

Abréviations

AFM = Antiferromagnétique

AL = Acide dodécanoïque

AOT = Docusate

BZ = Zone de Brillouin

Cfc = cubique faces centrées

Cyclo = Cyclohexane

DCB = 1,2-dichlorobenzène

DDD = 1,2-dodecanediol

DFT = Density Functional Theory

DOE = Dioctyléthere

DPE = Diphényléther

EB = Exchange bias

EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy

ESM = Elastic sphere Model

FM = Ferromagnétique

hcp = hexagonale compact

HDMA = Héxadecylamine

HOPG = High Ordered Pyrolytic Graphite

HR = Haute Résolution

IRM = Imagerie par résonance magnétique

Iso = Isooctane

MEB = Microscopi Electronique à Balayage

MET = Microscopie Electronique à Transmission

MOKE = Magneto-Optic Kerr Effect

NPs = Nanoparticules

OA = Acide oleïque

ODA = Dioctylamine

OSA = Oléylsarcosine

OY = Oleilamine

PCM = Phonon Confinement Model

PVP = Polyvinylpyrrolidone

SFM = Superferromagnétique

SPR = Plasmon de Surface

Tb = Température de blocage

TBP = Tributylphosphine

TOP =Trioctylphosphine

TOPO= Oxyde de trioctylphosphine

TPP = Triphenylphosphine

XPS = Spectroscopie Photo-électronique X

Sommaire

INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I—Etat de l'art	15
I-1 Généralités	16
1.1 Le monde nanométrique.....	16
1.2 Synthèses de NPs de cobalt sphériques de taille et de cristallinité contrôlées	19
1.3 Elaboration de NPs creuses d'oxyde magnétique complexe de géométrie cœur/coquille et propriétés magnétiques.....	Erreurs ! Signet non défini.
1.4 Organisations tri-dimensionnelles de NPs magnétiques sur longue distance.	36
1.5 Magnétisme de l'état métallique.....	40
1.6 La spectroscopie Raman.....	46
1.7 La spectroscopie Infrarouge et les NPs métalliques	62
CHAPITRE II—Contrôle de taille et compréhension des mécanismes de croissance de nanoparticules de cobalt synthétisées par voie colloïdale	65
Introduction.....	66
2.1 Effet du solvant réactionnel sur la synthèse de NPs de cobalt métallique	67
2.2 Pourquoi ne peut-on considérer les micelles inverses comme nanoréacteurs dans notre nouvelle stratégie de synthèse ?.....	72
2.3 Rôle clé du solvant dans le contrôle de taille des NPs de cobalt	72
Conclusion.....	76
CHAPITRE III—Organisations 2D et 3D sur longue distance de NPs de cobalt	
Introduction.....	78
3.1. Organisations 2D et 3D de NPs de cobalt par croissance hétérogène.....	78
3.2. Organisations 3D de NPs de cobalt par croissance homogène.....	86
Conclusions.....	91
CHAPITRE IV—Étude de l'oxydation de NPs de Co en solution et par voie sèche en cœur (Co_{hcp})/coquille (CoO) et auto-assemblées	93
Introduction.....	94
4.1 Elaboration de NPs cœur (Co _{hcp})/coquille (CoO).....	94
4.2 Propriétés magnétiques des NPs de Co _{cfc} et cœur (Co _{cfc/hcp}) /coquille (CoO)	104
Conclusions	108

CHAPITRE V—Analyse vibrationnelle des NPs de Co & cœur (Co)/(CoO)coquille	109
5.1 Analyse vibrationnelle des NPs de Co	110
5.2 Analyses vibrationnelles de NPs de Co@CoO	121
Conclusion	134
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	137
BIBLIOGRAPHIE	Erreur ! Signet non défini.
ANNEXES	161
A1. La microscopie électronique	162
A2. Diffusion des rayons-X à incidence rasante	164
A3. Détermination de la structure supracristalline d'un supracristal de NPs de Co de 9 nm...	166
A4. Calcul du taux de couverture de NPs de Co de 7.7 nm en taille et de NPs de Co@CoO de 9.6 nm.....	167
A5. La spectroscopie Raman : le spectromètre Lab HR800	168
A6. Magnétométrie SQUID.....	169

INTRODUCTION

Lors d'une conférence à la société Américaine de Physique en 1959, le physicien Richard Feynman évoquait « *un monde infiniment petit où beaucoup de choses restent encore à découvrir* ». Ce monde infiniment petit est maintenant exploré grâce aux techniques qui permettent son étude à l'échelle (sub)nanométrique.

Un nanomatériaux, est défini comme un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. La caractéristique principale de ces nanomatériaux est que la proportion d'atomes de surface (situés à la surface, ou suffisamment proches de celle-ci pour être fortement perturbés par cette surface) devient significative, voire dominante pour les particules inférieures à 10 nm. Il en découle des propriétés chimiques (catalyse, etc.) et physiques (magnétiques, optiques et mécaniques) spécifiques à l'origine d'une multitude de tentatives de valorisation dans de nombreux domaines comme le stockage de données, la médecine, les capteurs et la catalyse.¹

Les nombreuses applications envisageables ont induit le développement de multiples stratégies de synthèse par voie chimique ou physique visant à contrôler les paramètres structuraux tels que dimensions, cristallinité, forme et stabilité. Les synthèses par chimie douce sont souvent préférées par rapport à celles mettant en œuvre des méthodes physiques car après optimisation, le coût de fabrication peut être bas. La synthèse chimique d'objets de taille contrôlée et autoassemblées reçoit donc une forte attention depuis plusieurs décennies: Matijevic², dans sa revue de 1989 résume les principales stratégies de synthèse par chimie colloïdale de NPs de CeO₂, CdSe et Fe₃O₄ par précipitation, réaction avec un aérosol ou bien par méthodes sol-gel. Cette dernière méthode a été employée pour la synthèse de NPs de nombreux oxydes, avec une très faible polydispersité de taille rendant possible un processus d'auto-organisation en 3D, et ainsi la synthèse et commercialisation d'opales artificielles à l'imitation des autoassemblages naturels dans les années 1960.^{3,4} L'attention a ensuite été portée sur les NPs métalliques d'or, d'argent ou de cuivre. Plusieurs protocoles ont été développés qui, généralement, prévoient une étape de réduction d'un sel (inorganique ou organométallique) en présence d'un tensioactif qui contrôle la croissance des nanoparticules.^{5,6} Dans le cadre des réductions chimiques, notre laboratoire a ainsi développé des synthèses de NPs par réduction en milieu confiné (micelles inverses).⁷⁻¹⁰

Le matériau étudié dans ce travail est le cobalt, un matériau ferromagnétique. Parmi les matériaux ferromagnétiques, le cobalt offre des avantages potentiels par rapport au fer et au nickel. Par exemple, si l'aimantation à saturation du fer est plus importante que celle du cobalt, ce dernier a l'avantage d'être moins électropositif et donc plus stable. La littérature montre qu'il existe de nombreuses stratégies pour synthétiser des NPs de Co, de taille, forme et cristallinité contrôlées.¹¹⁻¹⁴ Ces stratégies conduisent à un produit que n'est pas toujours stables vis à vis de l'oxydation ou de la coalescence. A ce jour, contrôler les caractéristiques structurales des NPs de Co, en particulier leur taille, tout en assurant leur stabilité vis-à-vis des phénomènes de coalescence et d'oxydation (non souhaitée) demeure un défi. Un tel contrôle doit être obtenu en optimisant la chimie de surface des NPs (magnétiques), c'est à dire en utilisant des agents de passivation adéquats, qui, en interagissant avec le métal, assureront sa stabilité.

Les NPs métalliques bien calibrées peuvent être utilisées comme briques élémentaires pour la constitution d'une nouvelle classe de matériaux, les "supercristaux" ou "assemblées ordonnées"

de particules nanométriques. Dans ces objets, les NPs sont ordonnées périodiquement dans une (méso)structure, similairement aux atomes dans un cristal. Dans le cas de NPs magnétiques, l'étude de l'organisation s'inscrit dans un nouveau domaine de recherche le "supermagnétisme" relatif aux systèmes de NPs magnétiques en interaction contrôlée.^{15,16} En fait ces systèmes superferromagnétique (SFM) dipolaires ont été prédits théoriquement¹⁷ mais jamais mis en évidence expérimentalement. Cette classe de nanomatériaux magnétiques fonctionnels possèderait un fort potentiel pour des applications dans la réfrigération magnétique (magnétocalorimétrie), la médecine (hyperthermie pour destruction localisée de cellules malignes) et la microélectronique.¹⁸ Toutefois, la littérature montre que, malgré leur intérêt croissant, les organisations de NPs magnétiques sur une "longue distance" (quelques μm^2) et "parfaitement ordonnées" sont, à ce jour, rares. Aussi de "nouvelles" voies de synthèse sont à l'étude, ce qui implique une maîtrise plus précise des mécanismes régissant l'assemblage ordonné de NPs métalliques.

Contrôler l'oxydation du cobalt à l'échelle nanométrique peut favoriser la formation d'objets complexes de type *cœur* (Co)/*coquille* (oxyde de Co). Lorsque l'oxyde de cobalt est le CoO, l'interface ferromagnétique (FM) (Co)/antiferromagnétique (AFM) (CoO), du fait du couplage d'échange, constitue une source d'anisotropie magnétique non négligeable, susceptible de contrer le caractère superparamagnétisme à température ambiante des objets non oxydés.¹⁹ L'analyse de l'état de l'art montre que même si de nombreuses études ont été menées sur la synthèse de NPs *cœur* (FM)-*coquille* (AFM), les origines physiques de l'anisotropie d'échange ne sont pas totalement élucidées.^{20,21} Il est par conséquent important de poursuivre ces études en optimisant les caractéristiques structurales (diamètre du cœur, épaisseur et cristallinité de la coquille) des NPs cœur/coquille. L'absence d'organisation sur "longue distance" de ces NPs n'a par ailleurs pas permis d'identifier l'impact des interactions dipolaires sur le couplage d'échange, alors que ces dernières pourraient, toutefois dans une moindre mesure que les interactions d'échange entre les NPs « en contact » jouer un rôle significatif.²²

L'oxydation contrôlée d'une NP de cobalt permet de constituer une interface métal/oxyde, système à la base des électrodes constituant la matière active des piles, batteries et électrolyseurs. Certains oxydes de cobalt peuvent intercaler les ions lithium pour donner les phases cobaltites particulièrement intéressantes. La synthèse d'objets Co/oxydes de Co ouvrirait donc la voie à la préparation de systèmes modèles pour l'étude de l'interface cobalt-oxydes de cobalt complexes.²³⁻²⁵

Parmi les techniques de caractérisation des NPs, une technique non-destructive, voire non-invasive permettant l'analyse multi-échelle, est la spectroscopie vibrationnelle. La diffusion Raman et la spectroscopie IR sont utilisées pour caractériser les nanomatériaux en donnant des informations concernant l'habillage des NPs (la coalescence des assemblées est évitée par la présence de molécules organiques "habillant" et séparant les particules métalliques), leur forme et leur cristallinité ainsi que leur distribution de taille tout en gardant l'intégrité de l'échantillon.²⁶⁻²⁹ En spectroscopie Raman aux bas nombres d'onde, la majorité des travaux ont été focalisés sur les NPs qui avaient leur pic de plasmon dans la région du visible (or, cuivre ou argent), car le couplage entre le plasmon et le champ électromagnétique de la lumière incidente amplifiait et donc facilitait grandement l'observation de ces modes. Pour les NPs de Co « pur »

très peu de travaux existent^{30,31} et concernant les NPs Co (cœur) -(coquille) CoO aucun travail de spectroscopie Raman / IR n'a été répertorié à notre connaissance.

C'est dans ce contexte scientifique que ce travail essaye de répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les mécanismes qui contrôlent la croissance des nanoparticules de Co synthétisées par réduction chimique en présence d'un tensioactif dans un solvant organique ?
- Quelles sont les mécanismes qui contrôlent l'organisation 2D et 3D d'assemblées de nanoparticules de Co ?
- Dans quelle mesure les cristallinités du cœur métallique, de la coquille et de l'interface influencent-elles le phénomène du couplage d'échange ?
- Qu'en est-il de l'habillage organique lors de l'étape d'oxydation ?
- La diffusion Raman aux bas nombres d'onde est-elle une bonne alternative à la microscopie électronique en transmission pour le contrôle de dimension des NPs?

Dans **le chapitre I**, nous présentons un résumé de l'état de l'art concernant :

- Les différentes stratégies de synthèse par voie colloïdale et physique de NPs de Co de taille contrôlée.
- Les organisations 3D de NPs magnétiques.
- L'élaboration de NPs d'oxydes complexes Co@CoO ainsi que leurs propriétés magnétiques et vibrationnelles.

Le chapitre II est consacré à l'étude du processus de croissance des NPs de Co en revisitant l'approche par réduction en micelles inverses développée autrefois au laboratoire. En choisissant judicieusement la combinaison agent passivant/solvant, on cherche à préparer des NPs sphériques de cobalt métallique de diamètre < 10 nm. Le contrôle de taille est étudié en fonction de la modification des interactions ligand-ligand.

Dans **le chapitre III**, nous étudions la croissance de supercristaux de NPs de Co à 2D et 3D. En utilisant des NPs de Co de différentes tailles comme briques élémentaires, nous tentons de contrôler les organisations 2D et 3D. Par ailleurs, en contrôlant l'affinité entre le solvant et l'agent de passivation, l'acide dodécanoïque, nous étudions la croissance de films supercristallins et de cristaux colloïdaux de formes spécifiques. Les cristaux colloïdaux sont particulièrement intéressants d'une part pour l'étude des interactions collectives, d'autre part, pour mettre en évidence un possible état SFM dipolaire.

Le chapitre IV présente les stratégies utilisées pour oxyder de manière contrôlée les NPs de Co afin d'obtenir des NPs d'oxyde complexe cœur-coquille (Co@oxyde de cobalt). Les processus d'oxydation sont menés soit en solution soit en phase solide. L'optimisation de la nanocristallinité est tentée par des recuits menés à température modérée. Au travers de cette étude, nous étudions la stabilité des NPs obtenues et caractérisons certaines propriétés magnétiques.

Le chapitre V est dédié aux propriétés vibrationnelles des assemblées de NPs de Co et Co@oxyde de Co. La spectroscopie Raman aux basses énergies de NPs non plasmoniques est rendue possible grâce aux nouveaux spectromètres dotés d'un filtre à rejet spécifique de la raie d'excitation en remplacement des instruments utilisant seulement des monochromateurs qui permettent ainsi d'étudier les modes de Lamb, même de faible intensité. La diffusion Raman sera

utilisée pour mesurer de façon non-invasive le diamètre moyen des NPs dans leurs assemblages et pour étudier la coquille d'oxyde formée. La spectroscopie Infrarouge étudie l'habillage organique des NPs.

Une conclusion générale reprend l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail de thèse et discute des pistes potentielles de recherche.

Différentes annexes présentent les principaux concepts utilisés dans l'utilisation des techniques d'analyse.

CHAPITRE I

Etat de l'art

I-1 Généralités

1.1 Le monde nanométrique

Depuis de nombreuses années, les nano-objets suscitent un intérêt grandissant. De cet engouement, est née la terminologie « Nanoscience », qui définit l'étude des objets dont l'une de ses dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Les NPs de cuivre étaient utilisées par les Celtes au Ve av. JC pour colorer les émaux.³ A l'époque romaine, les propriétés optiques des NPs de cuivre étaient largement utilisées pour les verres.¹ Les NPs étaient également employées comme moyen de diagnostic, par exemple pour la détection de la syphilis.¹ On peut considérer que le premier livre sur la chimie des NPs est celui d'Antonii en 1691 dans lequel il décrit la possibilité d'obtenir des NPs d'or en partant de solutions d'AuCl₄. Toutefois, la première synthèse « documentée » est datée par Faraday en 1850.³² Depuis, de nombreux mémoires ont été publiés, confirmant l'importance du nano-monde (*Figure 1.1*) !

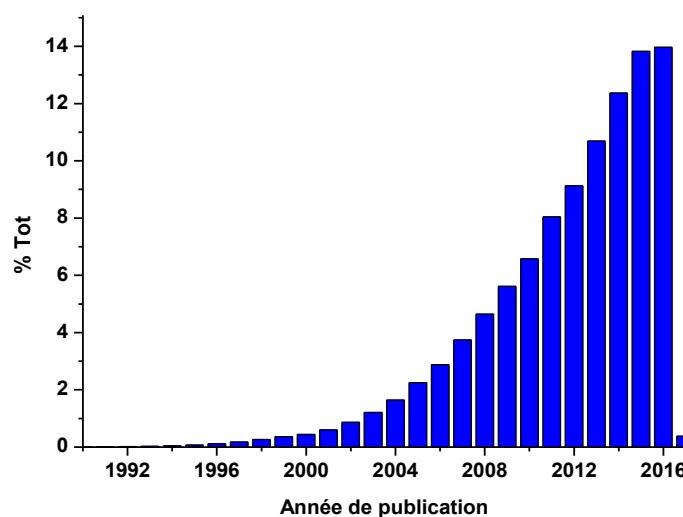


Figure 1.1. Production scientifique concernant les NPs de 1990 à aujourd'hui.

