules est pratiquement semblable à celui obtenu lors de l'utilisation unique du précurseur de cobalt (à 0,25 mmol). Pourtant dans les deux cas les cinétiques de formation sont assez voisines (50 min pour Pt et 60 min pour Co). Mais dans le premier cas nous formons directement Pt(0) en grande quantité alors que dans le deuxième cas il faut passer par l'étape de dismutation ce qui peut modifier la cinétique de nucléation.

Il n'est donc pas possible d'obtenir des nanoalliages homogènes de $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ par cette méthode.

3-2- Composé bimétallique synthétisé à partir $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, et PtCl_2 (mélange B)

La caractérisation MET des nanoparticules obtenues dans le cas du mélange B montre la formation de nanoparticules quasi-sphériques d'un diamètre de 2,1 nm avec une polydispersité de 18 %. Contrairement au cas précédent, le contraste est homogène sur toute la grille et l'on n'observe pas de ségrégation. Le film de nanoparticules, obtenu après dépôt sur silicium et évaporation du solvant, a été caractérisé par MEB afin d'effectuer une analyse par EDS. La Figure IV- 14 montre le spectre obtenu par EDS en MEB. A noter que, les intensités des pics observés sur le spectre ne traduisent pas la composition chimique de notre échantillon. Les spectres EDS sont traités à l'aide de la méthode de correction ZAF pour estimer la composition. Cette méthode est basée sur la comparaison des aires des pics EDS à une base de données des paramètres caractéristiques des éléments. L'analyse EDS révèle une composition en pourcentage atomique de 33 % en cobalt et de 67 % en platine. Pour cet échantillon la composition est homogène quelle que soit la zone sondée sur l'échantillon, ce qui traduit son homogénéité.

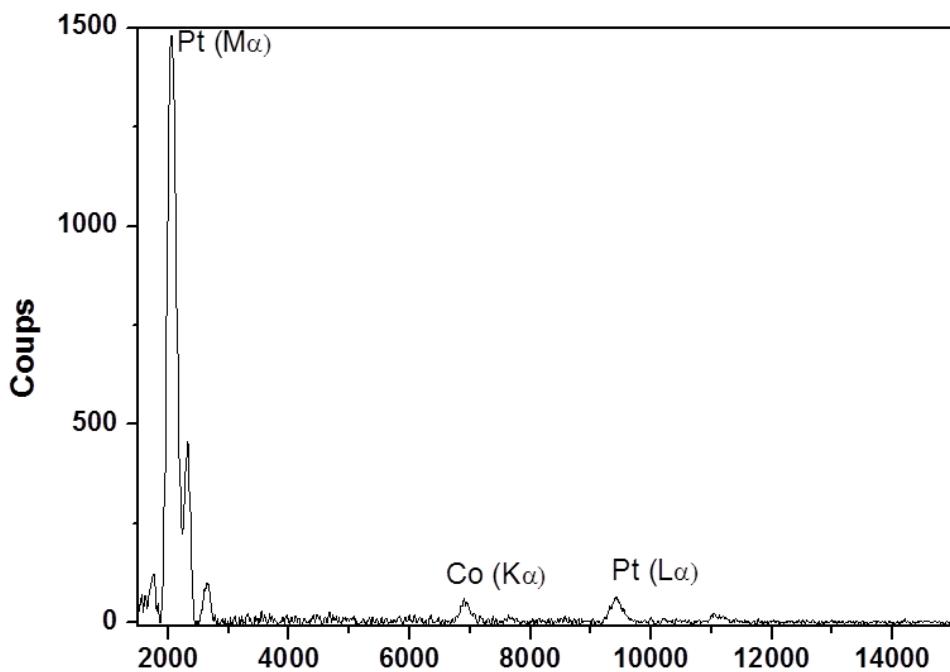


Figure IV- 14 : Spectre EDS (MEB) des nanocristaux obtenus dans la solution *B*.

La phase désordonnée de l'alliage CoPt (*AI*), souvent obtenue dans les synthèses colloïdales, est une structure cristalline *cfc* où les atomes de cobalt et de platine sont répartis aléatoirement (substitution des atomes de platine par ceux de cobalt). La valeur du paramètre de maille, a , de cette structure cristalline cubique varie linéairement, selon la composition chimique, entre celle du cobalt pur *cfc* ($a = 3,54 \text{ \AA}$) et celle du platine pur ($a = 3,92 \text{ \AA}$) selon la loi de Végard [36] comportement caractéristique d'une solution solide. De ce fait, une analyse structurale à l'aide du MET est nécessaire. Le cliché de la diffraction électronique effectuée sur l'échantillon *B* est constitué de 4 anneaux de diffraction diffus, du fait du désordre chimique et de la faible taille des nanocristaux, mais caractéristique d'une structure cubique. Les distances inter-réticulaires de $2,25 \text{ \AA}$, $1,91 \text{ \AA}$, $1,38 \text{ \AA}$ et $1,17 \text{\AA}$ mesurées sur les anneaux, peuvent être attribuées aux plans (111), (200), (220) et (311) de la structure *cfc*. Ainsi pour une maille cubique, le paramètre de maille (a) est calculé à partir des mesures d_{111} , d_{200} , d_{220} et d_{300} en appliquant la relation ci-dessous, dont les paramètres calculés sont rapportés dans le Tableau VI- 1 :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Tableau VI- 1 : Distances inter-réticulaires mesurées et paramètres de maille correspondants pour l'échantillon B ($\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$)

Plan	(111)	(200)	(220)	(311)
$d_{(hkl)}$ (Å)	2,25	1,91	1,38	1,17
a (Å)	3,89	3,82	3,90	3,88

Les paramètres calculés dans notre cas (en rouge sur Figure IV- 15) sont conformes aux données de la littérature représentées par la courbe d'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de l'alliage CoPt désordonné (A1) [3]. La droite en pointillés représente l'évolution estimée pour un alliage massif qui suit la loi de Végard. Les formes noires (rond, triangle et carré) représentent les paramètres calculés pour les différentes compositions des nanoalliages obtenus par la méthode de transfert en phase liquide-liquide [3]. Dans notre cas, les paramètres de maille calculés à partir des distances (hkl) sont au-dessus (en rouge sur le graphe) de la droite des compositions du massif. En effet, le paramètre de maille moyen calculé dans notre cas, qui est de 3,87 Å, est légèrement plus élevé que celui du massif qui est de 3,83 Å ($\Delta a = 0,5$). Cela n'est pas surprenant puisque la valeur du paramètre de maille (a) des nanocristaux est souvent supérieure à celle du matériau massif. Cet effet a déjà été observé dans le cas des nanoalliages de CoPt [3]. Nos valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues pour les nanoalliages synthétisés par la méthode de transfert de phase liquide-liquide pour une composition de 66 % en Pt et de 34 % en Co [3]. Ce résultat confirme les résultats d'analyse en composition (33% Co et 67% Pt) effectués par EDS. Cette synthèse, à partir du précurseur de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_2]$ et PtCl_2 solubilisés dans l'oléylamine, a donc permis de synthétiser des nanoalliages de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$ riche en platine. L'écart avec la composition initiale est en fait tout à fait cohérent, car si l'on part d'un mélange équimolaire en sels métalliques de Co et Pt seul la moitié du Co (I) mènent à la formation de Co(0) du fait du mécanisme de dismutation. La composition obtenue est donc proche de celle attendue. Il est néanmoins surprenant, que l'on réussisse à obtenir des nanoalliages au vu des différences de cinétiques de réduction des deux composés (60 mn pour Co et 180 mn pour le platine) et de structure moléculaire et du mécanisme réactionnel différents. Cela nous interroge bien évidemment sur le mécanisme de formation de ces particules bi-métalliques. Des études in situ, notamment par XPS devraient nous renseigner à l'avenir sur ces mécanismes de formation des nanoalliages.

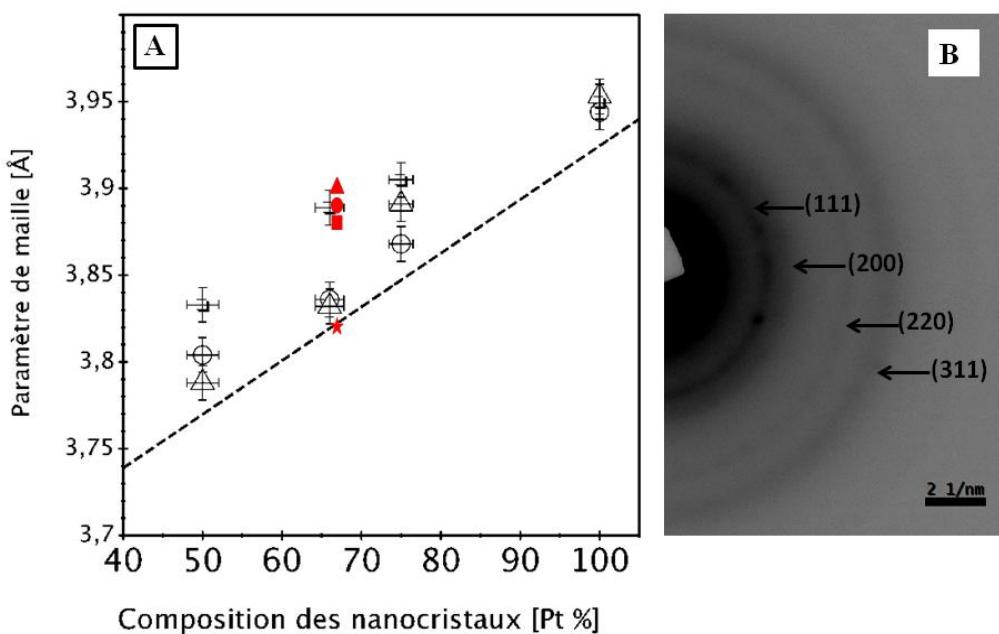


Figure IV- 15 : (A) Courbe d'évolution du paramètre de maille de l'alliage CoPt en fonction de la composition chimique : ronds (111), étoile (200), triangle (220) et carré (311), (B) Diffraction électronique récoltée sur l'échantillon B.

Néanmoins, les résultats obtenus sur la formation des nanoalliages sont prometteurs dans le cas du mélange *B* avec le précurseur de $[PtCl_2]$. Mais, il serait alors judicieux d'ajuster les quantités des précurseurs de départ ($1Co/0,5Pt$) afin d'obtenir un alliage équatomique de même qu'il paraît utile d'utiliser des complexes halogénés de nature différente (Iodé ou Bromé) qui peuvent aussi modifier les cinétiques de réduction comme nous l'avons vu dans le chapitre III. Une étude systématique reste donc à entreprendre, mais nous avons ici posé les bases d'une étude plus vaste à partir de ce protocole de synthèse, a priori plus simple à mettre en œuvre mais qui se révèle aussi très complexe dans ces mécanismes.

4- Conclusion

Afin d'appliquer le protocole mono-tope au cas des nanoalliages de CoPt et de contrôler leur composition chimique, le protocole a d'abord été appliqué à d'autres composés monométalliques que celui du cobalt : platine et palladium. Ainsi, trois précurseurs de platine $[Pt(PPh_3)_4]$, $PtCl_2$ et $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ ont été utilisés. Les résultats ont montré qu'avec les différents précurseurs, des nanoparticules de platine de différentes morphologies pouvaient être obtenues. Parmi elles, des nanoparticules multipodes obtenues en utilisant le précurseur $PtCl_2$. Mais là encore en continuant la réaction d'autres transitions morphologiques ont été

observées, puisqu'au temps long nous retrouvons des particules sphériques de grande taille de platine pur. En changeant le précurseur, $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, d'autre morphologies ont été observée: des nanocubes, des octapodes et des tripodes avec des branches longues et courtes. Alors qu'avec le précurseur $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ les nanoparticules difformes et de très petite taille sont obtenues. Même si cette synthèse mono-topo peut être utilisée pour d'autre type de métaux que le cobalt, le mécanisme réactionnel semble lui très différent de celui du cobalt, puisqu'il s'agit pour les sels divalents d'une réduction par l'oléylamine, il y a donc, dans cette réaction simple et versatile, toute une richesse de mécanisme qui ouvre des perspectives prometteuses pour la synthèse des nanomatériaux.