Les intérêts scientifiques de ces nanostructures ont pour origine la possible modulation des propriétés par la variation de cristallinité et de forme. Lorsque les objets ont une taille inférieure à 100 nm, le nombre d'atomes en surface n'est plus négligeable relativement au nombre d'atomes de volume. Dans le cas d'une NP sphérique de diamètre inférieur à ~ 50 nm, le pourcentage d'atomes de surface devient supérieur à 10% pour être finalement supérieur à 50 % pour les tailles inférieures à ~ 10 nm.³ Ces valeurs sont bien sûr fonction aussi de la nature de la liaison chimique. La courbure de la surface d'une particule sphérique, d'autant plus importante que la taille est réduite, détermine le gradient de lacunes et de défauts près de la surface et par conséquent, les coefficients de diffusion surfacique. Dans la *figure 1.2*, nous pouvons observer la relation entre le nombre d'atomes total présents dans la NPs et la proportion des atomes de surface.¹

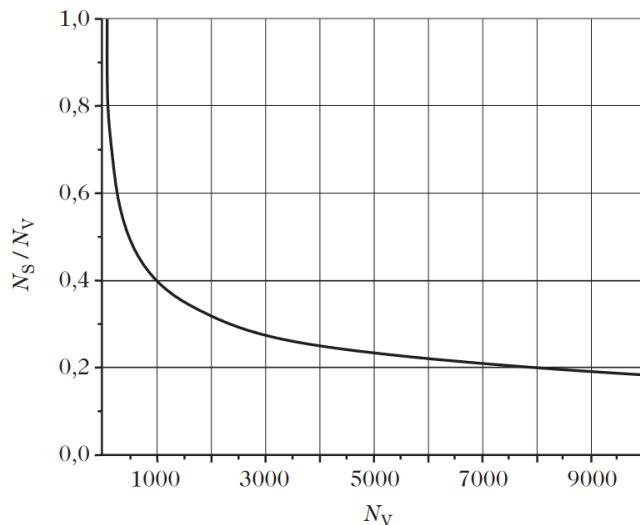


Figure 1.2. Proportion des atomes de surface en fonction du nombre d'atomes dans une NP¹.

Si l'on considère par exemple une sphère composée de 1000 atomes (diamètre = < 10 nm), 40% sont en surface. Ces atomes de surface sont caractérisés par un degré de réactivité plus important que les atomes de volume ce qui s'explique en termes de degré de coordination des atomes. Dans le volume de la NP les atomes ont leurs valences saturées, ce qui n'est pas le cas pour les atomes de surface, qui peuvent donc établir des liaisons chimiques. La structure d'un cristal dont la taille est supérieure à quelques centaines de nanomètres est identique à celle du matériau massif, autrement dit, on atteint l'infini déjà à l'échelle micrométrique. Ce comportement s'explique en considérant les énergies de surface : lorsque la taille est petite, les énergies de surface (ou la tension superficielle) tendent à augmenter.³³ Pour que le système puisse minimiser cette énergie, il faut qu'il trouve une autre façon d'organiser les atomes dans l'espace. Dans ce cas, d'autres phases cristallographiques sont observées. Par exemple, le cobalt a deux structures cristallines, cfc et hc, mais à l'échelle nanométrique, une troisième a été mise en évidence par Dinega en 1999 : la structure ϵ , similaire à celle du manganèse β .¹⁴

Pour favoriser le développement des nanomatériaux, des techniques d'étude se sont développées. Ainsi, les *techniques de microscopie électronique* (Microscopie à Transmission Electronique, MET et Microscopie Electronique à Balayage, MEB) où de champ proche(AFM, *Microscopie à force atomique*), sont devenus des outils très performants offrant la possibilité d'observer et d'étudier le monde nanoscopique. Grâce aux techniques impliquant les *Rayons X*, nous avons accès aux caractéristiques structurales des assemblées ordonnées de NPs, cela, malgré la faible quantité de matière qui peut être disponible. Les *techniques de microscopie Raman aux bas nombres d'onde* donnent accès aux modes vibrationnels des nano-objets, et aux propriétés élastiques. L'*étude magnétique* des NPs est possible grâce aux développements des magnétomètres SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) et VSM (Vibrating Sample Magnetometry).

De nombreuses applications des NPs apparaissent et/ou sont attendues, par exemple dans le domaine de la santé, de l'énergie et de l'environnement. Les NPs sont aussi de bons candidats pour la catalyse, les NPs de cobalt sont par exemple déjà utilisées pour la réaction de Fischer-Tropsh.^{34,35} Depuis une dizaine d'années, l'industrie de l'électronique s'intéresse aux NPs magnétiques pour le développement de dispositifs de stockage haute densité de l'information.

Elaboration de Nanoparticules

Actuellement, la recherche dans le domaine des synthèses de NPs est focalisée sur le développement de méthodes capables de donner des populations de NPs ayant des propriétés structurales bien définies en forme, taille, cristallinité et stabilité. Les méthodes qui permettent d'obtenir des nanomatériaux se classent en deux catégories : l'approche descendante et l'approche ascendante (Figure 1.2).

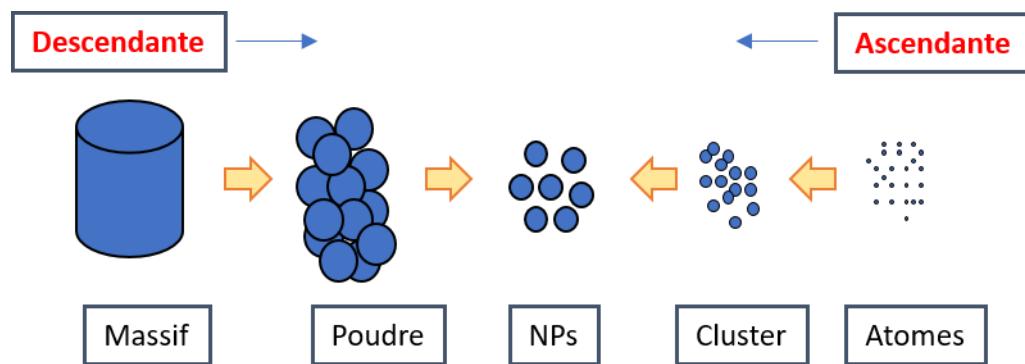


Figure 1.2. Présentation schématique des approches ascendante et descendante.

L'approche *descendante*, appelé aussi « top-down », consiste à fractionner le matériau massif jusqu'à l'échelle nanométrique. Les techniques utilisées sont essentiellement de nature physique. L'approche *ascendante* appelée aussi « bottom-up concerne l'assemblage des atomes pour favoriser des clusters puis les NPs. Cette approche, implique aussi bien des techniques chimiques que physiques. Les principales différences parmi ces deux approches résident dans les équipements utilisés, par le coût et bien sûr aussi par le produit que l'on souhaite obtenir ainsi que par ses caractéristiques en termes de pureté et/ou homogénéité. En effet, les méthodes physiques impliquent des équipements lourds et couteux, alors que les approches chimiques peuvent être conduites avec des outils de laboratoire beaucoup plus simples.

1.1.2 L'approche descendante

Parmi les différentes techniques possibles, la plus utilisée est la photolithographie. Cette technique permet l'élaboration de nano-objets grâce à l'utilisation d'un masque choisi selon le motif souhaité.^{36,37} Les autres techniques utilisées sont la sonde ionique focalisée ou FIB (Focus ion beam) qui, par un mécanisme d'abrasion à la surface d'un matériau massif permet de « sculpter » des nanobjets. L'avantage principal de ces techniques est le contrôle parfait de l'atmosphère, ce qui permet d'éviter toute contamination. Par contre, ces méthodes ont un coût important et aussi ne permettent pas de contrôler parfaitement les caractéristiques structurales. Par ailleurs, les NPs obtenues, ne sont pas protégées par une couche de molécules passivantes et sont donc plus sensibles à l'oxydation, et à la coalescence. Une autre limitation de l'approche descendante est l'absence de manipulation possible des NPs après leur synthèse puisqu'elles sont produites directement sur un substrat, ce qui peut aussi être un avantage.

1.1.3 L'approche ascendante

Cette approche est exploitée de multiples façons, en utilisant des méthodes physiques et chimiques. Les méthodes physiques permettent d'obtenir des dépôts de couches minces. L'un des procédés possibles utilise une source LASER pour arracher les atomes d'un matériau cible. Plusieurs NPs de différents métaux ont été fabriquées avec ce procédé.³⁸ Un autre procédé est la pulvérisation cathodique (ou sputtering), l'évaporation d'une source métallique³⁹, permet de contrôler la mobilité des atomes par la température du système: l'épitaxie par jet moléculaire génère couche atomique par couche atomique le composé désiré.^{40,41} Parallèlement aux méthodes physiques, il existe des méthodes chimiques qui forment des NPs facilement manipulables car obtenues en solutions colloïdales. Une solution colloïdale se définit, d'une façon générale, comme une suspension de particules submicronique dans un liquide.

Le mécanisme qui mène à la formation des NPs colloïdales est décrit par le modèle de La Mer.⁴² Ce modèle prévoit trois étapes. La première étape est définie comme pré-nucléation, durant laquelle la réduction (ou décomposition) du précurseur intervient conduisant à la formation d'atomes métalliques (monomères) de degré d'oxydation 0 et à leur condensation (Figure 1.3). Arrivée à une certaine concentration S_c , la nucléation commence, des *nucléi* atteignant un rayon critique se forment. Une dernière étape de croissance mène à la formation des NPs: le monomère résiduel en solution diffuses sur les noyaux préformés. Ces deux étapes sont régulées par un tensioactif qui limite la coalescence en stabilisant la surface des espèces présentes en solution.

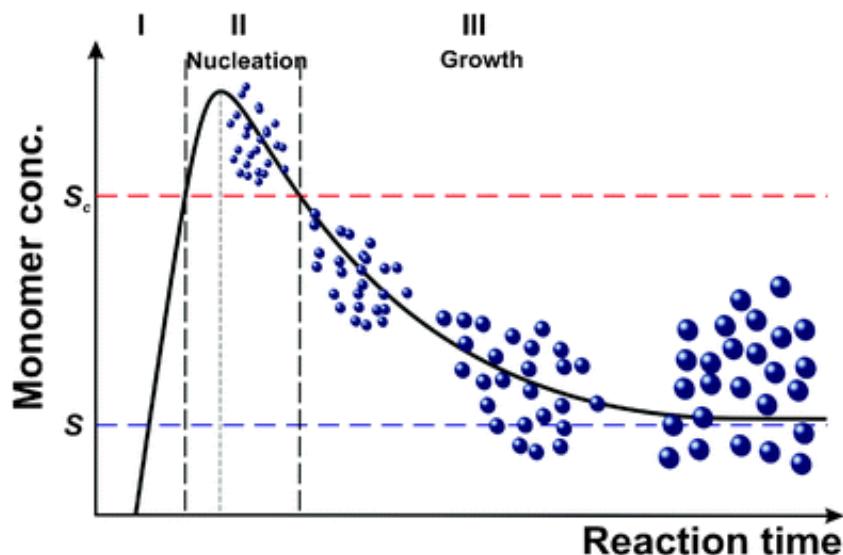


Figure 1.3. Concentration de monomère en fonction du temps lors d'une synthèse par voie chimique de NPs métalliques. Selon la théorie de LaMer⁴³.

1.2 Synthèses de NPs de cobalt sphériques de taille et de cristallinité contrôlées

Depuis plusieurs décennies, les NPs *magnétiques* font l'objet d'un nombre croissant d'études. Leur taille nanométrique leur confère des propriétés magnétiques différentes de celles de la phase massive correspondante, d'où leur intérêt dans de nombreux domaines incluant la

biologie, la médecine et la nanoélectronique avec des applications comme aimants nanométriques en tri magnétique de biomolécules ou de cellules,⁴⁴ source locale de chaleur en hyperthermie,⁴⁵ agents de contraste en IRM, capteurs de biotoxine, vecteurs de médicaments, ou encore comme matériau à forte susceptibilité magnétique en microélectronique.⁴⁶ Les NPs magnétiques peuvent aussi être utilisées comme briques élémentaires de supercristaux et matériaux hybrides nanostructurés offrant des propriétés exaltées par les effets collectifs (§ 1.4). Le cobalt métallique possède de nombreux atouts. Bien qu'il soit caractérisé par une aimantation à saturation inférieure à celle du fer, il présente le très net avantage d'être moins électropositif que ce dernier et donc plus facilement synthétisable par les méthodes en milieu colloïdal. Par ailleurs, le cobalt possède une richesse structurale qui lui confère en retour une diversité de propriétés magnétiques associées. A l'état massif, il présente deux phases cristallines : la phase hexagonale compacte (hc P6₃/mmc) qui est stable pour des températures inférieures à 698 K et la phase cubique à faces centrées (cfc, Fm3m) pour des températures supérieures. Néanmoins, du fait de la très faible énergie libre associée à la transformation de phase entre les deux empilements compacts hc et cfc, la phase cubique peut également être observée à température ambiante. A l'échelle nanométrique, la littérature recense plusieurs structures cristallines qui dépendent soit de la méthode d'élaboration soit d'une étape de recuit post-synthétique. Ainsi, les synthèses impliquant des méthodes de chimie colloïdale favorisent les structures cristallines cfc, hc/cfc, ϵ et cc (Fig. 1.4). La phase ϵ (P4₁32) est une structure métastable, isomorphe de la phase β du manganèse.¹⁴

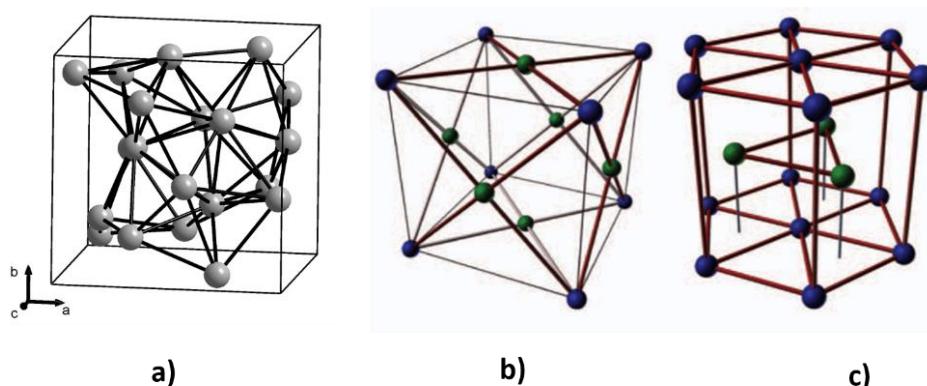


Figure 1.4. Structures cristallines **a)**, cfc **b)** et hc **c)**.

Cette richesse structurale se traduit par une diversité des propriétés magnétiques. Les NPs caractérisées par une structure cristalline cfc ou ϵ sont qualifiées de NPs magnétiquement "douces" tandis que les NPs qui cristallisent dans une structure hcp sont dits magnétiquement "dures" (§ 1.5). Les propriétés magnétiques dépendent également de la taille et la forme des NPs. Si la chimie de surface, autrement dit, la passivation, impacte, toutefois dans une moindre mesure, les propriétés magnétiques, son rôle concernant la stabilité vis-à-vis de l'oxydation et de la coalescence de NPs, est essentiel.

Les études fondamentales relatives à l'influence des diverses caractéristiques structurales des NPs de Co sur les propriétés physico-chimiques, ainsi que leur utilisation pour les applications,

nécessitent de maîtriser parfaitement ces caractéristiques. A ce jour, un tel contrôle reste un défi. Par ailleurs, la stabilité de ces NPs n'est toujours pas totalement satisfaisante.

Nous présentons ci-après, l'état de l'art des différentes méthodes de synthèse de NPs de cobalt sphérique, de taille et cristallinité contrôlées. Un tableau récapitulant les principaux résultats obtenus en distinguant les protocoles de synthèse, les précurseurs et les combinaisons solvant/agent passivant, est proposé (*Tableau 1*).

Les conditions requises pour former des NPs métalliques de faible polydispersité de taille sont (§1.1.3)

- i) une courte phase de nucléation, suivie de
- ii) d'une phase de croissance plus lente des nucléi.

Dans le cas des NPs de cobalt, cela peut être obtenu par décomposition d'un complexe de cobalt ou par réduction d'un sel de cobalt à température élevée mais également par réduction d'un sel de cobalt à température ambiante, en milieu confiné.

1.2.1 Décomposition thermique d'un précurseur organométallique

C'est en 1999 que Dinega *et al.*¹⁴ publièrent les premiers travaux sur la synthèse de NPs de cobalt métallique par décomposition thermique d'un précurseur organométallique. Dans cette approche, un précurseur thermiquement instable de métal zéro-valent est injecté dans une solution colloïdale chaude contenant des tensioactifs. Dinega *et al.* ont montré que la décomposition de l'octacarbonyldicobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à 483 K dans une solution contenant de la trioctylphosphine (TOPO) favorise la formation de NPs de cobalt de 20 nm, caractérisées toutefois par une forte polydispersité de taille, d'environ 15 %. C'est au cours de cette étude qu'une nouvelle structure du cobalt fût identifiée, la structure ϵ .

En 2001, Puntes *et al.* montrèrent que le même protocole, mais en utilisant la combinaison acide oléïque (AO) / TOPO, permettait de contrôler la taille des NPs de Co ϵ de 10 à 16 nm. La croissance des NPs est contrôlée par la concentration en précurseurs et la polydispersité de taille résultante est plus faible, 10%.⁴⁷ Ces NPs sphériques ont la particularité de résulter de la transformation de nanodisques qui se forment lors de la première et rapide étape de nucléation de la réaction. Il est cependant difficile d'effectuer une trempe assez rapide de la réaction pour séparer les deux espèces, comme précisé dans une publication ultérieure.⁴⁸ Un peu plus tard, le même groupe optimisait le contrôle de taille (de 3 à 17 nm) des mêmes NPs en utilisant cette fois une combinaison de trois tensioactifs, l'acide oléïque, le TOPO et l'acide hexylphosphonique (HPA).⁴⁹ Les ligands tel que l'acide oléïque, fortement liés à la surface des NPs favorisent une croissance lente tandis que des ligands faiblement coordonnant à la surface des NPs favorisent une croissance rapide. Ainsi, en faisant varier la composition en ligands, le rapport précurseur / ligand et la température, autrement dit en jouant sur l'interaction métal/ligand, un contrôle de taille des NPs est obtenu. Du fait de leur la faible polydispersité de taille, ces NPs s'organisent à 2D.