Ce protocole de synthèse mono-topo a aussi pu être étendu à la synthèse de nanoparticules de palladium. Pour cela, trois différents précurseurs de palladium ont été utilisés, qui sont similaires aux précurseurs de platine $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, PdCl_2 et $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Là encore, des nanoparticules métalliques de palladium pur ont été obtenues qui présentent aussi, lorsque nous utilisons PdCl_2 , des morphologies non sphériques.

Nous avons ainsi pu obtenir des nanoalliages $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$, mais la synthèse s'est avérée beaucoup plus complexe que ce que nous espérions, du fait des différences de structures moléculaires et de cinétique de formation des monomères métalliques. Très paradoxalement lorsque les cinétiques et les structures moléculaires sont voisines il n'a pas été possible d'obtenir des nanoalliages (complexe de $\text{Pt}(0)$ et $\text{Co}(I)$).

Cette synthèse simple à mettre en œuvre s'avère donc très prometteuse dans ses applications.

Références

- [1] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd–Pt catalysts used for hydrotreatment, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 152-171.
- [2] X. Sun, Y. Huang, D.E. Nikles, FePt and CoPt magnetic nanoparticles film for future high density data storage media, *International journal of nanotechnology*, 1 (2004) 328-346.
- [3] A. Demortière, C. Petit, First Synthesis by Liquid–Liquid Phase Transfer of Magnetic CoxPt100-x Nanoalloys, *Langmuir*, 23 (2007) 8575-8584.
- [4] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chemical Reviews*, 105 (2005) 1025-1102.
- [5] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Changing Catalytic Activity during Colloidal Platinum Nanocatalysis Due to Shape Changes: Electron-Transfer Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 7194-7195.
- [6] P. Tabib Zadeh Adibi, T. Pingel, E. Olsson, H. Gronbeck, C. Langhammer, Plasmonic Nanospectroscopy of Platinum Catalyst Nanoparticle Sintering in a Mesoporous Alumina Support, *ACS nano*, 10 (2016).
- [7] Y. Song, Y. Yang, C.J. Medforth, E. Pereira, A.K. Singh, H. Xu, Y. Jiang, C.J. Brinker, F. van Swol, J.A. Shelnutt, Controlled Synthesis of 2-D and 3-D Dendritic Platinum Nanostructures, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 635-645.
- [8] N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13933-13937.
- [9] C. Amatore, A. Jutand, Mechanistic and kinetic studies of palladium catalytic systems, *Journal of Organometallic Chemistry*, 576 (1999) 254-278.
- [10] C. Salzemann, J. Urban, I. Lisiecki, M.P. Pilani, Characterization and Growth Process of Copper Nanodisks, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 1277-1284.
- [11] J. Chen, B. Lim, E.P. Lee, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications, *Nano Today*, 4 (2009) 81-95.
- [12] I.V. Markov, Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy, World Scientific, 2003.
- [13] Y. Xia, X. Xia, H.-C. Peng, Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 7947-7966.
- [14] J. Ren, R.D. Tilley, Shape-Controlled Growth of Platinum Nanoparticles, *Small*, 3 (2007) 1508-1512.
- [15] L.-M. Lacroix, C. Gatel, R. Arenal, C. Garcia, S. Lachaize, T. Blon, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, G. Viau, Tuning Complex Shapes in Platinum Nanoparticles: From

Cubic Dendrites to Fivefold Stars, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 4690-4694.

[16] X. Teng, H. Yang, Synthesis of Platinum Multipods: An Induced Anisotropic Growth, *Nano Letters*, 5 (2005) 885-891.

[17] H.-T. Zhang, J. Ding, G.-M. Chow, Morphological Control of Synthesis and Anomalous Magnetic Properties of 3-D Branched Pt Nanoparticles, *Langmuir*, 24 (2008) 375-378.

[18] A.I. Kirkland, D.A. Jefferson, D.G. Duff, P.P. Edwards, I. Gameson, B.F.G. Johnson, D.J. Smith, Structural Studies of Trigonal Lamellar Particles of Gold and Silver, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 440 (1993) 589-609.

[19] S. Maksimuk, X. Teng, H. Yang, Roles of Twin Defects in the Formation of Platinum Multipod Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 14312-14319.

[20] J. Aizenberg, A.J. Black, G.M. Whitesides, Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers, *Nature*, 398 (1999) 495-498.

[21] K. Thürmer, E. Williams, J. Reutt-Robey, Autocatalytic Oxidation of Lead Crystallite Surfaces, *Science*, 297 (2002) 2033-2035.

[22] Y. Zheng, J. Zeng, A. Ruditskiy, M. Liu, Y. Xia, Oxidative Etching and Its Role in Manipulating the Nucleation and Growth of Noble-Metal Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 22-33.

[23] S.H. Im, Y.T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, Large-Scale Synthesis of Silver Nanocubes: The Role of HCl in Promoting Cube Perfection and Monodispersity, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 2154-2157.

[24] R. Long, S. Zhou, B.J. Wiley, Y. Xiong, Oxidative etching for controlled synthesis of metal nanocrystals: atomic addition and subtraction, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 6288-6310.

[25] T.O. Doa, Shape-Controlled Synthesis of Metal Oxide Nanocrystals, *Controlled Nanofabrication: Advances and Applications*, (2012) 327.

[26] G. Dyker, Palladium Reagents and Catalysts Innovations in Organic Synthesis. Von J. Tsuji. Wiley, Chichester, 1995. 560 S., geb. 125 £ - ISBN 0-471-95483-7, *Angewandte Chemie*, 108 (1996) 2291-2291.

[27] M.T. Reetz, E. Westermann, Phosphane-Free Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: The Decisive Role of Pd Nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 39 (2000) 165-168.

[28] F.-L. Yang, X.-T. Ma, S.-K. Tian, Oxidative Mizoroki-Heck-Type Reaction of Arylsulfonyl Hydrazides for a Highly Regio- and Stereoselective Synthesis of Polysubstituted Alkenes, *Chemistry – A European Journal*, 18 (2012) 1582-1585.

- [29] M.T. Reetz, E. Westermann, R. Lohmer, G. Lohmer, A highly active phosphine-free catalyst system for Heck reactions of aryl bromides, *Tetrahedron Letters*, 39 (1998) 8449-8452.
- [30] J.P.V. Damasceno, C.M. Maroneze, M. Strauss, F.A. Sigoli, I.O. Mazali, Preparation of supported AuPd nanoalloys mediated by ionic liquid-like functionalized SBA-15: structural correlations concerning its catalytic activity, *New Journal of Chemistry*, (2016).
- [31] M.T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladiumnickel bimetallic clusters, *Tetrahedron Letters*, 37 (1996) 4499-4502.
- [32] Z. Hou, N. Theyssen, A. Brinkmann, W. Leitner, Biphasic Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Poly(ethylene glycol)-Stabilized Palladium Nanoparticles in Supercritical Carbon Dioxide, *Angewandte Chemie*, 117 (2005) 1370-1373.
- [33] X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, X. Wang, Synthesis of “Clean” and Well-Dispersive Pd Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Property on Graphene Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 3693-3695.
- [34] V. Mazumder, S. Sun, Oleylamine-Mediated Synthesis of Pd Nanoparticles for Catalytic Formic Acid Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 4588-4589.
- [35] N. Ortiz, S.E. Skrabalak, Manipulating Local Ligand Environments for the Controlled Nucleation of Metal Nanoparticles and their Assembly into Nanodendrites, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 11757-11761.
- [36] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, C. Leroux, M.C. Cadeville, Magnetic properties and chemical ordering in Co-Pt, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1 (1989) 491.
- [37] A. Kumbhar, L. Spinu, F. Agnoli, K.Y. Wang, W. Zhou, C.J.O. Connor, Magnetic properties of cobalt and cobalt-platinum alloy nanoparticles synthesized via microemulsion technique, *IEEE Transactions on Magnetics*, 37 (2001) 2216-2218.
- [38] A. Zadesenets, E. Filatov, P. Plyusnin, I. Baidina, V. Dalezky, Y. Shubin, S. Korenev, A. Bogomyakov, Bimetallic single-source precursors $[M(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Pd, Pt$) for the one run synthesis of CoPd and CoPt magnetic nanoalloys, *Polyhedron*, 30 (2011) 1305-1312.
- [39] Z. Zhao, A. Fisher, Y. Shen, D. Cheng, Magnetic Properties of Pt-Based Nanoalloys: A Critical Review, *Journal of Cluster Science*, 27 (2016) 817-843.
- [40] F. Kameche, A.T. Ngo, C. Salzemann, M. Cordeiro, E. Sutter, C. Petit, Role of the nanocrystallinity on the chemical ordering of $CoxPt_{100-x}$ nanocrystals synthesized by wet chemistry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 28162-28170.

Chapitre V : Confinement de nanofils de CoPt dans la membrane d'alumine

Chapitre V

Confinement de nanofils de CoPt dans la membrane d'alumine

1- Membranes d'alumine poreuses	170
1-1- Fabrication des membranes d'alumine.....	170
1-2- Dissolution de la membrane d'alumine.....	171
1-3- Fonctionnalisation des pores des membranes AAO.....	172
1-4- Synthèse de nanofils dans des matrices d'alumine	174
1-4-1- Méthodes physiques	174
1-4-2- Méthode électrochimique	175
1-4-3- Imprégnation de la membrane	176
2- Synthèse des nanocristaux sphériques de Co ₅₀ Pt ₅₀	176
3- Démarche suivie pour confiner les nanoparticules de Co ₅₀ Pt ₅₀ dans les membranes AAO	
177	
4- Caractérisation des membranes après le dépôt des nanoparticules de Co ₅₀ Pt ₅₀	178
5- Conclusion et perspectives.....	183
Références	185

Les alliages magnétiques bimétalliques tels que CoPt (ou FePt) représentent une classe particulièrement intéressante de matériaux pour l'amélioration de l'enregistrement des systèmes de stockage magnétique haute densité [1]. Ces alliages de substitutions cristallisent dans différentes structures selon leur composition (Figure I-8 du chapitre I). À l'état massif, une structure *cfc* désordonnée chimiquement-*A1* (substitution aléatoire d'atomes de Co dans la maille du platine) est obtenue à haute température. En diminuant la température, une transition de phase de la phase désordonnée *A1* vers une phase ordonnée chimiquement, (substitution non aléatoire des atomes de Co) est observée. En particulier, autour de la composition équi-atomique, la structure obtenue est de type *L1₀* dans laquelle 4 atomes de milieux de faces sont substitués (Figure I-8 du chapitre I). La structure *L1₀* est particulièrement intéressante d'un point de vu magnétique du fait de sa grande coercivité (10 kOe) et de son anisotropie magnétocristalline élevée ($K_{CoPt}=4,9\times10^6$ J/m³ et $K_{FePt}=6,6\times10^6$ J/m³) [2, 3]. En effet, cette structure est caractérisée par une distorsion tétragonale de quelques pourcents du paramètre de maille *c* et s'accompagne par une alternance de couches de cobalt et platine dans la direction [001]. Cette position spécifique des atomes de Co conduit donc à des NCs présentant une énergie d'anisotropie magnétique uniaxiale ce qui offre la possibilité de dépasser la limite superparamagnétique à température ambiante pour des nanocristaux de petite taille, de l'ordre de 5 nm de diamètre. [4] De plus, les nanoalliages de morphologies anisotropes, tels que les nanofils, présentent une anisotropie magnétique plus élevée que ceux isotropes. En effet, une contribution de l'anisotropie de forme se rajoute à l'anisotropie magnéto-cristalline (déjà remarquable). Par conséquent, un grand contrôle à la fois de la composition chimique, de la taille et de la forme des NCs d'alliages est essentiel pour optimiser le comportement magnétique à l'échelle nanométrique.