Auteurs	Année	Protocole Approche	Solvant	Précureur	Agent passivant	Taille/ nm	$\sigma\%$	Cristallinité	Ref
Dinega	1999	Décomposition thermique	Toluène	Co ₂ (CO) ₈	TOPO	20	15	ϵ	14
Puntes	2001	Décomposition thermique	DCB	Co ₂ (CO) ₈	TOPO/OA	10-16	10	ϵ	47
Puntes	2002	Décomposition thermique	DCB	Co ₂ (CO) ₈	TOPO/OA/ HPA	3-17	10	ϵ	49
Sun	2001	Décomposition thermique	DOE	Co ₂ (CO) ₈	OA/TBP	8-10	7	poly-cfc	50
Park	2002	Décomposition thermique / 110°C	Toluène	Co ₂ (CO) ₈	NaAOT	4-8	10	cfc-hcp	13
			DCB	Co ₂ (CO) ₈	NaAOT/OA	10-13	10	cfc-hcp	
		Décomposition thermique / 180°C	DCB	Co ₂ (CO) ₈	NaAOT/OA	10-13	10	ϵ	
Bao	2005	Décomposition thermique	DCB	Co ₂ (CO) ₈	OA/TOPO	10		ϵ	51
					OA/DOA	10		cfc	
Sun	1999	Réduction d'un sel	DCB	CoCl ₂	OA/TBP	6-11	7	ϵ	12
					OA/TOP	3-7	7	ϵ	
Su	2010	Réduction d'un sel	DPE	CoCl ₂	OA/TPP	6.5-9	5	ϵ	52
Chaudret	1996	Réduction d'un sel organométallique		Co(η^3 - C ₅ H ₁₃)(η^4 - C ₈ H ₁₂)	PVP	1-2	16	cfc/hcp	53, 54
Petit	2016	Réduction d'un sel organométallique	OY	ClCo(PPh ₃) ₃	OY	7-9	6	hcp	55
Sun	2001	Polyol	1,2-DDD / DPE	(CH ₃ COO) ₂ Co	TOP/OA	2-12	10	hcp	50
Petit	1999	Méthode micellaire	Iso	Co(AOT)2	AL	5.8-8	15	poly-fcc	56
Lisiecki	2003					6-8	10		9
Lisiecki	2016	Méthode micellaire	Iso/Cyclo /Xylène	Co(AOT)2	AL	3.8- 9.1	11	poly-fcc	57

Tableau 1. Exemples de synthèses de NPs de cobalt de taille contrôlée, synthétisées par voie colloïdale et classées selon les approches utilisées (liste non exhaustive)

DCB = 1,2-dichlorobenzène

DPE = Diphényléther

DDD = 1,2-dodecanediol

Iso = Isooctane

Cyclo = Cyclohexane

TOPO= Oxyde de trioctylphosphine

TPP = Triphenylphosphine

OA = Acide oleïque

AL = Acide dodécanoïque

OY = Oleilamine

TOP =Trioctylphosphine

TBP = Tributylphosphine

PVP = Polyvinylpyrrolidone

Si le précurseur utilisé dans l'approche de décomposition thermique est presque toujours le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, les tensioactifs utilisés et, dans une moindre mesure, le solvant, varient d'une étude à l'autre . Par exemple, en utilisant l'acide oléïque et la tributylphosphine comme tensioactifs et le dioctyléther (DOE) comme solvant ($T = 473 \text{ K}$), Sun et Murray⁵⁰ ont obtenu un contrôle de taille de 8 à 10 nm des NPs de cobalt qui cristallisent non plus dans la structure ϵ mais dans une structure maclée cfc. Park *et al.*¹³ ont favorisé la croissance de NPs de cobalt de 4 à 8 nm, à 483 K, en utilisant le toluène comme solvant et, de façon « originale », le bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium comme tensioactif. Le même protocole utilisé en combinant cette fois de l'acide oléïque au NaAOT favorise des tailles de 10 à 13 nm. Dans les deux cas, l'augmentation de taille résulte de la diminution de la concentration en NaAOT. Comme dans le cas précédent, la structure des NPs, quelle que soit leur taille, n'est pas du cobalt ϵ , mais du fcc/hcp, la composante hcp étant minoritaire. L'expérience menée non plus à 473 K mais à 453 K dans le DCB et en présence de la combinaison acide oléïque / NaAOT favorise à nouveau, comme dans les exemples précédents, la phase ϵ . Cette étude montre clairement plusieurs effets combinés :

- i) l'effet du rapport en concentration tensioactif/précurseur,
- ii) l'effet de la combinaison et de la nature des tensioactifs,
- iii) l'effet de la température sur la taille des NPs. Elle met également en évidence l'effet du solvant/tensioactif/température sur la structure du cobalt.

Quelque temps plus tard, Bao *et al.* mettaient en évidence l'effet « isolé » du tensioactif sur la phase cristalline du cobalt de NPs de 10 nm: les structures Co ϵ et cfc (monocristallin) sont obtenues lorsque la décomposition du précurseur se fait en présence de AO/TOPO et de OA/dioctylamine (ODA) respectivement, toute chose restant égale par ailleurs. Par ailleurs, l'instabilité des NPs cfc (AO/HDA) est illustrée par un début d'oxydation du cobalt. Ce groupe a également montré que le recuit de leur NPs, (413 K pendant 24h), favorise dans le premier cas (AO/TOPO) l'oxydation partielle en CoO du Co ϵ tandis que le Co-cfc (AO/ODA) s'oxyde complètement en Co_3O_4 montrant un effet de la structure originelle du nanomatériau et/ou du tensioactif sur le processus d'oxydation.⁵¹ Parallèlement, Yang *et al.*., ont montré que le recuit (773 K sous argon et H_2) favorise la transformation de leurs NPs (5-7 nm) de Co ϵ , obtenues en présence des tensioactifs AO/TPP à 473 K, en cfc-Co avec toutefois une instabilité thermique importante se manifestant par l'agglomération partielle des NPs.⁵⁸ L'étude menée par XPS des interactions métal/ligands, indique clairement une liaison chimique entre Co et O de l'acide oléïque et une liaison de faible coordination entre Co et P de la phosphine. Dans le dernier cas, on parle de stabilisation stérique, les ligands sont dits faiblement liants tandis que dans le premier cas, les ligands sont fortement liés à la surface.

1.2.2 Réduction à haute température

Dans l'approche de réduction à haute température, le schéma général de préparation de NPs sphériques de cobalt est très similaire à celui présentée ci-dessus (*cf.* § I-2-1) en ce sens qu'il permet aussi de créer une courte phase de nucléation, suivie d'une phase de croissance plus lente favorisant ainsi des populations à l'échelle nanométriques et de taille contrôlée si toutefois les ligands utilisés sont choisis judicieusement. Alors que dans le cas précédent, le précurseur est de valence zéro, ici, il se présente sous la forme d'un sel métallique ou organométallique qui, en présence d'un réducteur injecté à haute température, favorisera les monomères atomiques en forte concentration.

1.2.2.1 Réduction d'un sel inorganique

Le groupe de Sun et Murray a été pionnier dans cette approche en particulier pour la synthèse de NPs de cobalt.¹² En 1999, il a été montré que l'injection, à haute température, de borohydure de lithium (LiBEt₃) dans une solution de dichlorure de cobalt (II) contenant une combinaison de deux tensioactifs tels l'acide oléique et une trialkylphosphine, permettait de synthétiser des NPs de Co en phase ε. La taille est contrôlée par l'encombrement stérique de la phosphine : l'utilisation de la trioctyphosphine (TOP) favorise des petites NPs de diamètre compris entre 3 et 7 nm alors que la tributylphosphine (TBP), moins encombrante, favorise la formation de plus grosses NPs entre 6 et 11 nm. Du fait de leur faible polydispersité en tailles, 7%, des organisations à 2D sont obtenues. Leur recuit à 573 K sous vide favorise la transition structurale du Co ε en Co hcp.^{12,59} Une variante de cette méthode met en jeu, à la place du TOP et du TBP, la triphénylphosphine (TPP), offrant un encombrement stérique encore plus important du fait du phényle et favorisant la croissance de NPs de Co ε entre 6.5 et 9 nm pouvant s'organiser à 2D.⁵² Très récemment, Meziane *et al.*⁵⁵ ont synthétisé des NPs de Co hcp par réduction du cobalt (I) fonctionnalisé avec la TPP, [Co(TPP)₃]Cl. La réduction est menée à 463 K dans un solvant qui joue non seulement le rôle de réducteur mais également celui de tensioactif, l'oléylamine. En contrôlant la température, la taille des NPs varie de 7 à 9 nm avec une polydispersité très faible, 6%.

1.2.2.2 Réduction d'un sel organométallique

Dans l'équipe Chaudret, des NPs de cobalt ont été synthétisées en réduisant un précurseur de cobalt I Co(η^3 -C₈H₁₃)(η^4 -C₈H₁₂) en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP).^{53,54} Classiquement, tous les réactifs sont introduits dans un réacteur (type bouteille de Fisher-Porter) à l'abri de l'air et sont placés sous 3 bars de dihydrogène. Le mélange est ensuite porté à une température relativement douce (<473 K). Cette approche favorise la formation de NPs sphériques de Co cfc/hcp de très petite taille, entre 1 et 2 nm.

1.2.2.3 Procédé polyol

Le « procédé polyol » mis en œuvre par Murray en 2001, a permis, pour la première fois, la synthèse directe de NPs de cobalt hcp.⁵⁰ La réduction du sel métallique, l'acétate de cobalt, est réalisé par un diol qui joue aussi le rôle de solvant. Alors que Fiévet *et al.*⁶⁰ utilisaient cette méthode pour obtenir des particules de cobalt sphériques de 2 à 20 nm en utilisant des diols à courtes chaînes allyliques tels que 1,2-propanediol ou l'éthylène glycol, Murray et ses collaborateurs en utilisant les diols à plus longue chaîne, tels que le 1,2-dodécanediol obtiennent une meilleure solubilité du précurseur et une meilleure stabilité des particules en solution. Dans ces conditions, des NPs monodisperses de taille contrôlée par la concentration ou la composition en tensioactif entre 3 et 13 nm sont obtenues.

1.2.3 Méthode micellaire

Au laboratoire, en utilisant l'approche de réduction en micelles inverses, il a été initialement montré qu'il est possible de favoriser la croissance de NPs de cobalt métallique à température ambiante. La première génération a vu le jour en 1998, avec des tailles moyennes de 5.8 et 8 nm et une polydispersité en taille supérieure à 15%, trop grande pour permettre une véritable organisation sur "longue distance". La croissance des NPs se fait dans le cœur aqueux des micelles pures de bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de cobalt (II) ou docusate de cobalt, Co(AOT)₂, qui jouent le rôle de nanoréacteurs, en présence d'acide dodécanoïque et le réducteur utilisé est le tétrahydroborate de sodium, NaBH₄.⁵⁶ En 2003, en optimisant le protocole de synthèse, Lisiecki

et al. ont obtenu des NPs de taille comprises entre 6 et 8 nm, dont les plus grosses (7 et 8 nm) sont assez uniformes en taille (polydispersité <11%) permettant, pour la première fois, leurs organisations à 2D et 3D sur "longue distance" (des μm^2 et plusieurs centaines de couches de NPs de Co). La polydispersité de taille des NPs est d'autant plus faible que la concentration et le volume en réducteur injecté dans les micelles sont élevés. Dans les conditions optimales, la réaction se fait donc en régime sursaturé en réducteur, les micelles sont alors détruites et ne jouent plus le rôle de nanoréacteurs. Les NPs de cobalt ainsi synthétisées ont une structure cfc avec de nombreux défauts cristallins.⁹ Leurs recuits (à sec et en solution) sous azote, favorise la transition depuis une phase cfc polycristalline vers une phase hcp monocrystalline.^{61,16} L'acide dodécanoïque, interagissant de façon covalente avec le cobalt, prévient efficacement l'oxydation et la coalescence du matériau magnétique. Les NPs de Co-hcp 7.5 nm ont un comportement ferromagnétique jusqu'à 300 K.⁶² En 2015, Yang *et al.*⁶³ en utilisant une variante de ce protocole (synthèse et recuit) mettant en jeu le système micellaire mixte $\text{Co(AOT)}_2/\text{Na(AOT)}$, et l'acide oléique comme tensioactif, ont obtenu des NPs de hcp-Co de taille contrôlée de 7.2 à 9.2 nm. Les populations de 9.2 nm sont caractérisées par une température de blocage de 325 K.

1.3 Elaboration de NPs d'oxyde de cobalt complexe de géométrie cœur/coquille (t de géométrie creuse et leurs propriétés magnétiques

1.3.1 Les NPs cœur (ferromagnétique)/coquille (antiferromagnétique)

Les intérêts des *NPs cœur-coquille* constituées d'un cœur magnétique métallique et d'une coquille d'oxyde sont multiples.

Les NPs métalliques de Fe, Co et Ni, lorsqu'elles ne sont pas fortement stabilisées, sont chimiquement très réactives et sont donc facilement oxydées à l'air. Cela entraîne une modification généralement néfaste de leurs propriétés magnétiques, en particulier une perte d'aimantation à saturation. Pour les applications de ces NPs magnétiques métalliques, il est donc crucial de développer des stratégies de protection pour les stabiliser chimiquement. Pour cela, il existe une approche « très simple » qui consiste à favoriser l'oxydation contrôlée du métal. Si la couche d'oxyde est passivante, elle permet alors de préserver le caractère métallique du cœur dans son intégrité.

Le fait d'avoir une coquille magnétique est également recherché pour les propriétés spécifiques qui peuvent résulter de cette géométrie, telle qu'une exaltation des propriétés magnétiques. En effet, un des problèmes fondamentaux qui se pose en ce qui concerne la miniaturisation extrême des systèmes est lié au fait que les NPs monométalliques magnétiques (Fe, Co, Ni) de petite taille, sont très souvent superparamagnétiques à la température ambiante du fait de leur faible anisotropie magnéto-cristalline. Une des stratégies pour augmenter cette anisotropie est de favoriser une interface ferromagnétique (FM)/antiferromagnétique (AFM), autrement dit une géométrie cœur@coquille avec le cœur magnétique métallique (FM) et une coquille d'oxyde (AF). Lorsque les conditions structurales et magnétiques requises sont respectées, il y a le couplage d'échange entre les deux matériaux, magnétiques susceptibles d'augmenter l'anisotropie magnétique⁶⁴⁻⁶⁷. Un tel couplage d'échange (EB, Exchange-Bias) a été mis en évidence pour la première fois dans des NPs cœur (Co)@coquille (CoO) en 1956 par Meiklejohn.⁶⁸ Il se manifeste comme un décalage de la courbe d'hysteresis magnétique vers la direction

negative de l'axe des champs magnétiques en indiquant la présence d'une anisotropie additionnelle, dite *anisotroie d'échange* (§ 1.5).^{64,65} Depuis, du fait de sa valorisation actuelle et potentielle dans les "vannes de spin", mémoires MRAM, jonctions magnétiques à effet tunnel et dispositifs spintroniques, le nombre d'études menées sur cet effet ne cesse de croître. D'après le « Web of Science », le nombre d'articles publiés sur le couplage d'échange au cours de ces 25 dernières années a augmenté d'abord d'environ 20 articles par an dans les années 90, puis de 300/an au cours de la dernière décennie. Ce développement est prévu pour continuer du fait de l'intérêt toujours croissant des industriels pour les nanostructures caractérisées par cette géométrie spécifique.⁶⁹

Initialement, les études ont été principalement menées sur *des films*^{70,71} pour les raisons suivantes :

- i) Les nombreuses possibilités de combinaisons FM/AFM sous la forme de film alors qu'à l'échelle des particules, seuls les traitements chimiques de surface (par ex : l'oxydation, la nitration et la sulfatation) pouvaient, à l'époque, favoriser la formation de la coquille AFM.
- ii) Un meilleur contrôle de l'interface FM/AFM inhérent aux films fins pour lesquels la structure cristalline à la fois des couches AFM et FM (taille des grains, orientation, qualité cristalline), et, dans une certaine mesure, de l'interface (rugosité, structure cristalline et structure des spins à l'interface) peut être bien contrôlée.
- iii) Le rôle fondamental de l'interaction d'échange dans les vannes de spin et les dispositifs à effet tunnel.^{72,73,64}

Progressivement, les avancées importantes dans l'élaboration des *particules à l'échelle nanométrique*, ont suscité un regain d'intérêt pour l'effet du couplage d'échange à cette nouvelle échelle. Cette nouvelle génération de NPs constituées d'une interface, a de nombreuses applications par exemple pour améliorer les performances des matériaux magnétiques permanents^{74,75} pour repousser la limite superparamagnétique (évoquée plus haut), ou dans le domaine de l'enregistrement magnétique.^{19,76} En biomédecine, il a été montré que pour certaines applications tel que l'hyperthermie, l'utilisation de NPs cœur/coquille, est plus avantageuse que celle de NPs magnétiques à un seul composant.^{77,78}

D'un point de vue fondamental, et malgré l'étude intensive du décalage d'échange (EB) menée sur de très nombreux systèmes, les origines physiques exactes ne sont pas complètement élucidées. En effet, de récentes études menées sur divers systèmes, montrent que cet effet, contrairement à ce qui fut longtemps admis, ne résulte pas uniquement d'un couplage d'échange entre les moments AFM et FM à l'interface mais également de l'existence du désordre des spins de surface. Par exemple, Martinez *et al.*⁷⁹ ont montré que du fait de leur rapport volume/surface élevée, les NPs de Fe₂O₃ γ, ont des spins de surface très désordonnés ce qui donne lieu à une transition verre de spin à faible température, en dessous de laquelle une importante anisotropie d'échange et donc un décalage d'échange significatif sont observés. Un autre exemple illustrant la complexité de l'origine de l'EB est celui des NPs creuses d'oxydes métalliques qui, montrent cet effet.⁸⁰ Dans ces NPs dépourvues d'interface AFM/FM, le comportement magnétique est expliqué, entre autres, en termes de désordre de spins.

L'état de l'art concernant les synthèses de NPs cœur (FM)@coquille (AFM) et plus particulièrement de NPs Co@CoO, est résumé ci-après au travers de quelques exemples classés selon les approches utilisées respectivement pour la synthèse des NPs ou leur oxydation (Tableau 2).

D'une façon générale, il existe une très grande variété d'approches chimiques et physiques pour élaborer ces NPs. Du fait des multiples possibilités qu'offre l'approche chimique pour contrôler la composition, la cristallinité, l'homogénéité, la taille, la forme, d'avantage d'études impliquant la synthèse des cœur@coquille par la voie chimique plutôt que par la voie physique ont été réalisées.

1.3.2 Elaboration de NPs magnétiques cœur(métal)@coquille(oxyde métallique)

1.3.2.1 Processus d'oxydation en solution

L'oxydation en solution des NPs colloïdales métalliques magnétiques est réalisée soit spontanément lors de la synthèse des NPs (approche monotope) soit lors d'un processus post-synthèse (approche en 2 étapes). L'avantage de ces processus est que les NPs oxydées obtenues sont manipulables: elles peuvent être par exemple aisément transférées en phase liquide sur un substrat donné, en ajustant leur concentration et dans des conditions de dépôt contrôlées (spontanée, sous champ magnétique, etc.).

Dans tous les cas, les NPs métalliques de taille variable (2 nm-19 nm) sont synthétisées soit à haute température par décomposition ou réduction d'un précurseur organométallique soit à température ambiante par voie micellaire. Leur stabilisation est réalisée par la présence de tensioactifs (acides carboxyliques, amines, phosphines) qui interagissent plus ou moins fortement avec le métal, par des interactions covalentes ou physiques (*cf* § 1.2).

- Oxydation post-synthèse, "2 étapes":

Après leur synthèse, les NPs métalliques colloïdales sont oxydées en phase liquide soit par bullage avec le gaz atmosphérique ou un gaz contenant des proportions variables d'oxygène soit "simplement" par exposition à l'air.

Par exemple, en 2005, Bawendi *et al.*^{81,82} ont contrôlé l'oxydation de polycristaux de cobalt cfc (7,8 nm) passivés d'acide stéarique et de trioctylphosphine (TOP). Un bullage à l'air de la solution colloïdale pendant 5 min suivie d'une période de vieillissement de 6 semaines conduit à des NPs cœur@coquille avec une coquille de CoO polycristalline d'environ 3,2 nm d'épaisseur. L'étude magnétique met en évidence trois comportements distincts résultant du couplage d'échange entre la coquille AFM et le cœur FM, et des défauts cristallins et stoichiométriques: (1) une augmentation de la température de blocage de 120 à 150 K, (2) une réponse paramagnétique à basse température due aux défauts de la coquille de CoO, et (3) un décalage de la courbe d'aimantation en fonction du champ, le champ d'échange (H_{EB}) est de l'ordre de 7 kOe à 5K. Aucun couplage d'échange n'est détectée dans les NPs issues de la synthèse et caractérisées par une fine coquille de CoO (*oxydation spontanée*) de 1 nm d'épaisseur. En 2009, Tracy *et al.*²¹ ont élaboré des NPs de Ni@NiO en oxydant par bullage à l'air à 473 K pendant 4h, une série de polycristaux cfc de Ni (stabilisées par OY, TOPO et TOP) de taille comprise entre 6,4 et 23,2 nm, présentant une couche d'oxyde d'environ 1 nm, formée spontanément. Ils montrent que l'oxydation conduit à une épaisseur de la coquille jusqu'à 2,6 nm. Une oxydation poussée menée

à relativement haute température par comparaison aux conditions d'oxydation du fer et du cobalt, est requise pour oxyder le nickel. Ils n'observent pas de décalage d'échange et l'explique par l'épaisseur trop faible de la coquille de NiO ainsi que par la structure amorphe de cette dernière. Parallèlement, Aronson *et al.*^{83,84} ont contrôlé l'oxydation de polycristaux de Co @ passivés avec l'acide oléïque et du TOPO, en utilisant différents protocoles en voie sèche ou liquide. Par bullage d'oxygène à 333 K pendant plusieurs heures, ils obtiennent des NPs Co @ (5 nm)@CoO (2 nm). La coquille d'oxyde est relativement bien cristallisée et l'interaction d'échange est de l'ordre de 6,8 kOe à 50 K. Cette valeur élevée résulte à la fois de l'interface Co/CoO très bien cristallisée et des « moments interfaciaux incompensés ». En étudiant l'effet du temps de bullage (453 K, O₂) sur des NPs de Co @ de 11,2 nm passivées d'oléylamine, le même groupe a contrôlé les dimensions du cœur et de la coquille des NPs de Co@CoO et montré que l'effet du couplage d'échange (6,8 kOe) est optimal lorsque les deux dimensions sont similaires pour Co(3,2 nm)@CoO (2,4 nm).⁸⁴

- *Oxydation spontanée, "monotope"* :

L'oxydation des NPs en cœur@coquille se fait *spontanément* à l'issue de la synthèse. Elle est souvent favorisée lorsque la synthèse est réalisée en présence de tensioactifs dont l'interaction avec le métal est faible, tel que les amines, les phosphines et l'AOT. *L'oxydation "spontanée" ne permet malheureusement pas d'isoler les NPs métalliques pures (non oxydées) pour les utiliser comme références et, par définition, n'est pas rigoureusement contrôlée.* Toutefois, les NPs cœur/coquille ainsi obtenues bénéficient, comme dans le cas précédent, de l'effet de passivation de la coquille dont l'épaisseur reste relativement constante dans le temps, ce qui permet l'étude de leurs propriétés, en particulier, magnétiques.

Parmi d'autres études menées sur ce type de processus d'oxydation, Giersig *et al.*⁸⁵ ont élaboré en 2003, des NPs Co (7-8 nm)@CoO(2-2,5 nm) présentant la particularité de s'organiser à 2D. Illustrant nos propos précédents, l'oxydation spontanée résulte très probablement des tensioactifs peu stabilisants utilisés (le di(éthyl-2 hexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT) et l'oléoylsarcosine (OSA)).⁸⁶ Les études menées par EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) et MET montrent que le cœur de Co est cfc avec quelques défauts de multi-maclage et une coquille cfc-CoO polycristalline. L'important H_{eb} (4 kOe à 10K) observé résulte d'une forte anisotropie d'échange unidirectionnelle.^{85,87} Un peu plus tard, le même groupe a présenté la première étude magnétique menée localement par MOKE (*Magneto-Optic Kerr Effect*) sur des organisations à 2D de NPs cœur (4-5 nm)@coquille (2,5 nm) et déterminé un H_{eb} de l'ordre de 8 kOe à 10K attribuée à l'interface AFM/FM et/ou au désordre des spins de surface.⁸⁸ Parallèlement, Farle *et al.*⁸⁹ ont observé un champ d'interaction d'échange de 4 kOe (10 K) avec leurs NPs cœur (8 nm)@coquille (2,5-3 nm) polycristallines de structure cfc pour les deux matériaux. Srikanth *et al.*⁹⁰ ont obtenu en 2012 des NPs Co@CoO caractérisées par un diamètre total relativement important, de l'ordre de 19 nm, stabilisées par de l'oleylamine et de l'acide oléïque. Contrairement aux précédents exemples, *le cœur métallique est monocristallin hcp* avec une coquille (2-3 nm) polycristalline cfc. En utilisant des approches magnétiques statique et dynamique, ils déterminent un H_{EB} de l'ordre de 0,8 kOe et une température de blocage supérieure à 345 K. Un peu plus tard, le même groupe s'est intéressé aux NPs Fe@γ-Fe₂O₃ dont ils ont fait varier la taille (d'environ 15 nm à 8 nm) en contrôlant la concentration en oléylamine. Un tel contrôle, contrairement à la majorité des cas, leur permet d'étudier une série de Fe@γ-Fe₂O₃ dont le diamètre du cœur métallique varie de 11

nm à 4 nm environ, tandis que l'épaisseur de la coquille (polycristalline) reste constante (2 nm). L'étude magnétique indique que les NPs dont les tailles sont de 15, 10 et 8 nm sont respectivement caractérisées par un T_B de 75, 58 et 36 K et une valeur de H_{eb} de 1,6 ; 3,5 et 3,3 KOe. L'interaction d'échange est donc optimale pour les NPs de 10nm. Au-delà de cette taille, le couplage d'échange est majoritairement gouverné par les spins à l'interface contre les spins de surface en dessous de cette taille.⁹¹

1.3.2.2 Processus d'oxydation par voie sèche

L'oxydation par voie sèche des NPs colloïdales métalliques magnétiques est réalisée en les déposant sur un substrat, puis en les exposant à l'air ou à un gaz contenant de l'oxygène. *Les NPs cœur-coquille résultant de ce processus présentent l'inconvénient de ne pas être manipulables et/ou transférables. Toutefois, les phénomènes de coalescence, sont, le cas échéant, évités.* Comme pour le processus d'oxydation en solution, les NPs métalliques sont préalablement synthétisées soit à haute température par décomposition ou réduction d'un précurseur organométallique, soit à température ambiante par voie micellaire.

En 2012, Patnaik *et al.*⁹², ont favorisé, par exposition à l'air, l'oxydation de monocristaux hcp de Co (11 nm, passivés avec l'octadecylamine et le TOPO) supportés. Les cœur@coquille obtenues sont caractérisées par une couche de CoO polycristallin d'environ 2 nm d'épaisseur. Les champs H_{eb} estimés à 10 K, 30K et 100K sont respectivement de l'ordre de 1,39 kOe, 1,00 kOe et 0,054 kOe. Ces résultats sont attribués à un fort couplage d'échange entre la coquille de CoO structuralement désordonnée et de nature verre de spin et le cœur de Co. Malheureusement, les échantillons étudiés sont constitués d'un mélange de cœur-coquille de formes sphérique et allongées ce qui ne permet pas d'isoler les propriétés propres de chacun.

Auteur	Année	Protocole oxydation	Solvant	Précurseur	Agent passivant	Produit	$\sigma\%$	Taille/ nm coeur@coquille	Cristallinité coeur@coquille	H_{eb} / kOe	Ref
Bawendi	2005	Bullage air 300 s	DOE	$Co_2(CO)_8$	SA/TOP	Co@CoO	14	4/3.2	Poly cfc-poly cfc	7	82
		Bullage air 28h 100°C		$Co_2(CO)_8$		CoO hollow		6	Poly fcc		
Tracy	2009	Bullage air 4h 200°C	DOE	Ni(Acac)2	OY/TOPO/TOP	Ni@NiO	10	3-19/2	Poly fcc-amorphe	0	21
Aronson	2008	Bullage O ₂ 60°C	DCB	$Co_2(CO)_8$	OA/TOPO	Co@CoO	>10	5/2	Poly cfc-poly cfc	6.8	83
		Air 100°C 24h								6.3	
	2010	Bullage air 180°C 25 min	DCB	$Co_2(CO)_8$	OA/TOPO	Co@CoO		5/0.6	Poly cfc-poly cfc	2.3	84
		90 min						3.2/2.4		6.7	
Giersig	2003	Incontrôlée	toluène	$Co_2(CO)_8$	AOT/OSA	Co@CoO	5	7.5/2.5	Poly cfc-poly cfc	4	85
Farle	2005	Incontrôlée	decane	$Co_2(CO)_8$	OY/OA	Co@CoO	14	8/2.5	Poly cfc-poly cfc	4	87
Srikanth	2012	Incontrôlée	Octadécene	$Co_2(CO)_8$	OY/OA	Co@CoO	15	19/2	Hcp-poly fcf	0.8	90
Srikanth	2014	Incontrôlée	Octadécene	$Fe(CO)_5$	OY/OA	$Fe@\gamma Fe_2O_3$		11/2	Bcc-spinellelele	1.6	91
								6/2		3.5	
								4/2		3.3	
Patnaik	2012	Dépôt Air	DCB	$Co_2(CO)_8$	ODA/TOPO	Co@CoO		11/2	Poly hcp-poly cfc	1.39	92
Rondinone	2008	Recuit 70°C puis 120 jours air	DCB	$Co_2(CO)_8$	OA/TOPO	Co@CoO	>10	4.5/3.4	Poly-hcp@poly-fcc	2.57	93
		20 jours air						Total oxydées (?)		Hcp-fcc@ poly fcc	0.814

								(?)		
Mathieu	2014	Exposition air	Octadécene	Fe(CO)5	OA	Fe@FeO		7.5/2.5 8/2.2 15/2 10/1.5	Amorphe	1.7
					HDMA					1.5
					HDMA					0.800
					DDAB					Bcc-fcc
										0.210
Lisiecki	2008	Air	Isooctane	Co(AOT)2	AL	Co@CoO	10	5-2	Hcp-poly cfc	--
Klbounde	1999	Physique	--	--	--	Co@CoO	>10	8-2	Poly-fcc/poly fcc	10
Peng	1999							6-2	Poly-fcc/poly fcc	10.2
Tandeloo	2006							2-3 nm ?	?	^{98 99} , 19
Nogues	2003							3-1 dispersée	Poly-fcc/poly fcc	0.0020
								3-1 Déposé sur Si		9.2

Tableau 2 : Exemples de synthèses de NPs cœur (FM)/coquille (AF) classées selon les approches d'élaboration utilisées (liste non exhaustive)

A l'exception de l'exemple précédent il est clairement établi,¹⁰⁰ que *les NPs cœur/coquille doivent être très bien cristallisées* (cœur, coquille et interface cœur/coquille) pour induire un EB important. Ainsi, si la coquille d'oxyde est composée de très petits domaines cristallisés ou est amorphe, sa structure magnétique (en termes de spins) est très complexe. Résultant du désordre de spins ou de l'état verre de spin, le couplage sera moins favorable comparativement à celui observé pour une phase AFM cristallisé.

Au laboratoire, nous avons montré que l'exposition à l'air de monocristaux de cobalt hcp d'environ 7,5 nm de diamètre, passivés d'acide dodécanoïque, obtenu via un recuit à 623 K sous azote, et déposés sur substrat, favorise la formation de Co_{hcp}(5 nm)@CoO (2 nm polycristallin).⁹⁵ Une stabilité accrue vis-à-vis de l'oxydation non contrôlée et/ou non souhaitée a été mise en évidence. Ainsi, lorsque ces NPs sont organisées sur "longue distance" en réseau hexagonal compact, elles restent stables tandis que les mêmes NPs isolées s'oxydent complètement pour finalement coalescer. Les mêmes NPs soumises à un traitement d'oxydation plus drastique (383 K sous oxygène pur) conduit aux mêmes NPs Co@CoO confirmant la stabilité importante de ces systèmes, résultant de la structure hcp monocristalline des NPs de Co.¹⁰¹

Yang *et al.* ont, lors d'une première étape, synthétisé des NPs de Co cfc par réduction de CoCl₂ suivi d'un recuit sous atmosphère d'argon. Leur dépôt sous champ magnétique (3 kGs) favorise leur alignement sous forme de lignes parallèles. L'étape d'oxydation menée à 573 K *sous air* induit la formation de Co@CoO.¹⁰² L'augmentation de l'EB (0.30 à 0.60 KOe) obtenu dans nanofils de Co@CoO, par comparaison avec les mêmes particules dispersées de façon aléatoire, est attribuée à un effet d'agrégation (« *clustering* ») des particules.¹⁹

1.3.3 Elaboration de NPs magnétiques cœur (métal)/coquille (oxyde métallique) par voie physique

Les méthodes physiques, utilisées pour l'élaboration de NPs cœur (FM)/coquille (AFM), sont basées sur la condensation en phase gazeuse. Typiquement, dans le cas de la vaporisation par laser, (mais dont le principe de base s'applique aux autres types d'évaporation), le système utilisé comprend une chambre de pulvérisation, une chambre de croissance des NPs, et une chambre de dépôt. Un assemblage magnétique réalisé à l'aide d'aimants permanents est placé derrière la cible (constituée de Co par ex) à pulvériser. Dans la chambre de pulvérisation, l'introduction d'un gaz neutre comme l'argon et une polarisation négative de la cible de quelques centaines de volts par rapport au reste de l'enceinte, permettent de créer un plasma, qui est confiné devant la cible car les électrons sont piégés dans les lignes de champ magnétique. L'argon est généralement choisi pour produire des particules à l'échelle nanométrique. Les particules se forment dans la chambre de croissance par condensation de la vapeur atomique et l'évacuation de chaleur produite, puis sont collectées sur un substrat dans la chambre de dépôt. Le contrôle de la nucléation et de la croissance des NPs, est réalisé en ajustant, la puissance, la tension, la vitesse de refroidissement de la vapeur atomique etc. L'oxydation des NPs est réalisée soit directement pendant la croissance soit après.⁹⁶ L'inclusion des NPs dans une matrice tel que l'alumine, la silice est possible lors du dépôt.¹⁹

L'approche physique, c'est à dire, la croissance en phase vapeur, permet d'obtenir des NPs cœur/coquilles bien calibrées et d'une grande pureté chimique qu'il est relativement facile d'intégrer dans une matrice. L'absence de ligands facilite leur étude mais peut aussi favoriser le

contact entre les particules aux fortes densités, ce qui donne lieu à des interactions d'échange entre particules pas toujours souhaitées.