Comme mentionnées dans les chapitres I et IV, les méthodes de synthèses colloïdales de nanoalliages CoPt conduisent généralement à la phase désordonnée *A1* pour des températures entre 20 et 600 °C. Cela correspond à une structure hors équilibre à ces températures (Figure I-8). Ainsi, habituellement, afin d'obtenir la phase thermodynamiquement stable (*L1₀*), il est nécessaire de recuire au-delà de 600°C afin de re-

cristalliser la solution solide. Or du fait de ces températures élevées, cette procédure de recuit peut induire des phénomènes de coalescence entraînant une augmentation de la taille des NCs, une modification de la forme et une altération de l'organisation. En effet, les forces conduisant à la coalescence et au changement de morphologie sont dues à la minimisation d'énergie de surface par élimination d'interfaces (joints de grains, défauts,...).

Ainsi, éviter l'étape de recuit serait une percée technologique évidente dans l'élaboration de nanoparticules bien définies dans la structure LI_0 . En attendant de pouvoir obtenir des nanocristaux bien calibrés en taille, composition, dans la structure magnétiquement dure, nous nous proposons d'exploiter cet inconvénient à notre avantage. Pour cela nous allons favoriser une coalescence dirigée de manière à produire, à partir de nanoparticules isotropes, des nanofils cristallisés.

Au laboratoire MONARIS, le groupe de C. Petit a rapporté la synthèse de nanoalliages Co_xPt_{100-x} de forme sphérique avec un contrôle de la composition par une méthode de synthèse diphasique par transfert de phase liquide-liquide, développée par A. Demortiere [5] et une synthèse haute température (Polyol) développée par T. Ngo [6]. Les deux méthodes donnent des nanocristaux sphériques de $Co_{50}Pt_{50}$ dans la phase désordonnée $A1$, qui, après recuit, permettent d'obtenir la phase ordonnée, magnétiquement intéressante LI_0 . Il faut noter qu'un effet de la nanocristallinité des particules bimétalliques sur les températures de transition de mise en ordre ($<600^\circ C$) ainsi que le taux de transition a été mis en évidence [6]. Toutefois, il a été aussi observé que le recuit induit la coalescence et le grossissement des nanoparticules [7]. Nous nous proposons ici d'utiliser cette coalescence pour concevoir des nanofils de $Co_{50}Pt_{50}$ présentant une anisotropie magnétique plus forte.

Pour cela une stratégie originale a été suivie en collaboration avec le groupe du Dr Margrit Hanbucken à l'université d'Aix Marseille (CINaM CNRS- Université d'Aix-Marseille): l'utilisation de membranes d'alumine poreuses comme gabarit. Cela consiste à remplir les pores de la membrane d'une solution colloïdale de nanoparticules de $Co_{50}Pt_{50}$ isotrope synthétisée par la méthode polyol ou bien par le transfert de phase. Après le recuit du système, la coalescence des nanoparticules induira la formation de nanofils. Ainsi, leur anisotropie de forme se rajoutera à leur anisotropie magnéto-cristalline. D'autre part, des membranes caractérisées par des pores de diamètres, profondeur mais également distances inter-pores différentes, permettront de moduler les propriétés magnétiques du système.

1- Membranes d'alumine poreuses

L'alumine est l'oxyde natif de l'aluminium. Les membranes anodiques d'oxyde d'aluminium nano-poreuses Al_2O_3 (appelées aussi membranes d'alumine et notées AAO), sont obtenues par oxydation anodique d'aluminium ultra-pur ($> 99,9999 \%$) en milieu acide [8]. De ce fait, les processus physico-chimiques liés à la géométrie des lignes de courant, à la diffusion des espèces et à l'attaque acide sélective, conduisent à une distribution de pores tous parallèles entre eux et répartis suivant un réseau 2D.

Selon les conditions de fabrication, tels que le potentiel, la température, la nature et la concentration de l'acide, le diamètre des pores peut être ajusté. Le réseau obtenu est plus ou moins hexagonal comme l'illustre la Figure V- 1[9-11] [12].

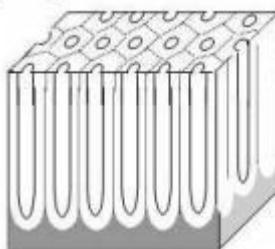


Figure V- 1 : Schéma d'un réseau nanoporeux d'alumine

Il existe dans la littérature un nombre significatif de procédés utilisant ces membranes comme moules, soit autosupportées ou intégrées sur divers substrats [13]. Les nanopores sont également utilisés comme nano-réservoirs pour la fabrication de nanofils et de nanotubes présentant des propriétés catalytiques et magnétiques remarquables [14].

1-1- Fabrication des membranes d'alumine

Dans cette étude, des membranes avec des pores de 40 nm de diamètre et 200 nm de hauteur sont utilisées. Ces membranes sont fabriquées au laboratoire CINAM par la méthode de la deuxième anodisation [15], dont le protocole de fabrication est présenté dans une vidéo sur le lien (<https://vimeo.com/96069842>).

Les plaques d'aluminium sont électro-polies dans un mélange d'acide perchlorique et d'éthanol pendant 10 min à 40 V pour avoir une surface sans rugosité. Ensuite, une croissance de la couche poreuse d'alumine (Al_2O_3) par une première anodisation en solution d'acide est

effectuée. La membrane formée avec des pores irréguliers et non perpendiculaires au substrat d'aluminium est alors dissoute dans une solution d'acide chromique (H_2CrO_4) à 45°C pendant 12 heures. Enfin, la croissance de la couche poreuse ordonnée est obtenue par la deuxième anodisation à 40 V.

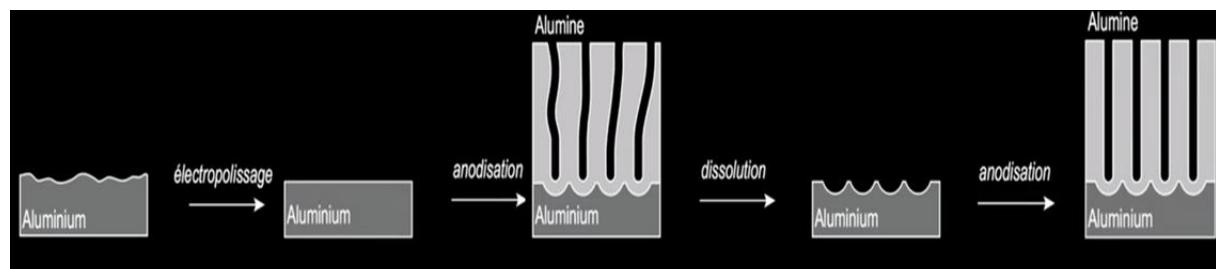


Figure V- 2 : Étapes de fabrication de la membrane d'alumine.

Des membranes supportées par l'aluminium sont obtenues comme le montre la Figure V- 2. Elles peuvent être libérées par la dissolution du substrat d'aluminium dans une solution de sulfate de cuivre ($CuSO_4$). À noter que, durant la dissolution de l'alumine, les membranes sont protégées par une fine couche de polystyrène qui sera dissoute par la suite dans du chloroforme. Cette étape est réalisée dans notre cas pour pouvoir effectuer les analyses par microscopie électronique à transmission (MET).

1-2- Dissolution de la membrane d'alumine

Dans la littérature, de nombreux travaux portent sur l'étude de nanofils et nanotubes isolés. Ces études nécessitent, dans un premier temps, la synthèse des objets en utilisant la membrane d'alumine puis sa dissolution afin de récupérer les nano-objets isolés (sans le gabarit). Certains acides forts comme l'acide chlorhydrique et certaines bases fortes telles que l'hydroxyde de sodium concentré sont utilisés pour dissoudre l'alumine. Ainsi, afin de ne pas endommager les membranes lors de l'étape de remplissage, il est donc impératif d'éviter d'utiliser ces acides et bases lors de la fabrication des matériaux.

Par ailleurs, en raison de la dissolution intervenant postérieurement à la formation des nanofils, il faut s'assurer au préalable que ces solutions corrosives sont inertes vis-à-vis du matériau synthétisé, sous peine de voir les nanofils altérés ou détruits lors de la dissolution de la membrane.

1-3- Fonctionnalisation des pores des membranes AAO

La structure (périodicité du réseau, diamètres et profondeur des pores,...) des membranes AAO est utilisée pour générer de nouvelles applications dans le domaine du biocapteur [16], [17], du biomédical [18], de la catalyse [19] et bien sûr en magnétisme. De plus, plusieurs techniques de modification de surface sont explorées afin d'améliorer les propriétés de surface et d'ajouter de nouvelles fonctionnalités aux membranes AAO.

Les techniques de modification de surfaces explorées peuvent être divisées en deux groupes: des techniques de synthèses chimiques humides et des techniques en phase gazeuse. Les approches les plus courantes pour la modification de surface des membranes AAO sont résumées dans la Figure V- 3.

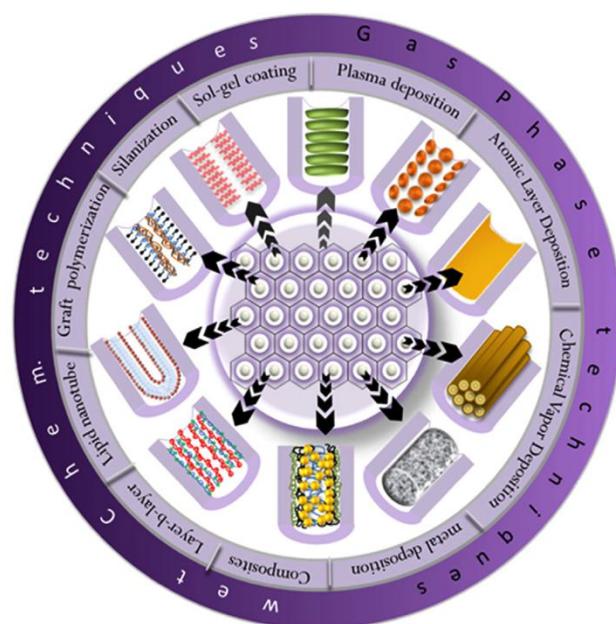


Figure V- 3 : Différentes techniques de modification des surfaces des nanopores des membranes AAO [20].

- Les méthodes chimiques par voie humide comprennent : les processus d'auto-assemblage [21, 22] (silanes, des acides organiques, dépôt couche par couche), le greffage de polymère [23, 24], le traitement sol-gel [25, 26], ainsi que le dépôt chimique et électrochimique.

- Les méthodes de modification de surface en phase gazeuse comprennent : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), traitement au plasma, la polymérisation et le dépôt de couches atomiques (ALD) [20].

Modification de la surface des pores des membranes AAO avec des organosilanes

Afin de faciliter le remplissage des pores avec une solution colloïdale de nanoparticules, dont le solvant peut être polaire (eau) ou apolaire (hexane et toluène), il peut s'avérer nécessaire de recourir à un traitement de surface de la membrane. Ces traitements modifieront la surface (hydrophobe/hydrophile) et permettront d'adapter les propriétés de mouillabilité à la nature de la solution considérée.

Un simple traitement à l'eau oxygénée (H_2O_2) permet aux membranes d'alumine nanoporeuses d'être fonctionnalisées par des groupements $-OH$ à la surface ce qui rend la surface plus réactive. En effet, ce traitement facilite la modification chimique par silanisation afin de contrôler les propriétés de mouillabilité et d'adsorption [27, 28]. La silanisation est un greffage réalisé en utilisant des précurseurs silanes ($Si-R_4$). Le principe est basé sur la réaction d'un groupement fonctionnel présent sur le silane (par exemple $Si-O-Et$, $Si-Cl$ et $Si-NH$) avec les groupements ($-OH$) présents à la surface de l'alumine (Figure V- 4). Selon le silane utilisé, la surface sera rendue hydrophobe ou hydrophile. Par exemple, l'utilisation de tétraethyloxysilane ($TEOS=Si-(OC_2H_5)_4$) rend les surfaces des nanopores hydrophiles, alors que le hexamethyldisilazane ($HMDS=(CH_3)_3-Si-NH-Si(CH_3)_3$), favorise le caractère hydrophobe. Ndao et coll. [29] ont réalisé un greffage sur des membranes en utilisant des silanes afin de contrôler le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface interne des pores. De plus, certains silanes sont utilisés comme agents de couplage ou agents de liaison pour immobiliser des biomolécules, des polymères, des nanoparticules et de l'ADN.