En 1992, Klabunde *et al.*^{96,103} ont préparé en phase vapeur des NPs cœur (Co-cfc)-coquille (CoO/Co₃O₄) de diamètre contrôlé allant de 5 à 35 nm. L'étude MET montre une relative proximité entre les NPs résultant de l'absence, d'une part de ligands, et d'autre part, de matrice pour les isoler. La valeur du l'H_{EB} optimal est mesurée pour une taille de l'ordre de 8 nm (coquille de l'ordre de 2 nm) voisine de 10,7 kOe (2T, 10K). L'étude magnétique menée en fonction des différentes tailles montre une diminution progressive de l'EB de part et d'autre de cette taille « critique ». La diminution de l'EB pour les plus petites NPs est expliquée par le fait que leur oxydation, de plus en plus importante jusqu'à être totale, conduit à la réduction de la densité d'interface AF/FM qui induit l'anisotropie unidirectionnelle. A l'inverse, l'augmentation de taille favorise une diminution de la fraction volumique de la phase AF et par conséquent réduit l'EB, comme précédemment. En utilisant la technique d'évaporation par plasma, Peng *et al.*^{89,97,104} ont confirmé ce comportement sur des NPs Co-cfc@CoO de 6 et 13 nm obtenues en contrôlant la pression d'oxygène lors de l'étape de passivation, réalisée après la synthèse des particules métalliques. Le champs d'échange le plus grand (10,2 KOe, 5K) est obtenu pour la plus petite taille.¹⁰⁵ L'amplitude de cet effet est expliquée à la fois par le couplage d'échange entre la phase AF et la phase AFM et par un désordre magnétique à l'interface cœur/coquille. Tendeloo *et al.*^{98,106} en utilisant une technique d'évaporation LASER et en intégrant leurs particules dans une matrice d'alumine montre que quel que soit le rapport des phases Co et CoO le décalage d'échange n'est plus observé en dessous de la taille critique de 3 nm. Cela s'explique en terme de rapport surface/volume, qui, lorsqu'il devient trop grand (donc en dessous d'une taille critique de particule), favorise l'énergie Zeeman de la phase FM ainsi que l'énergie d'anisotropie de la phase AFM qui sont alors plus grands que l'énergie d'échange à l'interface FM/AFM. Par ailleurs, les études réalisées sur des NPs FM@AFM obtenues par l'approche physique, ont bien montré qu'il existe une épaisseur critique au-dessous de laquelle l'EB disparaît.^{99,107}

Comme souligné un peu plus haut, et inhérent à l'approche en phase vapeur, l'absence de ligands peut, sous certaines conditions de densité de particules, favoriser leur contact (« clustering »). Noguès *et al.*¹⁹ ont ainsi montré que des NPs Co-cfc monocristallin (4 nm)@CoO (1nm), isolées, obtenues par l'approche en phase vapeur, sont superparamagnétiques jusqu'à 10K et ne présentent pas d'effet d'EB. En revanche, lorsque les mêmes NPs « s'agrègent » ensemble, elles deviennent FM avec un important effet d'EB. En bon accord avec les travaux cités précédemment, l'absence d'EB dans les NPs isolées pourrait résulter de l'épaisseur trop faible et/ou du désordre structural de la coquille d'oxyde. Lorsque les particules sont sous forme de « clusters » le couplage d'échange entre les différentes coquilles d'oxyde induit un « comportement collectif ». Tout se passe comme si l'épaisseur effective de la phase AFM augmentant fortement, induisait une température de blocage plus élevée, autrement dit, une augmentation de la température de blocage superparamagnétique des cœurs FM. Par ailleurs, les interactions dipolaires entre les différents cœurs augmente la température superparamagnétique de blocage des cœurs, du fait de l'échange entre les cœurs et les coquilles. Ce « comportement collectif » est en bon accord avec les travaux de Yang sur les alignements de Co@CoO obtenus par voie organométallique.¹⁰²

L'état de l'art présenté ci-dessus, montre que même si de nombreuses études ont été menées sur la synthèse de NPs cœur (FM)-coquille (AFM), et sur leurs propriétés magnétiques, en particulier le décalage d'échange qui s'avère être un moyen très efficace pour contrôler la dynamique de spin, il n'en demeure pas moins que les origines physiques de cet effet interfacial ne sont pas totalement élucidées. Il est par conséquent désormais primordial de poursuivre ces études afin de définir en particulier, les implications respectives de l'interface FM/AFM, du désordre de spin de surface et celui des interactions d'échange entre NPs (« clustering effect ») sur l'EB. L'absence d'organisation sur longue distance de ces NPs dans la littérature n'a par ailleurs pas permis d'identifier l'impact des interactions dipolaires sur l'EB, alors que ces dernières pourraient, toutefois dans une moindre mesure que les interactions d'échange entre les NPs « en contact », jouer un rôle non négligeable. L'avancée des recherches dans ce domaine pourrait ainsi conduire à une ré-interprétation de certains résultats obtenus précédemment. Pour cela, il est nécessaire de disposer de NPs cœur (FM)@coquille (AFM) et leurs assemblées, toujours plus optimales en termes de qualité (uniformes, stables etc...), de caractéristiques structurales (composition, cristallinité, dimensions des cœurs, de la coquille et de l'interface), dont nous commençons à bien connaître les pré-requis, afin d'identifier sans ambiguïté les mécanismes impliqués dans l'anisotropie d'échange et donc pouvoir l'optimiser.

1.3.4 NPs creuses d'oxyde et de chalcogénure de cobalt, et de fer induites par effet Kirkendall

Comme nous venons de le présenter, l'oxydation "naturelle" de NPs métalliques ayant des propriétés ferromagnétiques (Ni, Fe et Co) peut, lorsque les conditions requises sont réunies, favoriser la géométrie cœur (FM)/coquille (AF). En modulant le protocole d'oxydation, une autre géométrie « creuse » peut également être obtenue par l'effet Kirkendall. L'effet Kirkendall a été initialement observé par Smigelskas et Kirkendall en 1947 dans la formation de « cavités » à l'interface de deux métaux massifs présentant des vitesses d'interdiffusion très dissemblables, des cavités se forme dans le métal dont l'atome est le plus vêloce.¹⁰⁸ Dans le cas de l'*oxydation d'un métal et à l'échelle des NPs*, cet effet résulte des vitesses de diffusion respectives des ions métalliques et oxygène. La diffusion plus rapide des ions métalliques (en phase solide l'ion le plus petit diffuse généralement plus vite) crée des lacunes qui progressivement s'accumulent. Elles forment des cavités et creusent la NPs. Alivisatos *et al.* (2004) ont été les premiers à mettre en évidence l'effet Kirkendall à l'échelle nanométrique pour décrire la formation de NPs creuses de CoO(CoS) par oxydation(sulfuration) de NPs de Co.

Ces NPs creuses présentent, du fait de leur géométrie spécifique, un intérêt grandissant tant pour certaines *applications*¹⁰⁹⁻¹¹⁴ que du point de vue *fondamental*:^{115,80} -i) D'une façon générale, leur structure polycristalline permet leur utilisation comme nanoréacteur puisque les petites molécules peuvent pénétrer la coquille au travers des joints de grains.¹¹⁶ Elles sont également particulièrement intéressantes pour les applications tel que la nano-vectorisation pour le transport de médicaments,^{117,118} ainsi que le stockage de gaz tel que l'hydrogène.^{119,120} Ils constituent aussi de très bons candidats dans le domaine de la catalyse. Ainsi, leurs propriétés catalytiques peuvent être modulées de multiples façons non seulement par la taille, la forme, et la composition de la NPs mais également par la structure de la coquille incluant l'épaisseur, la porosité et l'état de surface. Les NPs creuses, d'oxyde de cobalt en particulier, sont par ailleurs très prometteuses comme anode dans les batteries au lithium en favorisant une très forte

augmentation de la capacité de stockage.¹²¹ Dans ce dernier cas, la géométrie creuse caractérisée par un grand rapport surface/volume et la distance réduite de la diffusion des ions lithium, sont susceptibles d'améliorer les cinétiques à la surface de l'électrode.

D'un *point de vue fondamental*, quelques études préliminaires sur leurs propriétés magnétiques, montrent que ces NPs présentent également un effet d'interaction d'échange. Bien qu'une variété de NPs creuses ait déjà été synthétisées via l'effet Kirkendall, relativement d'une part au regain d'intérêt pour ces nano-objets pour leurs applications de plus en plus nombreuses ainsi que pour la compréhension des propriétés magnétiques en particulier, l'effet d'interaction d'échange, l'étude de leur croissance visant à contrôler d'avantage les caractéristiques structurales et donc magnétiques se justifie.

Le premier article précurseur *d'Alivisatos et al.* sur la synthèse des NPs creuses induites par l'effet Kirkendall a été publié en 2004.¹²² Des NPs de Co à 10.3 nm, passivées avec AO/TOPO sont transformées en NPs creuses d'oxyde de cobalt et de chalcogénures en réagissant avec l'oxygène, le soufre ou le sélénium. Par exemple, l'oxydation des NPs de cobalt est réalisée sous flux d'un mélange O₂(20%) / Ar dans la solution colloïdale de NPs de cobalt chauffée à 455 K. La fine couche de CoO qui se forme en début de processus, s'épaissit progressivement et c'est après 3h que le cœur de cobalt est totalement consommé. La structure de la coquille d'oxyde est polycristalline avec des domaines cristallins de l'ordre de 3 nm.¹²² Un peu plus tard, le *même groupe* a étendu le concept Kirkendall aux NPs d'oxydes de fer.¹²³ Des NPs de fer, quasi amorphes, passivées d'oléylamine et solubilisées dans l'octadécène sont soumises à un flux d'un mélange O₂(20%) / Ar. En contrôlant la température et le temps d'exposition, ils ont observé la transformation progressive des NPs Fe@FeO en NPs "coeur/lacune/coquille". Ces dernières, après 1h d'exposition à 423 K, sont clairement caractérisées par une fine région de faible densité située entre la particule de fer originelle et la couche d'oxyde. Par ailleurs, l'oxydation réalisée pendant 1h à 623 K sur les mêmes NPs déposées sur un substrat favorise leur oxydation totale en NPs creuses d'oxyde de fer. Les NPs partiellement et complètement oxydées en maghémite sont polycristallines. L'étude menée en utilisant différentes tailles de NPs de fer met en évidence une limitation dans le processus Kirkendall mené en solution : la croissance de l'oxyde ralentit fortement lorsque l'épaisseur de la coquille atteint 2 nm à une température inférieure ou égale à 523 K. Dans cette gamme de température, seules les NPs de fer plus petites que 8 nm peuvent être complètement converties en NPs creuses d'oxyde.

En 2007, *Peng et Sun* ont publié la synthèse de NPs creuses de Fe₃O₄ en contrôlant l'oxydation de NPs Fe@ Fe₃O₄ (13 nm) amorphes passivées d'oléylamine.¹²⁴ Ce processus est réalisé, de façon originale, en présence d'un réactif de transfert d'oxygène (Me₃NO). Après chauffage de la solution contenant le mélange à 403 K pendant 2h, des NPs "coeur/lacune/coquille" se forment pour finalement se transformer en NPs creuses de Fe₃O₄ polycristallin après chauffage à 483 K pendant 2h. Leur faible polydispersité de taille favorise leur organisation 3D.

Parmi d'autres exemples, *Bawendi et al.*⁸² ont de leur côté, élaboré des NPs creuses de CoO polycristallin par bullage d'air à 383 K pendant 28h d'une solution de polycristaux cfc de Co (7,8 nm). En 2010, *Johans et al.* ont contrôlé, en autoclave, l'oxydation de NPs de cobalt avec la nature des ligands utilisés.¹²⁵ Passivées d'acide oléique ou d'acide dodécanoïque, et après 6 mois de traitement, les NPs de cobalt s'oxydent complètement en NPs creuses Co@CoO. En revanche, les mêmes NPs passivées avec la tridodecylamine évoluent vers la géométrie cœur/coquille. Au

laboratoire MONARIS, en 2013, nous avons contrôlé le processus d'oxydation de NPs de cobalt passivées d'acide dodécanoïque (et déposées sur substrat) en contrôlant la nanocristallinité du métal.^{126,101} Les polycristaux cfc de cobalt s'oxyde partiellement en NPs Co@CoO tandis que les monocrystaux hcp de cobalt s'oxydent complètement vers la géométrie creuse constituée de CoO. En 2008, *Williams et al.* ont étudié les effets d'un faisceau (haute énergie) électronique sur la stabilité des NPs de fer, de cobalt et de nickel.¹²⁷ Ils montrent très clairement que les NPs, quel que soit le matériau, se transforment en cœur/coquille puis en NPs creuses d'oxyde, sous l'effet d'une élévation de la température locale.

*Hadjipanayis et al.*¹²⁸ en 2010 ont montré, comme Alivisatos *et al.* l'existence d'une taille critique de 8 nm au delà de laquelle les particules acquièrent une géométrie cœur/coquille, alors qu'au-dessous de cette taille les particules sont creuses. En recuisant les cœur/coquille, sous air, ils favorisent leur transformation en NPs creuses.

En 2009, *Ibarra et al.*¹²⁹ ont publié la synthèse de NPs creuses de ferrite menée en une seule étape. Les NPs creuses sont préparées par décomposition thermique de Fe(acac)₃ en présence d'hexadecanediol et d'acide oléïque selon la méthode de Sun *et al.* (2004). Le phényle éther est utilisé comme solvant. Après avoir été soumis à un flux d'argon, à 54 K, pendant - 5 min, la température est ensuite diminuée jusqu'à 473 K sur 30 min. Les NPs creuses formés ont une taille de l'ordre de 9,3 nm et un diamètre interne de 2,8 nm. Elles sont caractérisées par une structure spinelle mais constituées d'un mélange de magnétite et de maghémite avec des domaines cristallisés de l'ordre de 2 nm. En 2015, *le même groupe* met en évidence, pour la première fois, l'existence d'un comportement magnétique inhabituel, l'effet d'interaction d'échange magnétique, attribué à la géométrie et la structure magnétique résultante de ces NPs.⁸⁰ Se basant sur le modèle micromagnétique, il apparaît que l'important champ d'anisotropie des clusters internes génère un champ effectif qui se propage vers tous les spins de la particule via l'interaction d'échange. Par ailleurs, il apparaît que la surface d'anisotropie joue un rôle important lorsque sa valeur est proche ou plus faible que le champ d'anisotropie effective, favorisant l'augmentation de l'EB.

1.4 Organisations tri-dimensionnelles de NPs magnétiques sur longue distance.

Les organisations en super-réseaux de NPs inorganiques (aussi appelés supercristaux) constituent une nouvelle génération de matériaux. Dans ces solides artificiels, les NPs sont ordonnées périodiquement dans une (méso)structure, similairement aux atomes dans le matériau massif. Les premières organisations ont été mis en évidence par Senders dans les années 1960, qui, en utilisant des NPs de Silice synthétisées par la méthode sol-gel, a obtenu la première opale artificielle.^{130,131} Les premières auto-organisations de NPs magnétiques en super-réseaux ont été mises en évidence par Bentzon et ses collaborateurs en 1989 et 1990.^{132,133} Ils observèrent la formation spontanée d'organisations à 3D sur courte distance (2-3 couches sur environ 300 nm) de NPs d'oxyde de fer après dépôt d'une goutte de solution colloïdale sur une grille MET. En 1995, dans le domaine des semi-conducteurs, il a été possible au laboratoire MONARIS, d'auto-organiser à 2D des NPs d' Ag_2S .¹³⁴ Dans le même temps, un groupe américain a obtenu des auto-organisations de CdSe en 2D.¹³⁵ Par la suite, le concept d'organisation a été étendu à des NPs de divers matériaux. En 1993, les travaux menés par *Lisiecki et al.* au laboratoire, ont mis en

évidence le premier exemple de supercristal cfc à 3D de NPs magnétiques obtenu sur longue distance (plusieurs centaines de couches de NPs de Co) de NPs magnétiques, (Co).¹³⁶

Les organisations de NPs présentent l'avantage de posséder de nouvelles propriétés collectives uniques qui sont déterminées à la fois par les NPs individuelles et leurs interactions collectives. Ainsi, au cours de ces dernières années, nous avons observé l'émergence de nouvelles propriétés mécaniques,¹³⁷ de transport, magnétiques,¹⁶ optiques-vibrationnelles¹³⁸ et chimiques, résultant de l'organisation sur longue distance de NPs.

Que l'on s'intéresse à l'aspect fondamental des organisations de NPs magnétiques ou à leur valorisation dans les divers domaines applicatifs, il est nécessaire de les fabriquer sur longue distance. Dans la suite de cet état de l'art, nous nous focalisons sur les organisations magnétiques à 3D, qui, malgré leur intérêt croissant, ne sont, à ce jour, que peu développées. D'une façon générale, l'organisation de NPs magnétiques résulte de la balance entre (i) la tension de surface, (ii) les interactions dipolaires magnétiques entre les NPs superparamagnétiques (iii) les forces attractives de van der Waals entre les coeurs métalliques et (iv) les forces de répulsion stériques entre les chaînes de ligands passivant les particules. Dans tous les cas, une faible dispersion de la taille des NPs et/ou un effet de ségrégation de taille sont nécessaires à l'organisation sur longue distance. Le substrat doit être le moins rugueux possible afin de favoriser la diffusion des NPs constituant la première couche organisée, pré-requis à la formation du supercristal à 3D. Enfin, les conditions d'évaporation du solvant sont déterminantes : en absence de force extérieure, l'organisation qualifiée de "spontanée", peut résulter, selon la combinaison solvant/ligand utilisée, soit d'une croissance homogène soit d'une croissance hétérogène. Dans le premier cas, des films supercristallins sont obtenus contre des supercristaux uniques (ou cristaux colloïdaux) dans le second cas. Ci-dessous, nous présentons les quelques exemples d'organisations à 3D de NPs magnétiques à 3D référencés dans la littérature et classés selon la stratégie utilisée.

1.4.1 Films supercristallins tridimensionnel. Croissance hétérogène

En 2003, *Lisiecki et al.* ont publié le premier exemple d'organisations spontanées à 3D sur longue distance, de NPs de Co.^{139,140} Ces derniers sont passivées d'acide dodécanoïque et caractérisées par une structure poly cristalline cfc et un diamètre moyen de 7.5 nm. Résultant de (i) l'évaporation contrôlée de l'hexane (solvant de dispersion des NPs) menée à des températures comprises entre 298 et 318 K, (ii) de la faible dispersion de taille (11 %) et (iii) d'un effet de ségrégation de taille, des supercristaux constituées de plusieurs centaines de couches de NPs sont obtenus (Figure 1.5). Leur (super)structure, déterminée par l'étude GISAXS, est cfc. L'utilisation de l'acide dodécanoïque comme agent passivant du cobalt, confère à ces systèmes une très grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation et de la coalescence entre NPs (sur plusieurs mois)^{95,101}. En contrôlant leur degré d'organisation, depuis des assemblées à 3D désordonnées jusqu'aux supercristaux cfc caractérisés par une grande longueur de cohérence, nous avons mis en évidence les propriétés magnétiques collectives exaltées résultant de l'organisation des NPs.⁶² Par ailleurs, un recuit modéré de ces supercristaux a permis (i) de favoriser la transition cristalline des NPs de Co de la structure polycristalline cfc à la structure monocristalline hcp et (ii) d'augmenter la longueur de cohérence des supercristaux cfc.¹⁶

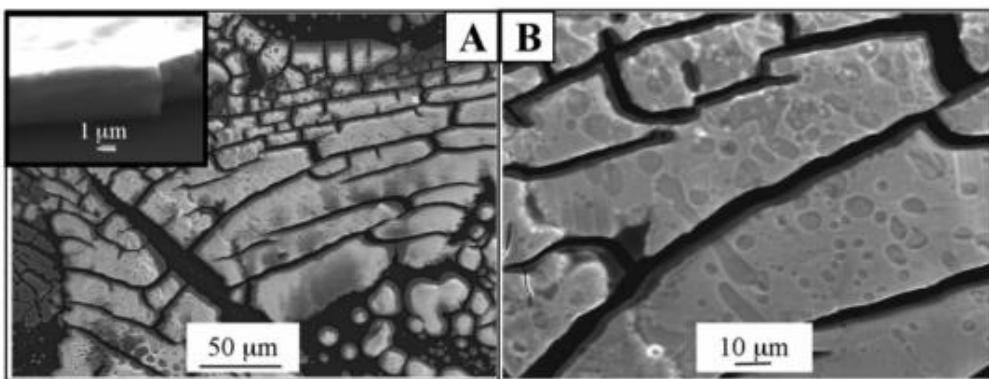


Figure 1.5. Images MEB d'un film supercristallin cfc composé de NPs de Co de 7,2 nm a, b). En insert de a) Image inclinée d'un domaine.¹⁴⁰

Parallèlement, *Yang et al.* ont favorisé l'auto-organisation sur quelques couches de NPs de Co ϵ de 5 et 7 nm de diamètre, passivées avec acide oléïque et au triphénylphosphine, par lente évaporation à 313 K du solvant, de l'octane.⁵⁸ Ces films fins supercristallins s'étendent sur 0.6 $\mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$ et la transformée de Fourier correspondante révèle une symétrie hexagonale. Le recuit mené à 773 K de ces systèmes conduit à la transition cristalline du Co d'une structure ϵ à la structure cfc.

En 2005, *Park et al.*¹⁴¹ ont obtenu des auto-organisations comprenant 2 couches de NPs de Ni amorphe de 5 nm de diamètre. L'agent de passivation des NPs est la tributylphosphine. Ils montrent qu'un excès de cette molécule dans la solution colloïdale favorise l'organisation à l'échelle du micromètre en augmentant les interactions de van der Waals entre les NPs et en diminuant la vitesse d'évaporation du solvant. Des organisations plus épaisses, constituées de NPs de taille variable (2, 5 et 7 nm) ont également été obtenues sous forme de poudre. L'étude SAXS menée pour les 3 tailles indique une structure mésoscopique cubique compacte. Très récemment, *Li et al.* publièrent la formation de super-réseaux à 3D de NPs de Ni de différentes tailles (4,8 nm, 6,4 nm et 11,3 nm).¹⁴² Les NPs sont amorphes pour les plus petites et cristallisées dans une structure cfc pour les plus grosses. Les agents de passivation utilisés sont l'oléylamine et la trioctylphosphine. Les super-réseaux sont obtenus après évaporation lente à 297 K et en milieu clos, d'une solution colloïdale contenant les NPs dispersées dans le toluène à laquelle de l'acide oléïque est ajouté. Les super-réseaux les plus fins (3 couches) sont caractérisés par un empilement hcp tandis que ceux obtenus sur plusieurs dizaines de couches sont présumés avoir une structure cfc.

Dernièrement, des super-réseaux cfc à 3D de NPs de magnétite de 15 nm de diamètre et passivés d'acide oléïque ont été obtenus à l'échelle de plusieurs centaines de nanomètres. Le solvant de dispersion, le tétrahydrofurane est comme dans le cas précédent, évaporé en milieu clos, pendant plusieurs jours, à température ambiante.¹⁴³ Ces super-réseaux sont caractérisés par d'exceptionnelles propriétés mécaniques.

Des super-réseaux constitués (ou utilisant) des NPs magnétiques, caractérisés par un degré de complexité encore supérieur, ont également été mis en évidence. Voici deux exemples :

- En utilisant des NPs de Co (7,5 nm) et de Fe_3O_4 (8, 15,7 et 18 nm), *Cheon et al.* ont favorisé leurs organisations à 3D dans des super-réseaux binaires de stoechiométrie

contrôlée (AB (NaCl) ou AB₂ (AlB₂)).¹⁴⁴ L'intérêt de tels systèmes réside dans leur caractère multifonctionnel. Le même groupe a aussi favorisé des super-réseaux originaux constitués de NPs cœur/coquille, Fe₃O₄@CoFe₂O₄, résultant de la diffusion thermique à l'échelle nanométrique combinée à des processus de réaction redox entre les composants de NPs voisines dans les premiers super-réseaux. Ces systèmes présentent des propriétés ferrimagnétiques exaltées.

- Kekesi *et al.* ont, contrairement aux exemples précédents, non pas organisé des NPs magnétiques mais les ont utilisé pour favoriser des cristaux magnéto-photoniques à 3D caractérisés par une structure opale inverse.¹⁴⁵ La méthode sol/gel employée consiste à (i) fabriquer des opales directes en utilisant l'auto-assemblage de sphères de polystyrène, (ii) de les imprégner d'une solution de NPs de CoFe₂O₄ dopées avec de la silice puis (iii) à dissoudre le polystyrène. Ces systèmes sont caractérisés par un arrangement périodique sur plusieurs centaines de μm². Les mesures menées en transmission montrent clairement une combinaison de "band gap" photoniques avec l'absorption des NPs. Par ailleurs, l'existence de ces opales inverses est clairement validée par l'observation d'un effet magnéto-optique non réciproque.

1.4.2 Cristaux colloïdaux. Croissance homogène

Lorsque les interactions van der Waals entre NPs deviennent importantes, la croissance des assemblées ordonnées peut se faire en solution. Ces derniers sont aussi appelés supercristaux uniques ou cristaux colloïdaux. Ce type de croissance qui se fait ~~dans~~—en absence de tout substrat, est qualifié de croissance « homogène ».

Voici les exemples, peu nombreux, publiés à ce jour :

Dumestre *et al.* . ont publié en 2005, la croissance de supercristaux uniques de NPs de fer de structure bcc, de forme cubique et de taille variable.¹⁴⁶ La décomposition thermique d'un organométallique solubilisé dans du mésitylène et soumis à 3 bars de H₂, favorise directement des supercristaux de forme cubique, à l'échelle du micromètre, récupérés dans le précipité final. La taille des NPs (7 et 8,3 nm) est contrôlée par la combinaison de ligands utilisée (hexadécylamine/ acide oléique ou hexadécylamine/ chlorure d'hexadécylammonium). La très courte distance inter-particule caractérisant les deux types de super-réseaux (1,6 à 2 nm), comparativement à la longueur de la chaîne des ligands (2,2 nm), élimine la possibilité d'une « simple » auto-organisation de NPs passivées, mais est plutôt consistante avec une croissance en solution.

Park *et al.* . précédemment cité pour leurs films supercristallins de NPs de Ni ont également favorisé, en utilisant les mêmes NPs de 5 nm de diamètre, des supercristaux uniques.¹⁴¹ La technique de croissance utilisée est celle développée de Shevchenko *et al.* : la solution colloïdale de NPs dispersées dans le toluène est disposée dans un tube en position verticale, puis, un mélange d'alcool (propanol et méthanol) est ajouté.^{145,147} Après 15 jours, des cristaux colloïdaux à l'échelle de plusieurs dizaines de micromètres, sont obtenus à l'interface.

Des organisations à 3D de magnétoferrite ont été obtenues en 2009 par Kasytich *et al.*, en utilisant des NPs de Fe₃O₄ - Fe₂O₃ y qui présentent la particularité d'être synthétisées dans la cavité de protéine globulaire d'apoferritine. C'est lors de la cristallisation des monomères

protéiques (chacun comprenant un seul nanocristal magnétique) que se forment des organisations à 3D. Celles-ci se présentent sous la forme de cristaux isolés de forme tétraédrique d'environ 100 µm et de (méso)structure cfc.

Plus récemment, *Meng et al.* ont montré qu'il était possible d'étendre la méthode solvothermique, utilisée pour la croissance de *NPs* de qualité, à la croissance de supercristaux (en une étape unique).¹⁴⁸ Une solution d'oléate de fer en présence d'oléylamine et d'acide oléïque dispersés dans de l'octane est soumise à plusieurs étapes de chauffage dans une autoclave. Après refroidissement naturel, des cristaux colloïdaux octaédriques, de plusieurs micromètres et de structure cfc, sont obtenus au fond des autoclaves.

Ainsi que le montre la littérature, les travaux publiés sur les organisations à 3D sur longue distance, de *NPs* magnétiques, qu'elles soient sous forme de films ou de cristaux colloïdaux, ne sont pas très nombreux. Les cristaux colloïdaux magnétiques en particulier doivent être développés. Dans tous les cas, l'accent doit être mis sur l'optimisation et/ou le développement de ces solides artificiels pour (i) comprendre les processus de cristallisation lorsque l'unité est non pas l'atome mais la *NPs*, (ii) étudier l'effet des interactions dans des systèmes les plus homogènes possibles (taille, forme, supercristallinité) et (iii) les valoriser pour diverses applications.

1.5. Magnétisme de l'état métallique.

Le magnétisme dans les métaux est dû, en premier lieu, à l'existence d'électrons célibataires sur la couche 3d, ce qui est le cas du fer, du nickel et du cobalt. Ces derniers induisent un moment porté par chaque atome.¹⁴⁹ Le moment magnétique d'un atome libre a trois origines principales¹⁵⁰ :

- Le spin de l'électron, dû à la rotation de l'électron sur lui-même,
- Le moment cinétique orbital de l'électron par rapport au noyau,
- La variation du moment orbital créée par l'application d'un champ magnétique.

En assimilant le matériau à un ensemble de moments magnétiques, μ , orientés dans l'espace, on montre que l'aimantation M est la somme des projections des moments dans la direction du champ magnétique appliqué H . Les moments magnétiques ne sont pas statiques, mais dynamiques et en perpétuelle interaction.¹⁵¹ La variété et la force des interactions entre moments magnétiques portés par chaque atome dans le matériau, expliquent les divers comportements magnétiques observés selon la nature du métal. Selon leur origine, on distinguera différents types d'interactions : interaction de superéchange, d'échange, dipolaires, RKKY et spinorbite. Toutes les interactions conduisent à des structures plus ou moins ordonnées des moments magnétiques, ce qui contribue aux propriétés magnétiques du matériau massif. Elles permettent d'expliquer les différents comportements observés pour les métaux. Ainsi, si tous les moments sont alignés dans le même sens, on parlera de ferromagnétisme ; alors que s'ils sont antiparallèles on parlera d'antiferromagnétisme. Il faut remarquer que le désordre thermique peut casser ces effets de couplage qui induisent l'ordre magnétique et désolidariser les spins qui se comportent alors de manière indépendante. Le matériau est alors dit paramagnétique. La température de transition entre l'ordre ferromagnétique et le désordre paramagnétique est appelée température de Curie, elle est de 1388K par exemple pour le cobalt.

1.5.1 Domaines magnétiques.

Les interactions entre spins sont à courte portée, et par conséquent du fait de la compétition entre les interactions dipolaires et les couplages d'échange, l'ordre magnétique est limité à des régions données appelées domaines magnétiques. La couche de transition qui séparera des domaines adjacents aimantés est appelée « parois de Bloch » (Figure 1.6).

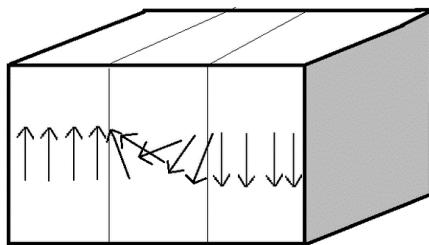


Figure 1.6. Structure de la paroi de Bloch séparant deux domaines.

Elle est caractérisée par un épaisseur de l'ordre de 10 nm et une forme définie par la minimisation de l'énergie totale du système et par la structure cristalline du matériau.¹⁵² Ainsi, un solide ferromagnétique est constitué de domaines portant un moment magnétique permanent, résultant de l'orientation des spins dans une direction préférentielle appelée direction de facile aimantation.

1.5.2 Anisotropie magnétique

L'anisotropie dans un matériau magnétique, est liée à la dépendance de l'énergie interne de ce système par rapport aux axes de facile aimantation. Ceci traduit le fait que dans un solide, l'aimantation ne se fait pas de manière équivalente suivant la direction du champ appliqué. Pour passer d'une des directions de facile aimantation à l'autre, une énergie doit être fournie pour surmonter cette anisotropie. Les origines de l'anisotropie magnétique sont multiples, elles peuvent être cristalline, de forme, de contrainte ou de surface.^{150,151,153}

1.5.2.1 Anisotropie magnétocristalline.

Elle est due au couplage spin-orbite de l'électron et favorise l'alignement des moments magnétiques suivant une direction cristallographique privilégiée appelée axe de facile aimantation, caractéristique de la symétrie du cristal. L'anisotropie magnétocristalline est spécifique pour un matériau et indépendante de la forme de ce dernier. Dans les cristaux hexagonaux tel que le cobalt, cette anisotropie fait que l'aimantation est suivant un seul axe.

1.5.2.2 Anisotropie de forme.

La discontinuité de l'aimantation à la surface des matériaux magnétiques est à l'origine d'un champ démagnétisant. Les lignes de champ magnétiques ont alors avantage à se situer le plus possible dans le matériau. Le grand axe des particules allongées est alors en général un axe de facile aimantation. L'intensité de cette anisotropie de forme dépend du rapport entre le petit et le grand axe de l'objet.

1.5.2.3 Anisotropie de surface.

A la surface des matériaux magnétiques, il y a rupture de symétrie due au fait que les atomes de surface ont moins de voisins que ceux de cœur. Cela représente une discontinuité des

interactions à la surface qui induit une anisotropie dite de surface. Cette anisotropie de surface dépend de l'orientation des axes par rapport aux axes cristallins, des défauts à la surface et des phénomènes d'adsorption. Dans le cas des petites particules caractérisées par une grande surface par rapport au volume, l'anisotropie de surface est prépondérante. On peut alors observer une forte exaltation de l'anisotropie totale par rapport au matériau massif.

1.5.2.4 Anisotropie d'interaction.

Lorsqu'un domaine ferromagnétique est à proximité d'un domaine antiferromagnétique, un couplage d'échange peut prendre place à l'interface, et pourrait induire une anisotropie d'interaction, créant une direction facile dans la phase ferromagnétique. Ce type d'anisotropie est souvent observé dans le cas de particules de Co entourées d'oxyde CoO : refroidies sous champ, on observe alors un cycle d'hystérésis fortement décalé, qui est la signature de la présence de ces interactions d'échange.

1.5.2.5 Anisotropie magnétoélastique.

Les contraintes externes, tels que l'application d'une pression extérieur ou un refroidissement brutal peuvent provoquer l'apparition d'une anisotropie dite magnétoélastique proportionnelle à cette contrainte.

1.5.2.6 Energie d'anisotropie.

Dans un cristal magnétique, pour passer d'une des directions de facile aimantation à une autre, une énergie d'anisotropie, doit être fournie. Cette énergie est la somme des énergies dues à chacune des anisotropies existant dans le matériau. Si aucun champ n'est appliqué, l'énergie que doit franchir le moment magnétique d'un axe de facile aimantation à l'autre est appelé barrière d'énergie d'anisotropie et s'exprime par (Equation 1):

$$E = KV \sin^2 \theta \quad \text{Eq.1}$$

où V est le volume du monodomaine, K est la constante d'anisotropie effective et θ est l'angle que fait le moment magnétique avec l'axe de facile aimantation (*Figure 1.7*).

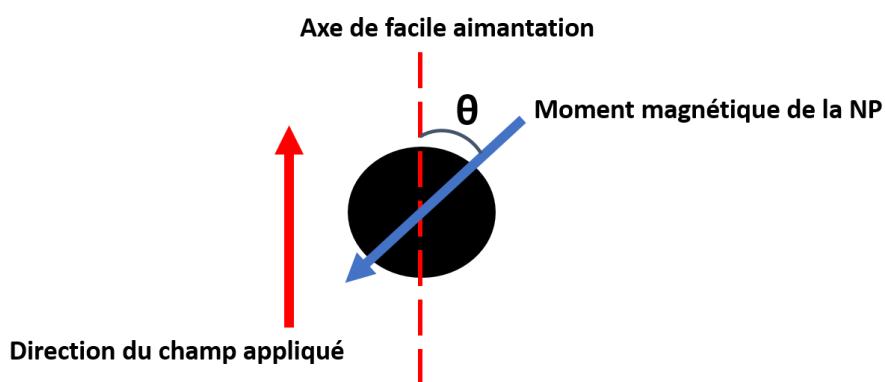


Figure 1.7. Une particule magnétique sous champ.

1.5.3 Effet d'un champ extérieur : cycle d'hystérésis.

Supposons que l'on applique un champ H suivant l'axe facile d'aimantation de la particule. Dans ce cas deux processus interviennent dans l'orientation des moments magnétiques du matériau :

- 1) L'extension de certains domaines magnétiques au détriment de leurs voisins. Les domaines présentant une augmentation du volume, sont ceux pour lesquels l'orientation des moments est la plus proche de celle du champ appliqué. Ce phénomène a lieu par déplacement des parois de Bloch.
- 2) La rotation des moments magnétiques autour d'un axe facile d'aimantation, où ils se trouvent pour s'aligner dans la direction imposée par le champ magnétique extérieur. Les moments magnétiques peuvent au cours de ce processus quitter leur direction de facile aimantation ce qui confère au matériau un caractère fortement magnétique. La réponse magnétique d'un matériau en fonction du champ est représentée par une courbe d'aimantation, qui est montrée dans la *Figure 1.8*.

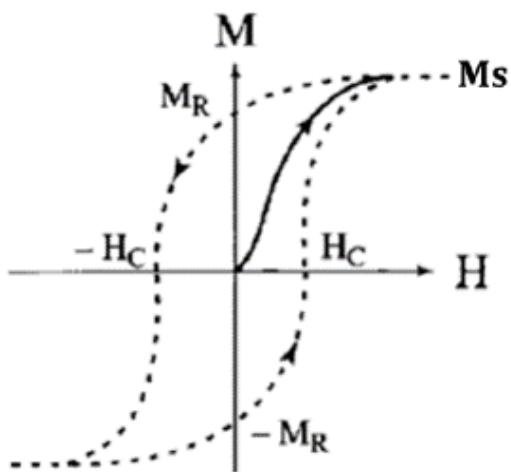


Figure 1.8. Courbe d'aimantation $M=f(H)$ d'un matériau ferromagnétique

De la courbe d'aimantation, on pourra relever certaines caractéristiques du comportement magnétique :

Aimantation à saturation M_s : c'est l'aimantation atteinte à haute champ lorsque tous les moments sont alignés. L'augmentation du champ induit une transition magnétique d'un état de désordre, à un état d'ordre des moments magnétique correspondant à l'alignement maximale de tous les moments dans la direction du champ appliqué. Ceci se fait tout d'abord par déplacement des parois de Bloch puis élimination de ces dernières. Le déplacement des parois de Bloch n'est pas réversible. Lorsque l'on diminue à nouveau le champ magnétique, l'aimantation ne suit pas le même chemin, les moments ne revenant pas dans leur position initiale.