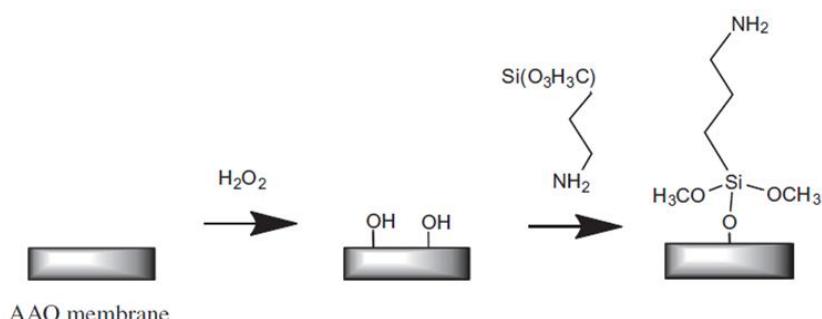


Figure V- 4 : Schéma de la silanisation de la surface des membranes AAO [28].

La réaction de silanisation permet d'obtenir une forte densité de silanes, liés de façon covalente sur les surfaces des membranes AAO (voir la Figure V- 4) [27, 28]. L'efficacité de cette réaction pour modifier la mouillabilité de la surface de la membrane AAO a été démontrée dans plusieurs travaux [28]. En particulier, Ku et coll. [30] ont fonctionnalisé chimiquement l'intérieur des nanopores de la membrane AAO en adsorbant des alkyltrichlorosilanes d'une longueur de chaîne de C₁-C₈. Ils ont alors observé que, bien qu'immergée totalement dans une solution aqueuse, les nanopores de la membrane AAO ne contenaient pas de solution aqueuse, en raison de la présence d'alkyltrichlorosilanes.

1-4- Synthèse de nanofils dans des matrices d'alumine

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des nanofils en utilisant les membranes comme matrices [31], telles qu'elles sont citées ci-dessous.

1-4-1- Méthodes physiques

Des nanofils monocrystallins de GaN sont obtenus par la réaction de la vapeur de Ga₂O dans une atmosphère constante d'ammoniaque à 1000 °C et en présence d'indium comme catalyseur [32]. De plus, en utilisant la membrane d'alumine poreuse comme masque, des nanoplates de FePt avec une densité extrêmement élevée ont été synthétisés par dépôt physique en phase vapeur [33].

Dans des travaux de recherches consacrés à l'amélioration des propriétés magnétiques de différentes nanostructures du cobalt, des films minces avec des nanotrous d'un diamètre variable sont obtenus par pulvérisation. De plus, des nanofils, des nanopiliers et des nanotubes présentant un axe de facile aimantation sont obtenus par des techniques d'électrodepositio à courant continu dans des membranes d'alumine de différentes dimensions géométriques (Figure V- 5) [34].

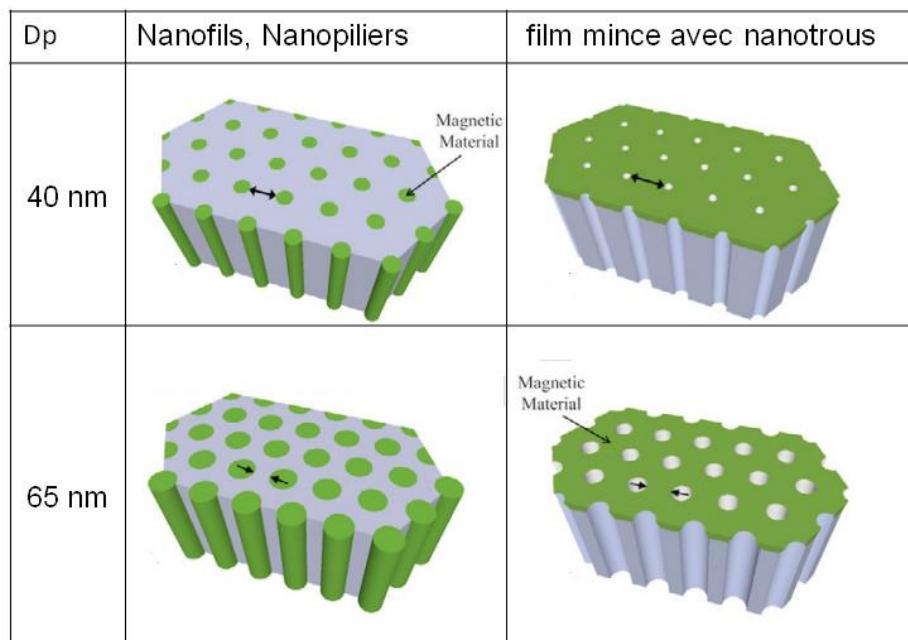


Figure V- 5 : Représentation schématique des nanostructures hexagonales de cobalt [34].

1-4-2- Méthode électrochimique

Il existe de très nombreuses études qui portent sur la synthèse de nanofils d'alliages magnétiques en utilisant la méthode électrochimique, en raison de sa simplicité et sa facilité à mettre en œuvre.

Almawlawi et coll. [35] ont déposé par voie électrochimique des nanoparticules de fer pour étudier leur coercitivité. Afin d'obtenir des nanofils de CoPt et de FePt, plusieurs groupes proposent leur fabrication par électrodéposition [36-38]. Ainsi, des nanofils de CoPt ont été préparés par dépôt électrochimique dans des membranes d'alumine nanoporeuses en utilisant un bain électrochimique comprenant seulement deux sels (des chlorures), un pour le cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et un pour le platine (K_2PtCl_6) [39]. Des réseaux de nanofils de CoPt sont obtenus avec un diamètre d'environ 70-80 nm et dont la coercitivité atteint 1,1 Tesla à la température ambiante. Ces matériaux magnétiquement durs présentent la phase quadratique $L1_0$ (définie dans l'introduction de ce chapitre et plus détaillée dans le chapitre I) obtenue après un recuit à 700 °C de la phase cubique A_1 déposée. Par la même méthode, des réseaux de nanofils de FePt avec un diamètre de 55 nm ont été préparés. Ils présentent une coercitivité de 1,1 Tesla, mais ils sont de composition chimique hétérogène[39].

Cependant, Routkevitch et coll. [40] ont électrodeposité du CdS de diamètre de 9 à 35 nm à partir de CdCl_2 et de soufre dissous en milieu diméthylsulfoxyde. Ils ont noté la difficulté d'électro-déposer dans des pores de diamètres très faibles.

1-4-3- Imprégnation de la membrane

Cette technique est plutôt utilisée avec des solutions de polymère. L'alumine possède une tension de surface élevée, de 690 mN.m^{-1} [41]. Les énergies de surface entre le solvant organique/membrane sont donc importantes et l'étalement du solvant organique est plutôt facile. M. Steinhart a développé cette méthode pour des polymères [42, 43].

Une technique de dépôt par imprégnation de la membrane dans une solution de polymère est développée par une équipe à Nantes (Figure V- 6) [44]. Le protocole permet d'avoir des nanofils ou des nanotubes de polymère. Pour ce faire, un volume contrôlé de la solution contenant le précurseur est déposé sur la surface de la membrane. Un joint torique permettant d'éviter l'étalement du précurseur et le mouillage par les bords de la membrane est utilisé. Du fait du caractère mouillant du solvant contenant le précurseur polymère avec la membrane, la solution pénètre à l'intérieur des pores.

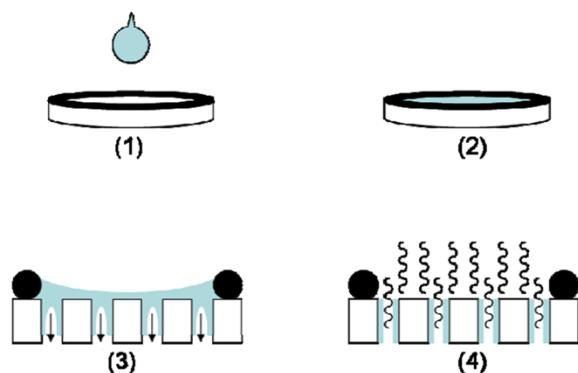


Figure V- 6 : Dépôt par imprégnation de la membrane dans une solution de polymère [44].

2- Synthèse des nanocristaux sphériques de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$

Les nanoparticules d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ utilisées dans cette étude sont synthétisées par Anh-Tu Ngo via la procédure polyol [6]. Nous considérons un mélange de 0,125 mmol d'acétylacétonate de platine ($\text{P}(\text{acac})_2$), 0,25 mmol d'oléate de cobalt ($\text{Co}(\text{oléate})_2$) et

0,56mmol de 1, 2 hexadécanediol ($C_{16}H_{34}O_2$) dans un ballon tricol, dissout dans 10 ml d'octadécène ($CH_3(CH_2)_{15}CH=CH_2$) en présence de 0,188 mmol d'acide oléique et de 0,188 mmol d'oléylamine. Le mélange réactionnel est ensuite placé sous agitation magnétique et sous atmosphère d'azote à la température ambiante pendant 1 heure. Après cela, le mélange est chauffé à reflux pendant 30 minutes puis refroidi à la température ambiante. Une solution noire indiquant la formation des nanoparticules d'alliage $Co_{50}Pt_{50}$ est lavée avec un grand excès de mélange contenant de l'hexane (4 %), d'éthanol (43 %) et d'acétone (43 %) puis centrifugée. Des nanoparticules de $Co_{50}Pt_{50}$ de 2,5 nm de diamètre stabilisées par l'acide oléique et l'oléylamine sont redispersées dans du toluène ou de l'hexane. Les images MET des nanoparticules obtenues sont représentées sur la Figure V- 7A. Les mesures magnétiques de ces nanoparticules (Figure V- 7B) révèlent une température de blocage à 15 K. Ainsi, l'anisotropie magnétique est estimée à $K_{eff}= 5,7 \times 10^4$ J.m⁻³. Ces résultats sont caractéristiques de la formation de nanocristaux de $Co_{50}Pt_{50}$ dans la structure désordonnée de type A1 [5,6].

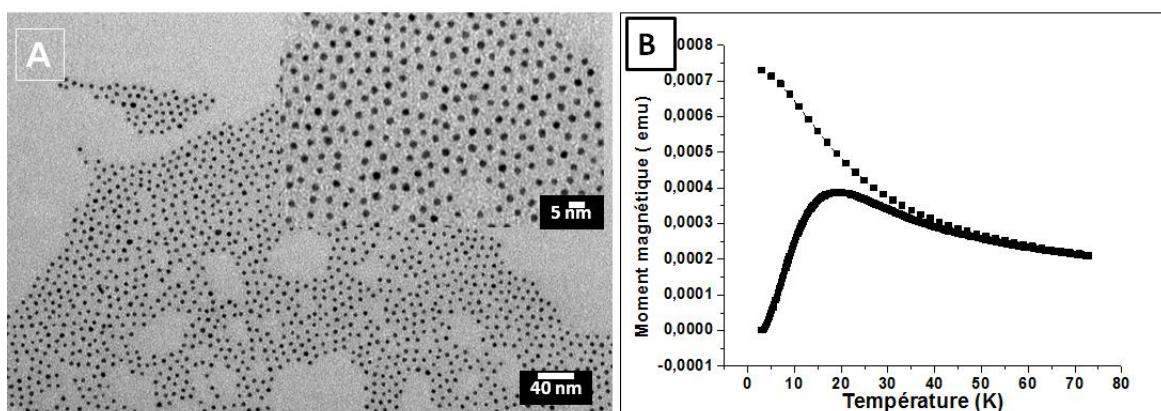


Figure V- 7 : (A) Image MET et (B) Courbe ZFC-FC des nanoparticules de $Co_{50}Pt_{50}$ obtenues par le procédé polyol.