Aimantation rémanente M_r : c'est l'aimantation mesurée après retour à zéro du champ magnétique appliqué. Elle est due à la difficulté de rotation des moments magnétiques et à l'irréversibilité de déplacement des parois de Bloch.

Champ coercitif H_c : c'est le champ qu'il faut appliquer dans le sens inverse au champ initial pour retrouver une aimantation nulle. Lorsque le matériau est poly domaine avec des parois de Bloch, tout ce qui peut empêcher leurs déplacements (défauts cristallins) contribue à l'augmentation du champ coercitif, qui dépend de la taille du méterieu.¹⁵¹

1.5.4 Propriétés magnétiques des NPs.

1.5.4.1 Influence de la taille.

La réponse magnétique d'un matériau dépend de sa taille, en dessous d'une taille de l'ordre de 10 nm, taille typique des parois de Bloch, le matériau est monodomaine.¹⁵⁴ Ceci provient d'une part du fait que la subdivision de la particule en polydomaines est plus couteuse en énergie et d'autre part que la taille de la particule ne permet pas la formation de paroi de Bloch. Dans le cas des petites NPs, les interactions d'échange orientent les spins dans une direction de facile aimantation. Suivant le nombre de sous-réseaux et le signe de ces interactions on obtient un domaine ferromagnétique ou antiferromagnétique. Chaque particule étant monodomaine, elle porte un moment magnétique permanent dont la direction est fixée selon une ou plusieurs directions de facile aimantation. Pour passer d'une des directions de facile aimantation à une autre, une énergie égale à l'énergie d'anisotropie doit être fournie. Cette énergie est proportionnelle au volume (nombre de spin) et à la constante d'anisotropie. Compte tenu de la taille des particules, l'énergie d'anisotropie est très faible et peut être comparable à l'énergie thermique kT .¹⁵³ Dans ce cas, la probabilité de passage des spins d'une direction de facile aimantation à l'autre n'est pas nulle. Ce phénomène est appelé Rotation de Néel. Le comportement monodomaine des petites particules, fait que l'alignement des moments dans la direction du champ H appliqué ne peut se faire que par rotation du moment au sein de la particule.^{155,156}

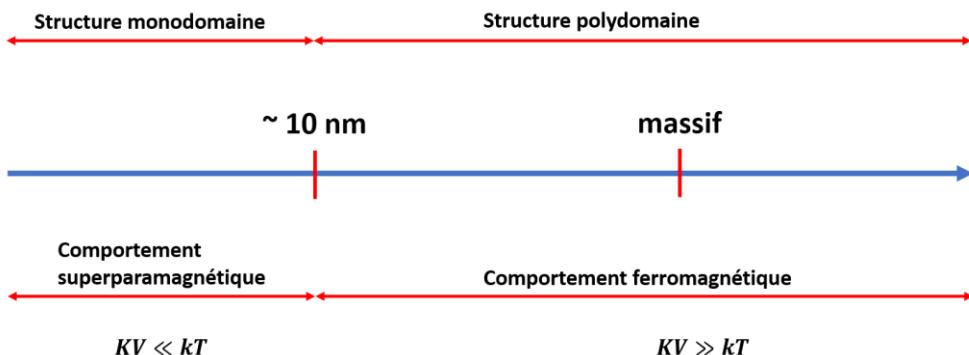


Figure 1.9. Structure et comportement magnétique en fonction de la taille des matériaux.

1.5.4.2 Le superparamagnétisme

Les petites NPs magnétiques monodomaines présentent un moment magnétique résultant de la somme des moments des atomes les constituants. Le moment magnétique d'un ensemble de NPs monodomaines indépendantes et monodispersés est proportionnel à leur diamètre. Ce type de système est dit superparamagnétique.¹⁵⁷ La situation est comparable à celle du paramagnétisme, mais ici chaque NP se comporte comme un macrospin (ou superspin). Lors de l'application d'un champ magnétique, la particule s'aimante par simple orientation du moment dans la direction du champ. C'est en fait l'ensemble des moments de la NP qui basculera de façon cohérente contrairement au matériau massif où l'aimantation se fait par déplacement des parois de Bloch.

1.5.4.3 Notion d'ordre et désordre magnétique.

En absence de champ magnétique, l'aimantation des petites particules dépend de la température. En effet pour des particules monodomaines, l'énergie d'anisotropie KV est très

faible et de même ordre de grandeur que l'énergie thermique. Le moment magnétique peut passer d'une direction de facile aimantation à une autre par agitation thermique. Ainsi l'aimantation des petites particules est régie par le rapport KV/kT . Deux termes sont en compétition, l'énergie d'anisotropie KV et celle thermique kT . Plus la barrière d'anisotropie est grande, plus le moment relaxe lentement, mais plus la température est élevée, plus la vitesse de relaxation est importante, ce phénomène est d'autant important que la taille de la NPs est petite, ce qui est une caractéristique du superparamagnétisme. De ce fait, deux cas peuvent être distingués :

- i) A basse température $KV \gg kT$, le moment de la particule est gelé dans un axe de facile aimantation et on assiste à une tendance à l'ordre. Si tous les moments sont gelés dans la même direction, on a un comportement irréversible de type ferromagnétique.
- ii) A haute température $KV \ll kT$, l'agitation thermique permet le basculement du moment magnétique d'un axe de facile aimantation à un autre. Dans ce cas, il y a un désordre magnétique et le système ne présente pas d'aimantation rémanente. On est dans l'état superparamagnétique

La transition d'un état de désordre (superparamagnétique) à un état d'ordre (ferromagnétique) magnétique dans ces systèmes de particules est caractérisée par une température dite de blocage correspondant à la température à laquelle 50% des particules sont bloquées et 50% relaxent plus vite que le temps de mesure. Cette valeur est une donnée importante dans le magnétisme des petites particules. Elle est obtenue expérimentalement par la mesure de l'aimantation du système en fonction de la température au cours d'un processus de refroidissement sous champ, Field Cool(FC) et en absence de champs, Zero Field Cooling (ZFC) (Figure 1.10). Dans la FC, au fur et à mesure de l'alignement des moments magnétiques lorsque la température diminue, l'aimantation totale augmente, ce processus est réversible et suit la loi de Curie-Weiss. Dans la ZFC, on gèle le désordre puis on applique un champ et l'on mesure l'aimantation lorsque la température augmente. Dans un premier temps, kT reste inférieure à KV , et l'on aligne les moments, l'aimantation augmente, puis lorsque kT l'emporte de nouveau sur KV , elle diminue se confondant avec la FC. La température du pic de la ZFC correspond à la température de blocage et permet d'estimer la constante d'anisotropie connaissant la taille moyenne des particules. Un autre facteur à prendre en compte dans ces états d'ordre et de désordre est le temps de mesure. Deux situations sont discutées.

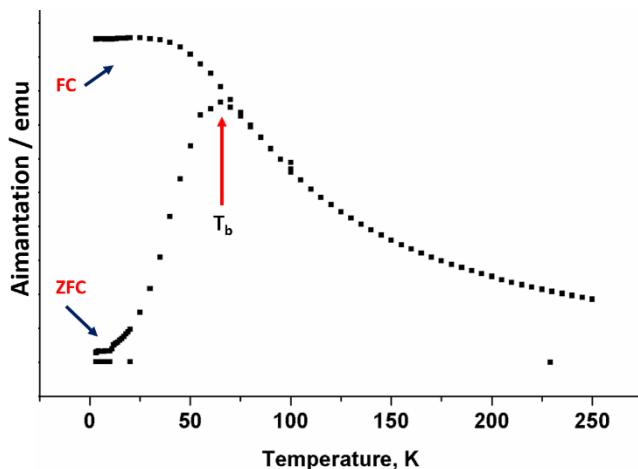


Figure 1.10. Courbe ZFC-FC

Lorsque le temps de mesure est inférieur au temps de relaxation, le processus n'est pas détectable et l'état magnétique est celui du matériau massif. Par contre, lorsque le temps de mesure est lent, les moments magnétiques relaxent entre les directions de facile aimantation pendant la mesure. L'état observé montre un désordre magnétique et donc un comportement superparamagnétique. Suivant les appareils de mesure magnétique, les temps de mesure caractéristique différent. Typiquement pour un SQUID, c'est de l'ordre de 10^{-3} s et en spectroscopie Mössbauer c'est de l'ordre de 10^{-8} secondes. Ainsi une particule peut-elle être dans un état ferromagnétique en Mössbauer et dans un état superparamagnétique en SQUID

1.5.4.4 Effet d'organisation

Dans une assemblée très concentrée en nanoparticules, les propriétés magnétiques du matériau peuvent être fortement influencées par les interactions dipolaires entre les particules. Il a été montré qu'à des concentrations suffisamment élevées, les interactions inter-particules peuvent induire des "états collectifs" en dessous d'une température de transition critique. Les états collectifs observés sont presque invariablement "désordonnées" d'où leur nom de "verre de superspin" du fait de leurs nombreuses analogies avec les verres de spin atomiques. L'état verre de spin a été reporté dans de nombreux systèmes d'assemblées de nanoparticules magnétiques incluant les ferrofluides¹⁵⁸, les dispersions dans des matrices solides^{159,160} ainsi que dans les supercristaux cubiques à faces centrées de nanoparticules de cobalt.^{17,161} En augmentant d'avantage la concentration en particules, l'existence de l'état superferromagnétique dipolaire (SFMD) est prédictive. Cependant, à ce jour, cet état magnétique n'a été mis en évidence dans aucun système réel. Les supercristaux de nanoparticules de cobalt, de par leurs caractéristiques structurales, constituent un candidat idéal pour étudier l'état SFM dipolaire.

1.6. La spectroscopie Raman

1.6.1 Vibrations dans les solides cristallins.

Même aux températures proches du zéro absolu les atomes sont en mouvement sous l'effet de l'énergie thermique. Ces mouvements sont des oscillations des atomes au tour de leur position d'équilibre. Toutes les vibrations qui se forment dans un cristal peuvent être décrites comme une superposition d'ondes planes qui se propagent virtuellement à l'infini, les modes normaux de vibrations, en utilisant une quasi-particule appelée phonon qui transporte l'énergie vibrationnelle¹⁶².

Nous pouvons dénombrer les nombres de mode de vibration associés à un cristal de N unités fondamentales contenant chacune p atomes: il y a $3pN - 6$ modes (on retire 3 translations et les opérations identitaires). L'ensemble de leurs vecteurs d'onde (\mathbf{k}) peut être décrit dans un volume limité de l'espace réciproque appelé *Zone de Brillouin (BZ)*. La zone de Brillouin contient toute la distribution géométrique des vecteurs d'onde, de la même manière que la cellule élémentaire décrit toute la géométrie et la périodicité de l'arrangement des atomes dans l'espace réel.

Parmi l'ensemble des modes de vibrations on distingue les modes de vibration en phase avec les atomes voisins, appelés phonons acoustiques, et les modes de vibrations en opposition de phase, appelés phonons optiques. Ces derniers se classifient en deux groupes selon leur direction de

propagation, parallèle ou perpendiculaire à la direction du vecteur d'onde, phonons longitudinaux et transversaux (Figure 1.11).^{163,29}

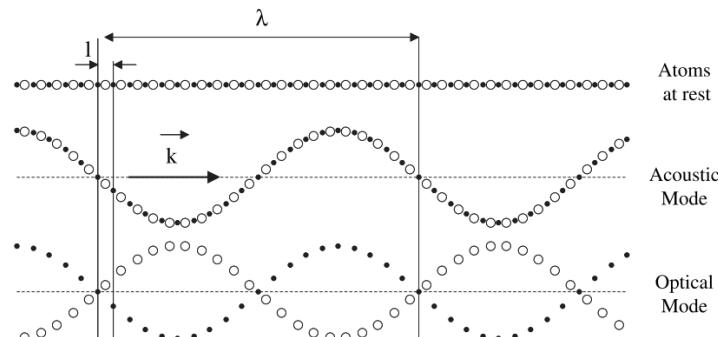


Figure 1.11 Représentation des phonons transversaux ($k = 2\pi/\lambda$) dans un solide 1D avec un paramètre de maille unitaire.¹⁶³

Les modes de vibration forment dans les différentes directions de la zone de Brillouin des branches de dispersion qui respectent la nature (acoustique ou optique) ainsi que la polarisation (transversal ou longitudinal) des modes. Ces courbes sont les solutions de l'équation de Newton appliquée aux vibrations d'un cristal qui donne la fréquence de vibration (ou le nombre d'onde) du phonon en fonction de la direction du vecteur d'onde k (avec $k = 2\pi/a$, en nm⁻¹, a étant le paramètre de maille pour l'exemple simplifié d'une chaîne linéaire monoatomique). Pour une chaîne biatomique, on obtient deux branches de dispersion, la courbe qui part de l'origine correspond aux modes acoustiques, et celle qui ne part pas de zéro, vers les plus hautes énergies définit les modes optiques (Figure. 1.12a). Dans la figure 1.12b il est montré l'exemple du repliement de la zone de Brillouin pour des polytypes de SiC du fait du doublement, quadruplement, etc., de la maille selon la direction d'empilement des bi-couches de SiC.¹⁶⁴ C'est un des rares cas où la seule diffusion raman peut explorer les différentes régions de la ZB, seule la diffusion inélastique de neutron et les modélisations pouvant le faire systématiquement.

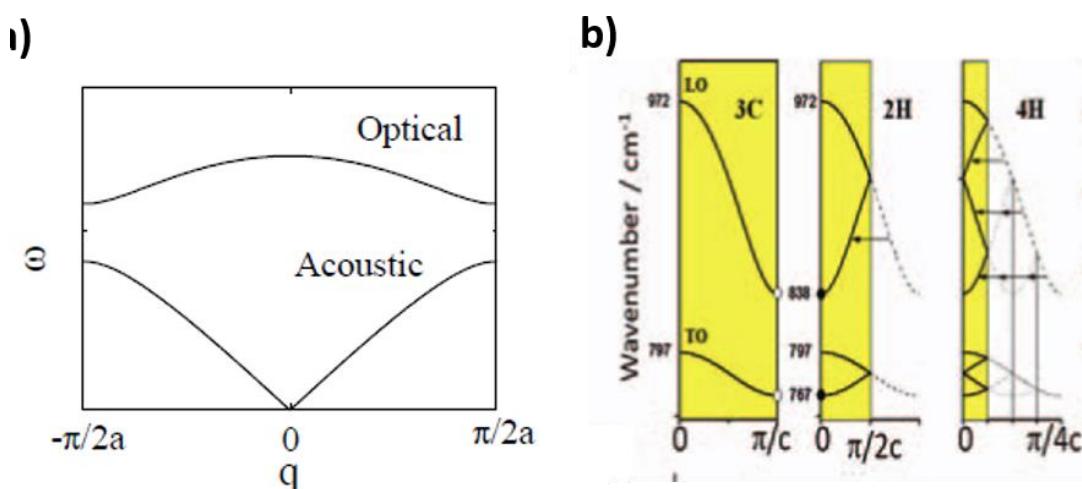


Figure 12. a) Représentation du centre de la zone de Brillouin d'un solide monoatomique 1D **b)** Représentation de la zone de Brillouin 1D pour deux polytypes de SiC du fait de la multiplication par 2 ou 4 de la maille élargissant son axe z et donc de l'inverse dans l'espace réciproque.¹⁶⁴

Nous verrons dans la suite comment la spectroscopie vibrationnelle, et notamment la spectroscopie Raman peuvent sonder exceptionnellement la zone de Brillouin et ses modes de vibrations pour le cas particulier des nanoparticules.

1.6.2 L'effet Raman.

La spectroscopie Raman est un outil très puissant pour étudier la structure vibrationnelle de la matière. Lorsque la matière est irradiée par une onde lumineuse, une partie de l'énergie est absorbée, réfléchie ou transmise par le matériau. Une portion faible est diffusée élastiquement et une fraction encore plus faible est diffusée inélastiquement (environ 1 photon sur 10^6), nous parlons dans ces derniers cas, respectivement, de diffusion Rayleigh et Raman. Ces phénomènes ont été prédis par A. Smekal (Russie) et L. Brillouin (France) en 1923.^{165,166}

Cependant, la spectroscopie Raman n'a connu un essor qu'avec l'introduction des lasers dans les années 70, sources monochromatiques puissantes et cohérentes. La diffusion Raman correspond à un échange d'énergie entre l'onde lumineuse (le laser) et la matière ; cet échange correspond soit à une perte d'énergie du matériau (diffusion Raman anti-Stokes), soit par un gain d'énergie (diffusion-Raman Stokes). L'ordre de grandeur de l'énergie échangée, correspond à l'énergie séparant deux niveaux vibrationnels de la matière (Figure 1.13).

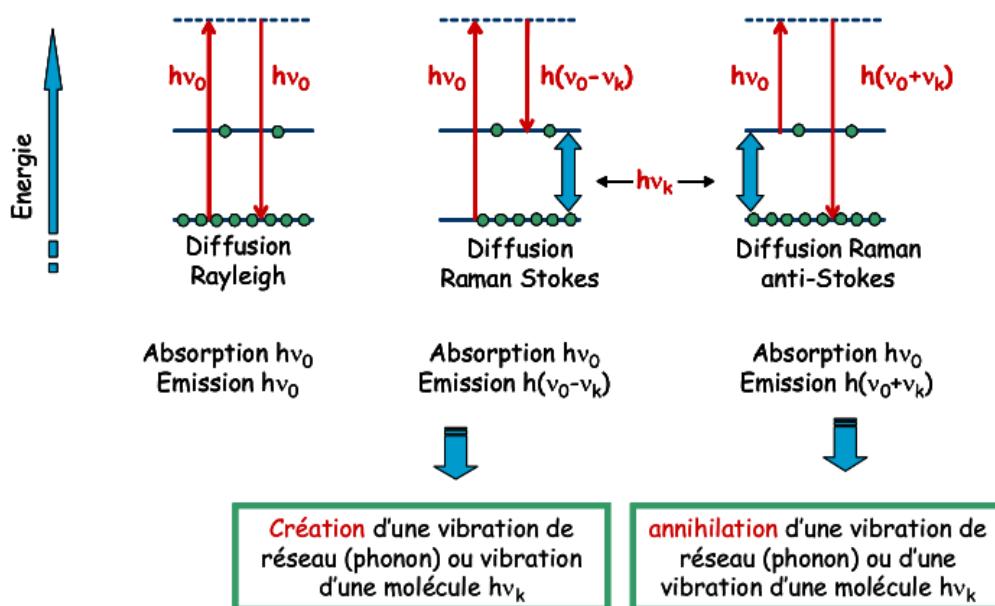


Figure 1.13. Description classique de l'effet Raman.