3- Démarche suivie pour confiner les nanoparticules de $Co_{50}Pt_{50}$ dans les membranes AAO

La méthode d'imprégnation a été utilisée dans ce travail afin de remplir les pores par des nanoparticules $Co_{50}Pt_{50}$. Pour cela, les membranes AAO caractérisées par des nanopores de 40 nm de diamètre et 200 nm de longueur ont été utilisées. Avant de déposer la solution de nanoparticules de CoPt sur la membrane AAO, une étude de la mouillabilité des membranes est réalisée en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau et d'une goutte de toluène. Comme le montre la Figure V- 8, les mesures révèlent un angle de contact de 70° avec la

goutte d'eau et un angle de 0° avec la goutte de toluène. Cela montre que le toluène mouille parfaitement la membrane hydrophobe d'alumine.

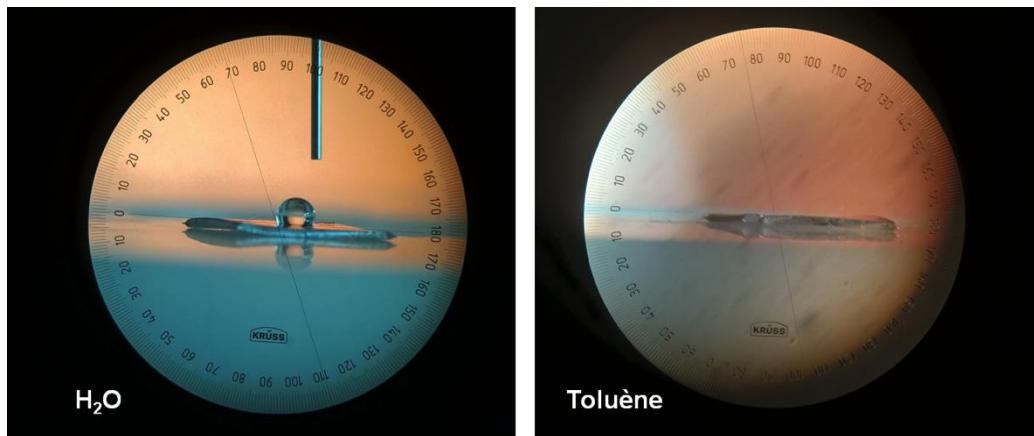


Figure V- 8 : Angle de contact des membranes d'alumine avec l'eau et le toluène.

Par la suite, un volume de $500 \mu\text{l}$ de la solution contenant des nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, redispersées dans du toluène est versé sur la membrane AAO préalablement disposée au fond d'un godet cylindrique. Après évaporation du solvant, la membrane est analysée par différentes techniques d'analyse (AFM, MET et MEB-haute résolution).

4- Caractérisation des membranes après le dépôt des nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$

La topographie de la surface des membranes nues et celles contenant le dépôt de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ a été d'abord caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). Les images enregistrées sont rapportées sur la Figure V- 9. Sur les images de la membrane nue, nous observons les nanopores vides sous forme d'un réseau nids d'abeille. Les membranes contenant le dépôt de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, présentent quant à elles, une rugosité de la surface avec une disparition des nanopores observés précédemment. Cela nous laisse penser que les nanoparticules remplissent ces nanopores jusqu'au débordement conduisant à leur obstruction.

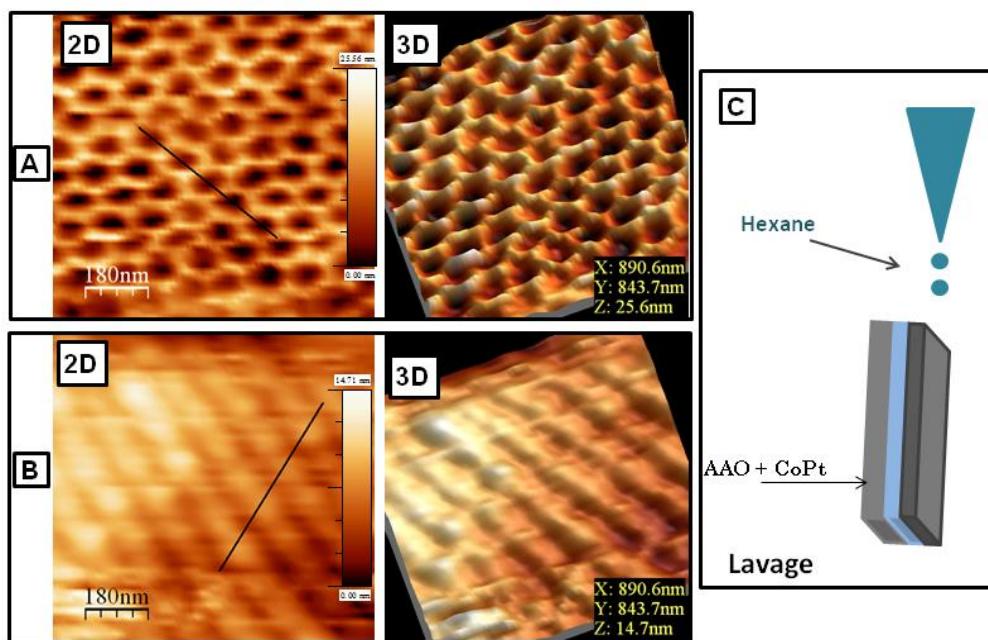


Figure V- 9 : Images AFM en 2 D et 3 D de la membrane AAO, (A) nue en, (B) avec $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, (C) schéma de la procédure de lavage de la membrane.

Afin de nettoyer la membrane en surface de l'excès de nanoparticules, nous avons effectué un lavage rapide en versant quelques gouttes d'hexane ($20 \mu\text{l}$) sur la membrane inclinée (Figure V- 9(C)). Cette étape de lavage a conduit à la redispersion des nanoparticules et la surface propre (nanopores vides) a été ré-obtenue. Les images AFM obtenues coïncidaient avec celles de la membrane vide. Ainsi, nous en avons déduit que le film de nanoparticules se formait uniquement en surface sans que la solution colloïdale ne pénètre dans les nanopores.

Par la suite une analyse par MET a été effectuée afin d'observer les nanoparticules de $2,3 \text{ nm}$ que nous n'avons pas pu observer par AFM. Afin d'analyser les membranes AAO (Al_2O_3) par MET, il est nécessaire de les libérer du support d'aluminium avant d'effectuer le dépôt de la solution de nanoparticules. Les membranes d'alumine sont libérées par la dissolution du substrat d'aluminium dans une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4). La membrane libérée est récupérée avec un papier absorbant puis rincée avec du chloroforme puis avec de l'eau. Enfin, la membrane est déposée sur une grille de cuivre destinée pour l'analyse MET. Dans ce cas, cette membrane supportée par une grille MET est placée au fond du godet. Le dépôt des nanoparticules se fait par ajout de solution colloïdale dans le godet de manière à immerger la membrane.

Avant le dépôt des nanoparticules, le réseau hexagonal des nanopores de la membrane vierge (sans particules) est montré sur la Figure V- 10(A) et le réseau des nanopores avec des nanoparticules de Co₅₀Pt₅₀ est montré sur la Figure V- 10(B). Les observations des résultats MET montrent que les nanopores ne sont pas complètement remplis par des nanoparticules et que le remplissage n'est pas homogène dans tous les nanopores (des pores plus remplis que d'autres). Cependant, sur les pores les moins remplis, les nanoparticules se déposent préférentiellement sur les parois (voir le pore désigné par une flèche sur la Figure V- 10(B)). Cela peut s'expliquer par la fixation des premières nanoparticules sur les parois des nanopores.

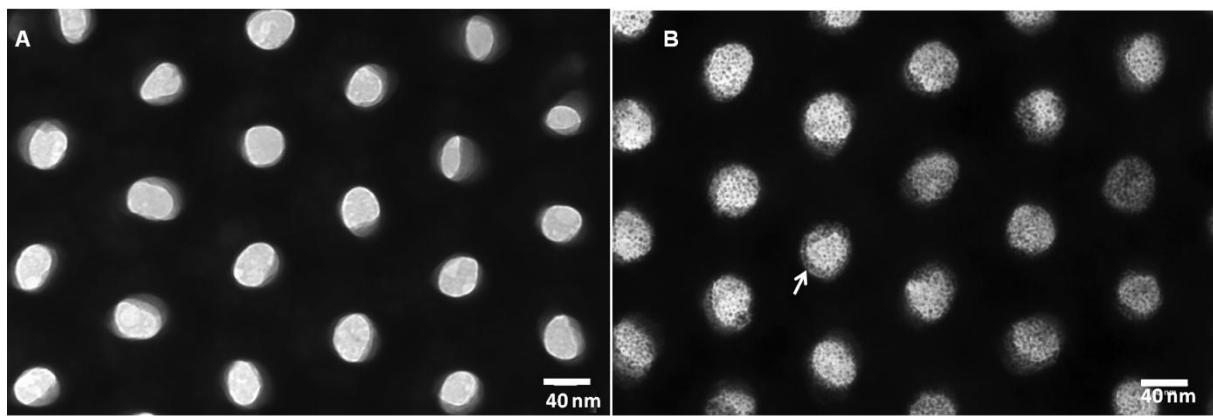


Figure V- 10 : Images MET de la membrane AAO avant le dépôt des nanoparticules (A) et après le dépôt (B).

Par ailleurs, cette analyse ne permet pas de localiser précisément les nanoparticules à l'intérieur des pores ou en surface sous forme de film sur la membrane. En effet, il est impossible de visualiser les nanoparticules déposées sur la surface opaque de la membrane AAO (zone noir). Pour cela, une analyse de la surface de l'échantillon a été effectuée par MEB à haute résolution de marque Hitachi SU-70 (MEB à faisceau par émission de champ), qui permet de produire des images et des analyses élémentaires en haute résolution.

Dans l'analyse par MEB haute-résolution (SEM-FEG), une membrane supportée par un substrat d'aluminium est utilisée. Par ailleurs, le caractère non conducteur de la membrane et la taille très petite des nanoparticules de Co₅₀Pt₅₀ n'ont pas permis d'obtenir des images exploitables. Pour observer les résultats de la méthode de remplissage par MEB haute-résolution, nous avons considéré des nanoparticules de Fe₂O₃ synthétisées par Anh-Tu Ngo

[45] avec un diamètre légèrement plus grand (6 nm). Ces nanoparticules de Fe_2O_3 sont stabilisées par l'acide oléique.

Afin d'observer le long des pores (en plus de l'observation en surface par MET), une coupe transversale de la membrane est réalisée. Ainsi, les images SEM-FEG obtenues par l'analyse de la surface et de la coupe de la membrane AAO avec les nanoparticules de Fe_2O_3 sont rapportées sur la Figure V- 11.

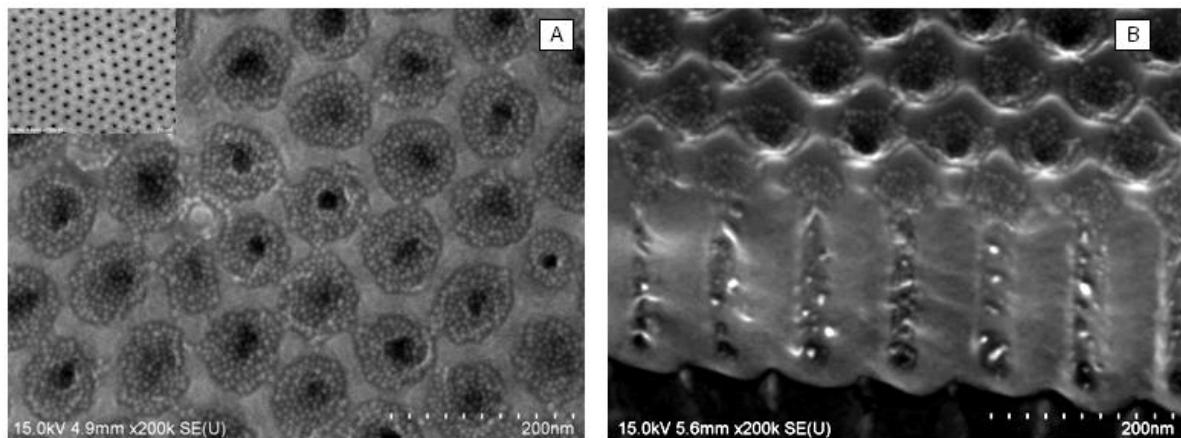


Figure V- 11 : Images SEM-FEG des membranes après le dépôt des nanoparticules de Fe_2O_3
(A) en surface (B) coupe transversale.

Les observations normales à la membrane sont similaires à celles réalisées par MET. Nous observons une obstruction partielle de la majorité des pores. Toutefois, il n'est pas possible de conclure quant au remplissage des nanopores en profondeur.

L'image de la coupe transversale (Figure V- 4 (B)) montre un dépôt peu conséquent de nanoparticules aux fonds des nanopores et confirme la formation de bouchons en surface déjà observés par ailleurs. En effet, le processus d'immersion est basé sur un phénomène physique fondamental qui est le mouillage [46]. Cependant, dans notre cas et même avec un bon effet de mouillage par le toluène, les nanoparticules ne pénètrent pas dans les nanopores.

Ceci peut s'expliquer par la possibilité d'accroche des agents stabilisants des nanoparticules à la surface de la membrane en empêchant les nanoparticules de pénétrer aux fonds des nanopores. Il serait judicieux d'étudier les interactions des différents agents stabilisants avec la surface de la membrane. Par ailleurs, il semble que la forme en entonnoir des nanopores ne favorise pas la pénétration des nanoparticules jusqu'aux fonds.

Néanmoins, un premier test de recuit a été entrepris à 700 °C, sous vide, sur les membranes recouvertes de CoPt. Le protocole de recuit utilisé est celui développé par le Dr. Farid Kameche, durant sa thèse, (Figure V-12). L'échantillon est chauffé progressivement pendant 60 mn à 700 °C, puis maintenu à cette température durant 60 mn avant une redescense lente à la température ambiante. Ce protocole avait permis d'obtenir la transition $Al-LI_0$ des nanocristaux de CoPt synthétisés par la méthode de transfert de phase liquide-liquide mais aussi par la méthode polyol [6].

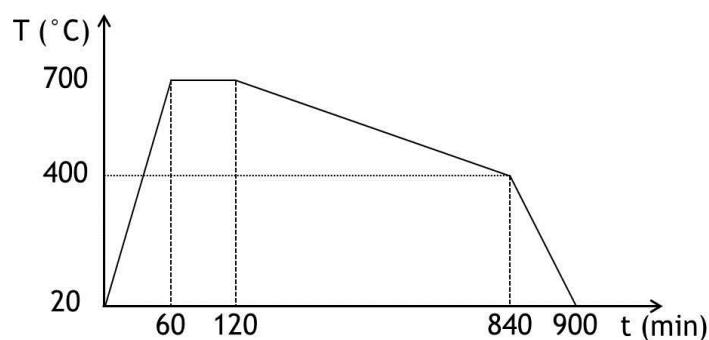


Figure V- 12 : Protocole de recuit utilisé pour initier la transition structurale des nanocristaux de CoPt.

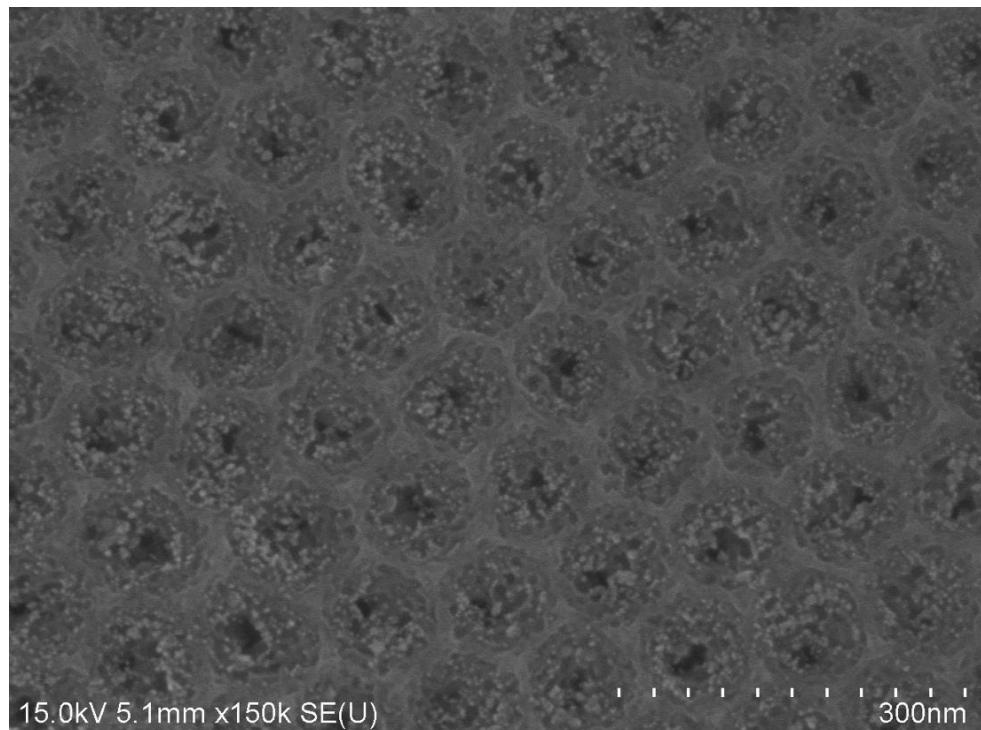


Figure V- 13 : Images SEM-FEG des membranes après le dépôt des nanoparticules de $Co_{50}Pt_{50}$.

Le recuit permet d'éliminer les contaminants organiques qui gênaient la visualisation des petites nanoparticules de CoPt avant recuit. On voit clairement les bouchons de CoPt en surface des nanopores, mais ceux-ci semblent montrer, non pas une structure granulaire comme avec les ferrites, (Figure V-11) mais continue. La coalescence pourrait donc être contrôlée par cette méthode. Il s'agit certes de résultats très préliminaires et il n'a pas été possible d'aller plus loin durant le temps limité du doctorat, mais cela ouvre des potentialités pour ce type de croissance de matériau anisotrope par coalescence contrôlée.

5- Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons voulu remplir les nanopores des membranes AAO d'une solution d'alliage de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ afin de former après le recuit des nanofils de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ avec une anisotropie magnétique supérieure à l'anisotropie magnétocristalline des nanoparticules sphériques. Pour ce faire, plusieurs expériences ont été réalisées afin de pouvoir remplir les pores :

- Cas où la membrane AAO est immergée en position inclinée dans une solution colloïdale de nanoparticules $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ afin de chasser l'air des nanopores et faciliter la pénétration des nanoparticules, puis le solvant est évaporé.
- Cas où la membrane AAO est immergée dans une solution de nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ avec un aimant magnétique sous la membrane, pour drainer les particules magnétiques dans les nanopores.
- Cas où une sonication du godet contenant la solution de nanoparticules et la membrane AAO est effectuée, afin de déstabiliser les nanoparticules et les inciter à tomber dans les fonds des nanopores.

Ces expériences n'ont pas permis d'obtenir un remplissage significatif des nanopores par les nanoparticules. Les résultats obtenus n'ont pas conduit à de meilleurs résultats que ceux présentés dans ce chapitre. Ainsi, la méthode par immersion, présentée dans ce chapitre, reste à ce jour la plus prometteuse même si elle ne permet qu'un remplissage partiel et inhomogène des nanoparticules aux fonds des nanopores. Les différentes analyses effectuées (AFM, MET et SEM-FEG) ont montré la formation de bouchons de nanoparticules sur les nanopores et une fixation préférentielle des nanoparticules sur les parois des nanopores.

Cependant, il existe d'autres paramètres à prendre en considération afin d'améliorer le remplissage des nanopores. Parmi ces paramètres, la mouillabilité de la solution des

nanoparticules pourrait influer sur la pénétration de la solution (le toluène avec les nanoparticules) dans les nanopores ; la tension de surface du solvant par rapport à la membrane change en présence d'agents stabilisants. Il est également possible d'utiliser d'autres méthodes de remplissage, comme l'injection sous pression pour éviter l'air dans les nanopores.

De plus, il serait intéressant d'utiliser les nanocristaux ferromagnétiques de cobalt, rapportés dans le chapitre II et III, pour le remplissage des nanopores. En utilisant ces nanocristaux de cobalt avec leurs propriétés ferromagnétiques à la température ambiante, il est possible de faciliter leur pénétration au fond des nanopores en appliquant un champ magnétique extérieur. Ainsi, les nanofils de cobalt qui seront obtenus présenteraient une anisotropie magnétique plus élevée que celle des nanoparticules sphériques, puisque l'anisotropie de forme s'ajoute à la propriété ferromagnétique.

Références

- [1] X. Sun, Y. Huang, D.E. Nikles, FePt and CoPt magnetic nanoparticles film for future high density data storage media, International journal of nanotechnology, 1 (2004) 328-346.
- [2] H. Khurshid, Y.H. Huang, M.J. Bonder, G.C. Hadjipanayis, Microstructural and magnetic properties of CoPt nanowires, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321 (2009) 277-280.
- [3] J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Matefi-Tempfli, M. Matefi-Tempfli, L. Piraux, Electrodeposited L1(0) CoxPt_{1-x} nanowires, Journal of Physics D-Applied Physics, 38 (2005) 909-914.
- [4] Y. Huang, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, A. Simopoulos, D. Weller, Hysteresis behavior of CoPt nanoparticles, IEEE transactions on magnetics, 38 (2002) 2604-2606.
- [5] A. Demortière, C. Petit, First Synthesis by Liquid–Liquid Phase Transfer of Magnetic CoxPt_{100-x} Nanoalloys, Langmuir, 23 (2007) 8575-8584.
- [6] F. Kameche, A.T. Ngo, C. Salzemann, M. Cordeiro, E. Sutter, C. Petit, Role of the nanocrystallinity on the chemical ordering of CoxPt_{100-x} nanocrystals synthesized by wet chemistry, Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (2015) 28162-28170.
- [7] A. Demortière, C. Petit, CoPt magnetic nanocrystals in the A1/L10 transformation, Journal of Applied Physics, 109 (2011) 084344.
- [8] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, Science, 268 (1995) 1466-1468.
- [9] R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium, Nature, 337 (1989) 147-149.
- [10] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, Journal of Applied Physics, 84 (1998) 6023-6026.
- [11] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule, Nano Letters, 2 (2002) 677-680.
- [12] G.D. Sulka, W.J. Stępnowski, Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures, Electrochimica Acta, 54 (2009) 3683-3691.
- [13] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina, Advanced Materials, 13 (2001) 189-192.
- [14] Y. Lei, W. Cai, G. Wilde, Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks, Progress in Materials Science, 52 (2007) 465-539.

- [15] S. Massou, L. Masson, I. Ozerov, E. Moyen, K. Sengupta, M. Hanbücken, Large scale ordered topographical and chemical nano-features from anodic alumina templates, *Applied Surface Science*, 256 (2009) 395-398.
- [16] S.D. Alvarez, C.-P. Li, C.E. Chiang, I.K. Schuller, M.J. Sailor, A Label-Free Porous Alumina Interferometric Immunosensor, *ACS Nano*, 3 (2009) 3301-3307.
- [17] L. Wang, Q. Liu, Z. Hu, Y. Zhang, C. Wu, M. Yang, P. Wang, A novel electrochemical biosensor based on dynamic polymerase-extending hybridization for *E. coli* O157: H7 DNA detection, *Talanta*, 78 (2009) 647-652.
- [18] K.C. Popat, E.E.L. Swan, V. Mukhatyar, K.-I. Chatvanichkul, G.K. Mor, C.A. Grimes, T.A. Desai, Influence of nanoporous alumina membranes on long-term osteoblast response, *Biomaterials*, 26 (2005) 4516-4522.
- [19] D.M. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, M.L. Bruening, Catalytic Membranes Prepared Using Layer-by-Layer Adsorption of Polyelectrolyte/Metal Nanoparticle Films in Porous Supports, *Nano Letters*, 6 (2006) 2268-2272.
- [20] A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science*, 58 (2013) 636-704.
- [21] C.R. Martin, nanomaterials - a membrane-based synthetic approach, *Science*, 266 (1994) 1961-1966.
- [22] A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chemical Reviews*, 96 (1996) 1533-1554.
- [23] M. Nagale, B.Y. Kim, M.L. Bruening, Ultrathin, Hyperbranched Poly(acrylic acid) Membranes on Porous Alumina Supports, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 11670-11678.
- [24] D. Qi, K. Kwong, K. Rademacher, M.O. Wolf, J.F. Young, Optical Emission of Conjugated Polymers Adsorbed to Nanoporous Alumina, *Nano Letters*, 3 (2003) 1265-1268.
- [25] B. Ma, G.K.L. Goh, T.S. Zhang, J. Ma, Hierarchically structured anatase nanotubes and membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (2009) 162-168.
- [26] A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, N. Teramae, Self-assembly of a silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane, *Nat Mater*, 3 (2004) 337-341.
- [27] S. Helmut, S. Sina, P. Sungook, P. Celestino, P. Uwe, G. Jens, Controlled co-evaporation of silanes for nanoimprint stamps, *Nanotechnology*, 16 (2005) S171.
- [28] V. Szczepanski, I. Vlassiouk, S. Smirnov, Stability of silane modifiers on alumina nanoporous membranes, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 587-591.
- [29] C.V. Cerclier, M. Ndao, R. Busselez, R. Lefort, E. Grelet, P. Huber, A.V. Kityk, L. Noirez, A. Schönhals, D. Morineau, Structure and Phase Behavior of a Discotic Columnar

Liquid Crystal Confined in Nanochannels, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 18990-18998.

[30] A.Y. Ku, J.A. Ruud, T.A. Early, R.R. Corderman, Evidence of Ion Transport through Surface Conduction in Alkylsilane-Functionalized Nanoporous Ceramic Membranes, *Langmuir*, 22 (2006) 8277-8280.

[31] D. Routkevitch, A.A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, J.M. Xu, Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication, physics, and device applications, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 43 (1996) 1646-1658.

[32] G.S. Cheng, S.H. Chen, X.G. Zhu, Y.Q. Mao, L.D. Zhang, Highly ordered nanostructures of single crystalline GaN nanowires in anodic alumina membranes, *Materials Science and Engineering: A*, 286 (2000) 165-168.

[33] C. Kim, T. Loedding, S. Jang, H. Zeng, FePt nanodot arrays with perpendicular easy axis, large coercivity, and extremely high density, *Applied Physics Letters*, 91 (2007).

[34] M.P. Proenca, K.J. Merazzo, L.G. Vivas, D.C. Leitao, C.T. Sousa, J. Ventura, J.P. Araujo, M. Vazquez, Co nanostructures in ordered templates: comparative FORC analysis, *Nanotechnology*, 24 (2013).

[35] D. Almawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, magnetic-properties of fe deposited into anodic aluminum-oxide pores as a function of particle-size, *Journal of Applied Physics*, 70 (1991) 4421-4425.

[36] L. Cagnon, Y. Dahmane, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, Electrodeposited CoPt and FePt alloys nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 (2007) 2428-2430.

[37] S.Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, K. Kurashima, Fabrication of integrated arrays of ultrahigh density magnetic nanowires on glass by anodization and electrodeposition, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 820-826.

[38] S. Shamaila, R. Sharif, S. Riaz, M. Ma, M. Khaleeq-ur-Rahman, X.F. Han, Magnetic and magnetization properties of electrodeposited fcc CoPt nanowire arrays, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) 1803-1809.

[39] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, Magnetic and structural properties of electrodeposited CoPt and FePt nanowires in nanoporous alumina templates, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 4523.

[40] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J.M. Xu, Electrochemical Fabrication of CdS Nanowire Arrays in Porous Anodic Aluminum Oxide Templates, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 14037-14047.

[41] L.N. Bernard, Tensions superficielles des composés inorganiques et mélanges, Techniques de l'ingénieur Constantes mécaniques et viscosité, base documentaire : TIB339DUO (1993).

- [42] M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gosele, Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates, *Science*, 296 (2002) 1997-1997.
- [43] M. Steinhart, J.H. Wendorff, R.B. Wehrspohn, Nanotubes a la carte: Wetting of porous templates, *Chemphyschem*, 4 (2003) 1171-1176.
- [44] J.M. Lorcy, F. Massuyeau, P. Moreau, O. Chauvet, E. Faulques, J. Wery, J.L. Duvail, Coaxial nickel/poly(p-phenylene vinylene) nanowires as luminescent building blocks manipulated magnetically, *Nanotechnology*, 20 (2009).
- [45] A.T. Ngo, M.P. Pileni, Assemblies of Ferrite Nanocrystals: Partial Orientation of the Easy Magnetic Axes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 53-58.
- [46] M. Steinhart, R.B. Wehrspohn, U. Gosele, J.H. Wendorff, Nanotubes by template wetting: A modular assembly system, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 (2004) 1334-1344.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le domaine des nanotechnologies, la taille, la forme et la cristallinité des nanocristaux sont des caractéristiques déterminantes pour leurs utilisations dans des dispositifs applicatifs. Dans le cadre de mon projet doctoral, j'ai mis au point une nouvelle synthèse mono-tope de nanocristaux de cobalt à forte anisotropie magnéto-cristalline. Un des intérêts de ce protocole est sa simplicité en termes de mise en œuvre et la possibilité de l'étendre à d'autres matériaux. D'autre part, les différents paramètres de synthèse m'ont permis de contrôler la taille, la forme et la cristallinité.

Dans la synthèse de nanoparticules métalliques, l'oléylamine est régulièrement utilisée à la fois comme solvant, agent stabilisant et agent réducteur. J'ai donc considéré un système à deux constituants : l'oléylamine et un précurseur organométallique de Co(I) possédant des ligands phosphines (PPh_3) et halogénures ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- et I^-) : $[\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3]$.

J'ai mis en évidence que la formation des nanoparticules de cobalt résultait d'un mécanisme réactionnel dû à la dismutation du précurseur et non de réduction chimique comme cela est mentionné dans la littérature. En effet, des nanoparticules métalliques sont obtenues en substituant l'oléylamine par des amines aux propriétés non réductrices. Même l'utilisation d'un alcène a permis l'obtention de ces nanoparticules.

Dans un premier temps, j'ai considéré la synthèse de nanoparticules de cobalt à partir du précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. J'ai montré que la quantité en sel précurseur ainsi que le temps de la réaction sont des paramètres clés dans le contrôle de la taille et de la forme des nanocristaux.

La diminution de la quantité de sel précurseur, conduit à une diminution de la taille des nanoparticules sphériques de cobalt. Ainsi des nanoparticules sphériques de 9,2, 7,8 et 2,5 nm peu polydispersées sont obtenues pour des quantités de 0,25 mmol, 0,125 mmol et 0,0625mmol, respectivement.

L'augmentation du temps de réaction a permis de mettre en évidence une transition morphologique des nanocristaux sphériques vers des nanobâtons de grand rapport d'aspect. J'ai montré que cette transition morphologique se faisait par la disparition de la population des nanoparticules sphériques au profit de la population des nanobâtons. À ce jour, plusieurs

hypothèses ont été émises pour expliquer cette évolution mais nous n'avons pas de réponse claire.

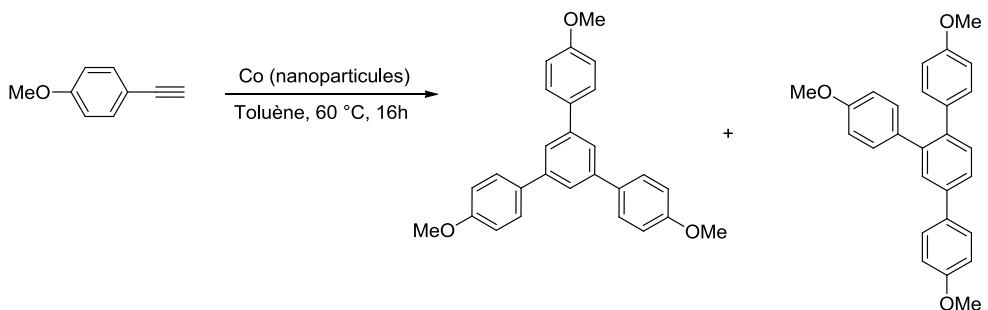
Des études structurales détaillées ont été effectuées sur les différentes populations de nanocristaux de cobalt. Ces études ont montré que les nanoparticules obtenues cristallisent dans une structure hexagonale compacte (*hc*), quelles que soient leur taille et leurs morphologies. Toutefois, une caractéristique cristallographique (un plan à 1,74 Å) des nanobâtons reste non identifiée.

Ce résultat est tout à fait remarquable car, à ce jour, les nanocristaux de cobalt synthétisés par voie chimique conduisent généralement à une phase cubique. C'est la première fois qu'une synthèse permet d'obtenir des nanocristaux de cobalt *hc* en une seule étape réactionnelle. Ce résultat est d'autant plus important, que le cobalt *hc* est caractérisé par une anisotropie magnéto-cristalline élevée qui en fait un bon candidat pour les applications magnétiques.

Nous avons donc effectué les caractérisations magnétiques de nos systèmes. Les études magnétiques effectuées sur les nanocristaux isolés et déposés sur un substrat mettent en évidence un comportement ferromagnétique à température ambiante. En effet, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué, tant pour les sphères de 9,2 nm que les nanobâtons, se caractérise par une hystérèse à température ambiante. Ces résultats sont cohérents avec la caractérisation structurale. En revanche, ces propriétés sont observées sur les nanocristaux de diamètre 7,8 nm à des températures inférieures à 256 K. D'autre part, les propriétés magnétiques de ces plus petites nanoparticules présentent une signature qui pourrait être due à une couche d'oxyde se formant en solution. Afin de minimiser cette oxydation et d'augmenter la stabilité des nanoparticules, il est judicieux de procéder au changement de l'agent stabilisant (amine) par l'acide oléique qui est un meilleur stabilisant des nanoparticules de cobalt.

Afin de mettre en évidence, un éventuel effet de l'ion halogénure du complexe, sur le contrôle de la nanomorphologie, j'ai considéré les différents groupements halogènes (Br⁻ et Cl⁻). J'ai montré que quel que soit la nature de l'ion halogène, des nanoparticules sphériques et des nanobâtons sont obtenus. Toutefois, la nature de l'ion halogène a une influence sur la cinétique de formation des nano-objets et sur leur taille. Aussi, le diamètre moyen des nanoparticules augmente avec le caractère électronégatif de l'ion halogène considéré.

Un résultat très intéressant a été obtenu lors d'une étude préliminaire effectuée par nos collaborateurs du laboratoire IPCM, sur les propriétés catalytiques des nanocristaux de 9,2nm. En effet, ces nanocristaux sphériques présentent une réactivité spécifique vis-à-vis d'une réaction de cyclisation [2+2+2] du para méthoxy phénylacétène selon la réaction suivante :



Cela ouvre la voie à d'autres applications.

Par la suite le protocole de synthèse mono-tope a été étendu à d'autres matériaux tels que la platine et le palladium.

Trois précurseurs de platine ont été considérés : ($[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$, PtCl_2 et $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$). Avec ces derniers, les nanoparticules obtenues sont de différentes morphologies. Elles ont une forme multipode après 60 minutes de réaction avec le précurseur PtCl_2 , mais elles sont sphériques avec une durée de 90 minutes de réaction. Les morphologies observées avec le précurseur $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ sont des nanocubes, des octapodes et des tripodes avec des branches longues et courtes. En revanche, les nanoparticules obtenues avec le précurseur $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ sont de très faibles tailles qui rendent l'opération d'extraction très difficile voire impossible. Cet inconvénient laisse suggérer un mécanisme de décomposition du précurseur. Cependant, un mécanisme de réduction des deux autres précurseurs de platine avec l'oléylamine est proposé pour la formation des différentes nanoparticules.

D'autre part, des précurseurs de différents métaux constituants l'alliage CoPt sont utilisés pour obtenir des nanoalliages de CoPt et contrôler leur composition chimique avec le protocole de la synthèse mono-tope. Ainsi, ce précurseur avec l'ion chlore $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ est utilisé relativement au cobalt et les autres précurseurs $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ et PtCl_2 au platine. Le précurseur de Pt(0) est susceptible de présenter un mécanisme de décomposition avec une ségrégation de phase. Par contre, avec le précurseur Pt(II), un mécanisme de réduction est considéré permettant la formation de nanoparticules d'alliages $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$.

Enfin, la synthèse mono-tope est aussi appliquée pour l'obtention de nanoparticules de palladium. Pour cela, trois précurseurs de palladium différents mais similaires aux précurseurs

de platine sont utilisés. Le précurseur $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ conduit à la formation de nanoparticules sphériques caractérisées par une distribution bimodale (5 et 7 nm) alors que le précurseur $[Pd(PPh_3)_4]$ conduit à des nanocristaux sphériques de 8,4 nm. Des agrégats de nanoparticules sont obtenus avec le précurseur $PdCl_2$. Avec l'ensemble des résultats, on peut dire que la méthode de la synthèse mono-tope peut être étendue et employée pour la formation d'autres nanoparticules mono- et bi-métalliques (tels que les alliages de PtPd et CoPd) en ajoutant des précurseurs présentant des cinétiques et des mécanismes réactionnels analogues.

Il y a donc, dans cette réaction simple et versatile, toute une richesse de mécanismes qui ouvre des perspectives prometteuses pour la synthèse et la compréhension des mécanismes de formation des nanomatériaux.

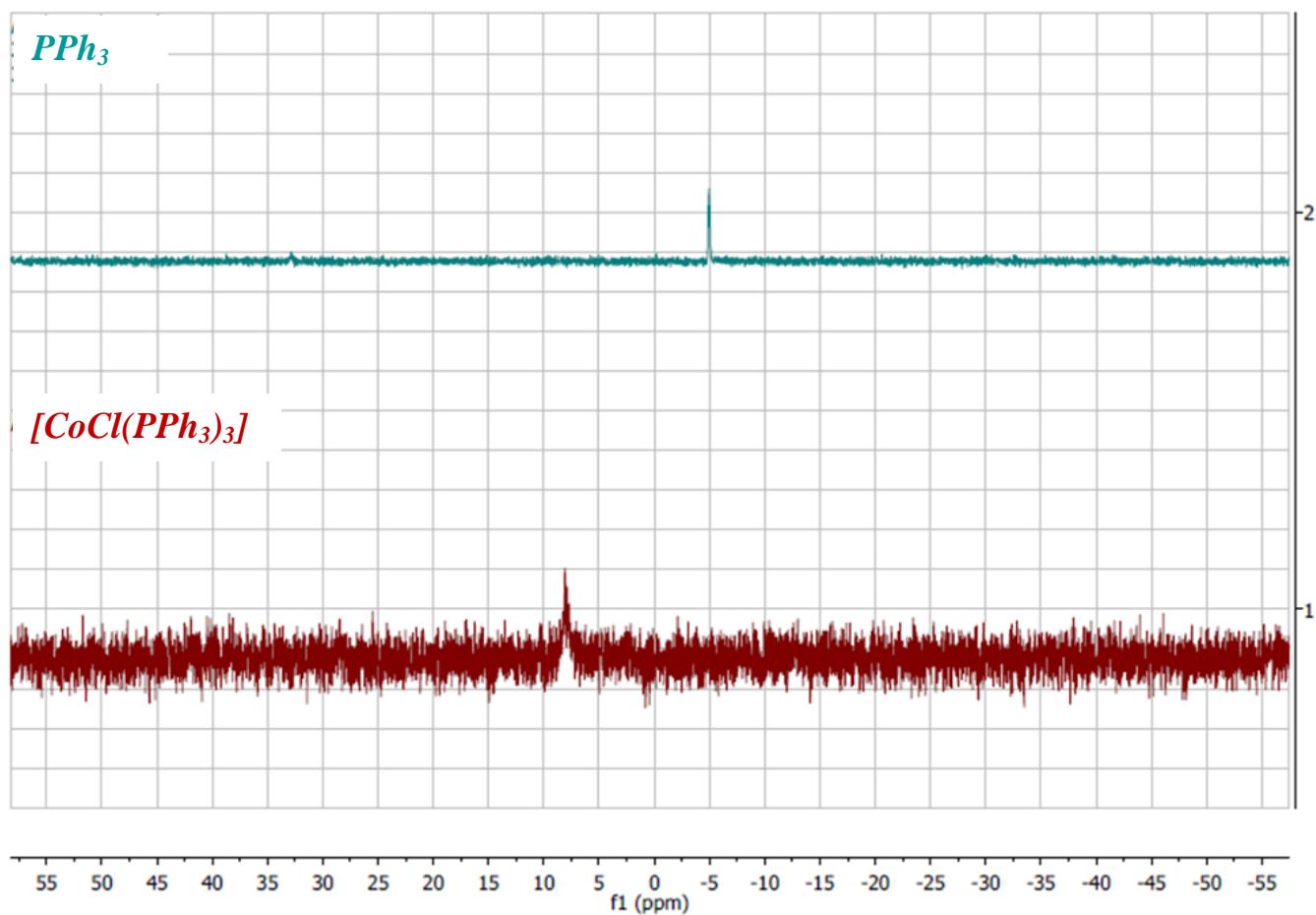
Dans la dernière partie, nous avons cherché à utiliser le phénomène de coalescence, qui est une gêne dans la transition d'ordre de la phase $A1$ vers la phase LI_0 du CoPt, par recuit thermique, en cherchant à former des nanofils de CoPt par une coalescence dirigée dans une matrice d'alumine nanoporeuse. L'idée consiste à remplir les nanopores des membranes AAO d'une solution de $Co_{50}Pt_{50}$ et d'effectuer un recuit à suffisamment haute température pour induire la coalescence des nanoparticules et ainsi former des nanofils du même alliage. L'intérêt consiste dans l'obtention d'objets nanométriques de forme allongée présentant une anisotropie magnétique élevée du fait de l'augmentation de l'anisotropie de forme (nanofil) et de l'anisotropie magnéto-cristalline (phase LI_0 magnétiquement dure). Plusieurs expériences ont été mises en œuvre. Toutefois le remplissage des pores par la solution colloïdale n'est que partiel, ce qui limite, à ce jour notre étude. Les différentes techniques d'analyses utilisées (AFM, MET et SEM-FEG) mettent en évidence la formation de bouchons à l'entrée des nanopores et une fixation préférentielle des nanoparticules sur les parois. Ainsi, il est important de prendre en considération d'autres paramètres pour assurer le remplissage des nanopores. Certaines pistes restent à explorer, telles qu'un traitement de surface de manière à modifier la mouillabilité des nanopores, ce qui pourrait faciliter leur remplissage ou encore considérer la modification de la tension de surface du solvant avec la membrane en présence d'agents stabilisants. Une autre voie, serait de procéder à un remplissage par injection sous pression pour dégager l'air des nanopores. Dans le cas des nanocristaux ferromagnétiques de cobalt à la température ambiante, un champ magnétique extérieur pourrait contribuer à la pénétration de la solution au fond des nanopores. Ainsi, les nanofils de cobalt, qui seront obtenus, auraient une anisotropie magnétique très élevée et supérieure à celle des

Conclusion générale

nanoparticules sphériques sachant que l'anisotropie de forme s'ajoute à l'anisotropie magnéto-cristalline et de surface.

Annexes

Spectre RMN PPh_3 et $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$



Les nanomatériaux mono et bimétalliques à forte anisotropie magnétique**Résumé**

Les nanomatériaux magnétiques sont des matériaux prometteurs en raison de leurs applications potentielles dans l'enregistrement magnétique à haute densité. C'est dans ce contexte que nous avons développé la première synthèse mono-topo de nanocristaux (NCs) de cobalt de forme sphérique et de structure hexagonale-compact (*hc*), ferromagnétiques à température ambiante. La stratégie suivie est basée sur la simple combinaison de l'oléylamine et du précurseur organométallique de cobalt [CoCl(PPh₃)₃]. Nous avons mis évidence que la variation de la quantité de précurseur favorise le contrôle de la taille des NCs et obtenu des NCs sphériques de 9,2 nm, 7,8 nm et 2,5 nm de diamètre avec une faible polydispersité. De plus, la modification des temps de réaction a permis de contrôler la forme des NCs et de réaliser une transition de morphologie des sphères vers des nanobâtons *hc*. Ainsi, la variation d'autres paramètres, comme la quantité d'amine et la température, a conduit au mécanisme réactionnel se produisant lors de la formation de NCs de cobalt, mécanisme gouverné par la réaction de dismutation du précurseur Co(I). Ce protocole de synthèse monotope a ensuite été étendu à l'élaboration d'autres NCs mono et bimétalliques (platine, palladium et les alliages CoPt). En variant la quantité du précurseur [CoCl(PPh₃)₃], différentes morphologies de NCs de platine, de palladium et des nanoalliages de CO₃₃Pt₆₇ ont été obtenues. Par ailleurs, par recuit dirigé de nanoparticules de Co₅₀Pt₅₀ dans des nanopores d'une membrane d'alumine (Al₂O₃), des nanofils de CoPt équi-atomiques avec une forte anisotropie magnétique ont été élaborés. Pour cela, nous avons détourné le phénomène de coalescence des NCs lors de recuit haute température.

Mots clés : Nanocristaux, cobalt, nanoalliages CoPt, matériaux ferromagnétiques, anisotropie magnétique.

Abstract

Magnetic nanomaterials are promising materials due to their potential applications in high density magnetic recording. This is in this context that we have developed the first one-pot synthesis of spherical *hcp* cobalt nanocrystals (NCs), ferromagnetic at room temperature. The followed strategy is based on the simple combination of oleylamine and an organometallic cobalt precursor [CoCl(PPh₃)₃]. Thus, variation of the precursor amount has allowed to control the NCs size and to obtain spherical NCs of 9.2 nm, 7.8 nm and 2.5 nm in diameter with a low polydispersity. The change of reaction times has led to control of the NCs shape in order to get a morphology transition from spheres towards *hcp* nanorods. Subsequently, an experimental study based on the variation of several parameters, namely, the amine and the temperature, has highlighted a reaction mechanism of cobalt NCs formation, governed by the disproportionation reaction of the Co(I) precursor. The one-pot synthesis procedure was then extended to the development of other mono and bi-metal NCs (platinum, palladium and CoPt alloys). Then, by varying the amount [CoCl(PPh₃)₃].precursor, different morphologies of platinum NCs and palladium, and similarly, CO₃₃Pt₆₇ nanoalloys, have been obtained. Another strategy was followed to develop equi-atomic CoPt nanowires, with a high magnetic anisotropy, by annealing of Co₅₀Pt₅₀ nanoparticles in nanopores of alumina membrane (Al₂O₃). For this, we diverted the NCs coalescence during the annealing time.

Keywords: Nanocrystals, cobalt, CoPt nanoalloys, ferromagnetic materials, magnetic anisotropy.