La diffusion Raman est explicable en considérant la densité électronique qui se trouve entre deux atomes lorsqu'ils forment une liaison chimique.¹⁶⁷ Si nous considérons une radiation électromagnétique monochromatique (par exemple un laser de fréquences ν_{las}) interagissant avec une molécule, ou un cristal, le moment dipolaire induit sera décrit par un développement en série de la polarisation (équation 2) :

$$P = \bar{\alpha} \cdot \mathbf{E} + \bar{\beta} \cdot \mathbf{EE} + \bar{\gamma} \cdot \mathbf{EEE} + \dots \quad \text{Eq.2}$$

L'Equation 2 introduit les tenseurs de polarisabilité ($\bar{\alpha}$), d'hyper-polarisabilité ($\bar{\beta}$) et de seconde hyper-polarisabilité ($\bar{\gamma}$). Dans cette approche simplifiée nous négligerons les hyper-polarisabilités, car elles sont impliquées dans des mécanismes à photons multiples observables que sous une très forte puissance d'illumination et donc ne peuvent être appliquée qu'à des objets particulier, parfaitement transparent pour les longueurs d'ondes considérées. De tels mécanisme sont très rares, 10^{15} fois plus rares que le Raman.

La polarisabilité $\bar{\alpha}$ est en tenseur de rang deux qu'on peut écrire sous forme de matrice carrée à 9 composants, et qui représente la facilité de déformation du nuage électronique sous l'influence d'un champ électrique. Elle joue un rôle prépondérant en Raman, c'est une fonction de réponse au stimulus exercé par le champ de l'onde lumineuse, \mathbf{E} , (Eq.3).

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi \nu_{\text{las}} t) \quad \text{Eq 3}$$

Donc nous pouvons écrire le moment dipolaire induit de l'Eq.3, comme (Eq.4) :

$$P = \bar{\alpha} E_0 \cos(2\pi \nu_{\text{las}} t) \quad \text{Eq 4}$$

Les éléments du tenseur $\bar{\alpha}$ dépendent par les coordonnées normale de vibration, Q , dans l'approximation où tous les degrés de liberté de la molécule sont exclus sauf ceux vibrationnels (Eq.5) :

$$Q = Q_0 \cos(\nu_{\text{vib}} t) \quad \text{Eq 5}$$

La polarisabilité aura donc une valeur qui sera la somme de sa valeur à sa position d'équilibre plus celles qui dépendent des coordonnées normales (Équation 6):

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} x Q \quad i,j = x, y \text{ or } z \quad \text{Eq 6}$$

Il est connu qu'un moment électrique qui oscille à une fréquence donnée est lui-même un émetteur de radiation électromagnétique ;

Pour connaître la valeur des fréquences émises on combine les équations 3 et 6

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j = \sum_j \left[\alpha_{ij}^0 E_{0j} \cos(2\pi \nu_{\text{las}} t) + \frac{E_0 * Q_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} [\cos(2\pi (\nu_{\text{las}} - \nu_{\text{vib}}) t) + \cos(2\pi (\nu_{\text{las}} + \nu_{\text{vib}}) t)] \right] \quad \text{Eq 7}$$

L'équation 7 est fondamentale dans l'approche classique : elle met en évidence les trois domaines dans lesquels se répartit l'énergie diffusée. La première partie de l'équation décrit la lumière diffusée élastiquement, (\mathbf{v}_{las}), c'est la *diffusion Rayleigh* élastique (idem au laser). Les deux autres parties, décrivent la diffusion inélastiques Stokes ($\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\text{las}} + \mathbf{v}_{\text{vib}}$) où le système gagne de l'énergie (on part d'un niveau inférieur peuplé), et la diffusion inélastiques anti-Stokes ($\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\text{las}} - \mathbf{v}_{\text{vib}}$) où le système perd de l'énergie (Figure 1.13, on part d'un niveau supérieur peu ou peuplé). Enfin, l'Eq 7 nous indique aussi la règle de sélection en Raman : pour qu'un mode vibrationnel puisse être actif en Raman, il doit provoquer une variation de la polarisabilité pendant

l'oscillation, c'est-à-dire qu'au moins un des termes du tenseur α doit être non nul. "Physiquement", cela veut dire que pendant la vibration, la forme du nuage électronique doit changer.¹⁶⁸ L'énergie d'un laser (UV à NIR) est des ordres de grandeur plus élevée que l'énergie vibrationnelle. L'interaction ' primaire' se fait donc avec les niveaux électroniques et non vibrationnels. Mais tant que la matière est transparente pour le laser on peut considérer cette interaction comme virtuelle.

1.6.3 Le spectre Raman

Un spectre Raman se présente comme un spectre vibrationnel qu'on peut diviser en trois parties (Figure 1.14) :

1. La raie centrale à 0 cm^{-1} est la lumière diffusée élastiquement, la raie Rayleigh. Sa largeur est principalement instrumentale, certains instruments permettant de mesurer son profil qui est fonction de la dynamique des espèces et des hétérogénéités (diélectriques, etc.).
2. A gauche de la Rayleigh il y a les raies associées à la perte d'énergie vibrationnelle, (bandes Stokes)
3. A droite de la Rayleigh, les raies associées aux gagnes d'énergie (bandes anti-Stokes).

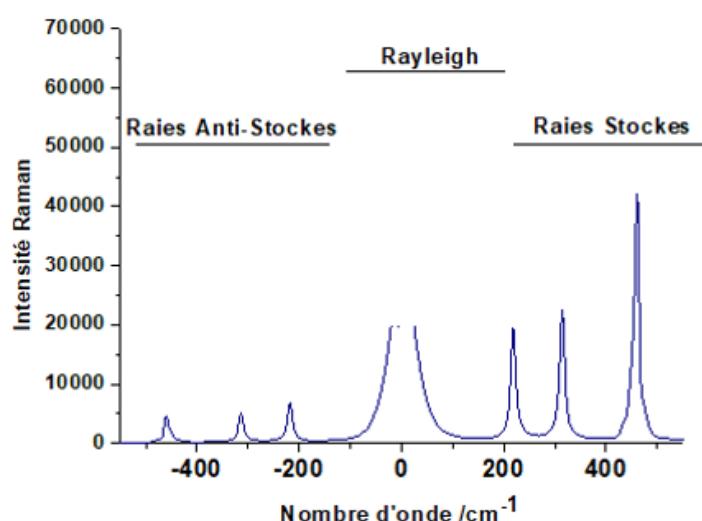


Figure 1.14. Exemple de spectre Raman du CCl₄montrant les bandes Stokes, Anti-Stockes et la raie Rayleigh

Le nombre d'onde Raman représentent la différence en énergie entre la raie Rayleigh et la fréquence observée. Dans le spectre Raman, d'une molécule ou d'un cristal sans désordre, les bandes ont une forme d'une Lorentzienne (Equation 8) :

$$I(\nu) = I_0 \int_{BZ} \frac{d^3 k}{[\nu - \nu(k)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad \text{Eq.8}$$

Dans l'équation 8, le terme $\nu(k)$ représente la branche de dispersion à laquelle appartient le mode de vibration et Γ_0 est la largeur à mi-hauteur de la bande associé $\Gamma/2$ au mode de la structure ordonnée de référence.

Notons que l'énergie d'un mode vibrationnel dépend aussi par la population des phonons dans le niveau vibrationnel que l'on considère, $n(\omega)$. A l'équilibre thermique et à une température donné, $n(\omega)$ est décrit par la distribution de Bose-Einstein (Equation 9) :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_b T}\right)-1} \quad \text{Eq. 9}$$

Dans les processus de diffusion qui impliquent un seul phonon s'applique la règle de conservation du moment angulaire du vecteur d'onde, c'est-à-dire que le moment du vecteur d'onde incident et celui du vecteur d'onde diffusé vers l'avant, doivent avoir les mêmes modules (Equation 10)

$$\sum_{i=1}^{i=n} \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_{\text{diffusé}} - \mathbf{k}_{\text{incident}} \sim 0 \quad \text{Eq.10}$$

Cette règle de sélection, impose des restrictions sur les modes vibrationnels observables en spectroscopie Raman. Avec cette technique – sauf cas particulier (exemple des polytypes de SiC) nous ne pouvons étudier que les modes au centre de la zone de Brillouin. De toutes manières, tous les phonons du centre de la zone de Brillouin ne sont pas observables, car il faut toujours que les vibrations associées provoquent une variation du tenseur de polarisabilité, et cette condition est strictement déterminée par la symétrie du cristal ; les modes normaux de vibrations qui sont actifs en spectroscopie Raman sont déductibles par la théorie des Groupes et le dénombrement des symétries des modes.

Comme nous avons dit, la polarisabilité est une grandeur tensorielle, en écrivant l'Eq 4 sous forme matricielle, on obtient l'équation 11 :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad \text{Eq.11}$$

L'intensité d'un signal Raman peut être écrite aussi comme (Equation 12):

$$I = \int \psi_0 \alpha_{ij} \psi_1 dV \quad \text{Eq 12}$$

où les $\psi_{0,1}$ représentent les fonctions d'onde de l'état vibrationnel du départ (0) et celui virtuel (1).

Chaque composante du tenseur de polarisabilité, α_{ij} , appartient à une espèce de symétrie déterminée par le groupe ponctuel auquel appartient l'unité vibrationnelle considérée.¹⁶⁸ C'est pour cette raison que la symétrie détermine les transitions que nous pouvons observer dans un spectre Raman.

Les informations que nous pouvons obtenir ne sont pas que liées à la symétrie du système, nous avons accès à des paramètres qui définissent la mécanique et la conductivité du système:

- caractéristiques mécaniques comme la masse atomique, la constante de liaison et les effets dus aux défauts.

- Les propriétés électriques sont aussi étudiées, par exemple nous pouvons extraire la conductivité à la fréquence considérée (THz) de l'intensité des bandes après une simple transformation mathématique.¹⁶⁹

Cette spectroscopie permet aussi d'évaluer la présence de défauts et le degré de cristallinité en étudiant la largeur des raies. Par exemple, le recuit d'un gel de composition $2\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à 1523 K montre une séquence de densification (passage d'un xerogel micro/mesoporeux transparent formé de nanoaggrégats assemblés à verre), puis une cristallisation en une phase monoclinique (nombreuses raies) et enfin dans une forme parfaitement cristalline mais à désordre d'orientation et de substitution : la mullite (Figure 1.15). Cet exemple montre bien que si les modes de vibration de composés amorphes sont larges, ce peut aussi être le cas de composés à haute cristallinité, la sonde Raman étant multi échelles.

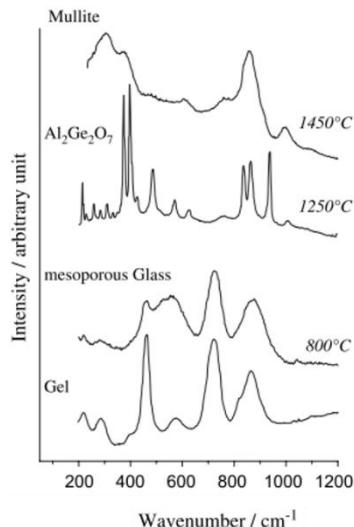


Figure 1.15. Evolution caractéristique de spectre Raman d'une composition de 'mullite au germanium' montrant une séquence xerogel-verre- phase monoclinique $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et mullite en différents état physiques.¹⁷⁰

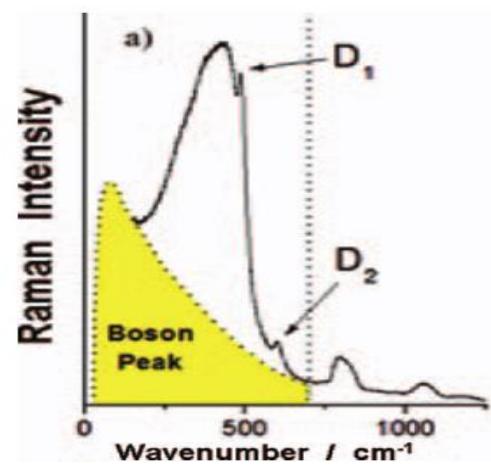


Figure 1.16. Spectre Raman d'un verre. D₁ et D₂ sont les pics associés aux vibrateurs isolés, en jaune le pic Boson¹⁷¹

La sonde Raman étant très locale est efficace pour étudier l'organisation de phases peu cristallisées, pour lesquelles la diffraction des RX est peu efficace car capable de sonder la cristallinité sur longue distance. La 'cristallinité' a ainsi été étudié aussi pour des systèmes que ne présentent pas un ordre à longue distance mais très local, comme les verres et les polymères. La structure des verres silicatés peut être analysée par d'autres méthodes locales comme la RMN mais la diffusion Raman est particulièrement efficace. Le tétraèdre SiO_4 (groupe de symétrie T_d) peut être utilisé comme unité vibrationnelle. Si dans les silicates cristallisés aux faibles nombres d'onde on observe les modes de translation T' et de libration R' sous forme de pics discrets,¹⁷¹ dans un amorphe qui donc n'est pas ordonné à longue distance on aura une distribution de ces modes qui formera une bande large et asymétrique appelée Pic Boson (car son intensité est décrite par la statistique de Bose-Einstein). La largeur du pic représente un excès de modes de vibrations par rapport à un solide cristallisé équivalent (Figure 1.16) du fait de la grande variété des configurations.¹⁷¹

1.6.4 La spectroscopie Raman de résonance

La diffusion est communément décrite en considérant les niveaux électroniques interagissant avec la lumière comme virtuels (Figure 1.13), seules les transitions finales entre niveaux

vibrationnels étant considérées. Cette convention est tout à fait pertinente pour la matière non-colorée. Si l'énergie apportée par le laser correspond à des états électroniques non-virtuels, en d'autre termes si la lumière du laser est absorbée fortement par interaction avec des niveaux électroniques (chromophores), on observe alors principalement les modes vibrationnels associés au chromophore, nous parlons dans ce cas de Spectroscopie Raman Résonante (SRR). L'allure d'un spectre Raman enregistré dans des conditions de résonance se reconnaît facilement en comparaison des cas non-résonnant », on observe un spectre Raman « plus simple », avec moins de raies mais dans ce cas, les harmoniques et combinaisons habituellement beaucoup trop faibles pour être aussi observées (plusieurs ordres de grandeur inférieurs) sont bien visibles et peuvent même avoir une intensité supérieure à celle des modes fondamentaux (comme a été documenté par des film de NPs de Si analysés avec un laser à 363 nm).¹⁷² Selon la longueur d'onde d'excitation de petits décalages en nombre d'onde sont observables. Les écarts par rapport à la multiplicité ($2\nu-\Delta$, $3\nu-\Delta'$) mesurent l'anharmonicité du potentiel de la liaison chimique. Les principales conséquences du phénomène de résonance, ne sont pas seulement les exaltations de signal qui proviennent du chromophore et la quasi disparition des autres modes, mais la diminution drastique de la longueur de pénétration de la lumière dans la matière à quelques (dizaines de) nm, ce qui fait de la spectroscopie Raman un outil d'analyse de surface des échantillons mais aussi une conversion importante des photons en chaleur, donc un fort échauffement si la conduction thermique et l'effet thermostat ne sont pas extrêmement efficaces.

La longueur de pénétration est strictement liée au coefficient linéaire d'absorption ($a(\lambda)$) selon (Equation 13) :

$$\delta = 1/(2a(\lambda)) \quad \text{Eq. 13}$$

Plus la matière adsorbe à la longueur d'onde excitatrice, plus le δ sera réduit, donc en changeant la couleur du laser, nous pouvons séparer la contribution du massif de celle de la surface.²⁹

1.6.5 La spectroscopie Raman des nanomatériaux

Parmi beaucoup de techniques aptes à caractériser les nanomatériaux, la spectroscopie Raman est susceptible de donner des informations concernant la cristallinité, la forme, la taille, les propriétés électriques et les propriétés optiques.²⁸ Cette richesse est due à la sensibilité de la propagation des phonons dans les nano-objets, en d'autres termes à la dimension des (petits) objets vibrants. Des effets de confinement apparaissent. Les effets dû à la réduction de la taille à l'échelle nanométrique impliquent aussi la non-validité des règles de sélection de la conservation du moment du vecteur d'onde en spectroscopie Raman, et la principale conséquence de ce phénomène est l'éventuelle élargissement des pics associés aux modes vibrationnels (l'espace des vibrations (ZB) et l'espace réel étant duals, la largeur d'une raie est fonction de la durée de vie du phonon dans l'espace temporel, donc de son extension spatiale dans l'espace objet).^{173,29} Les pertes de symétrie dues à la faible dimension rendent observables des modes qui n'appartient pas au centre de la zone de Brillouin : si l'on effectue à l'infini le repliement de la BZ schématisé fig 1.12b, on obtient une projection de la densité des états vibrationnels sur l'axe des énergies.

1.6.6 Les modèles de confinement des phonons dans les nanomatériaux

Une modélisation simple du confinement de phonons dans les nanoparticules a été proposée par Richter dans les années 80 pour le silicium nanocristallin et popularisé par Parayanthal et Pollack.¹⁷⁴ Il avait proposé un modèle intuitif pour décrire les effets liés au confinement des phonons dans la matière à l'échelle nanoscopique. Ce modèle décrit les phonons comme une multiplication des ondes planes dans un cristal parfait avec une distribution gaussienne décrivant la limitation spatiale des phonons dans la particule, nous parlons dans ce cas du modèle PCM (Phonon Confinement Model) (Figure 1.17a-b).^{175,176}

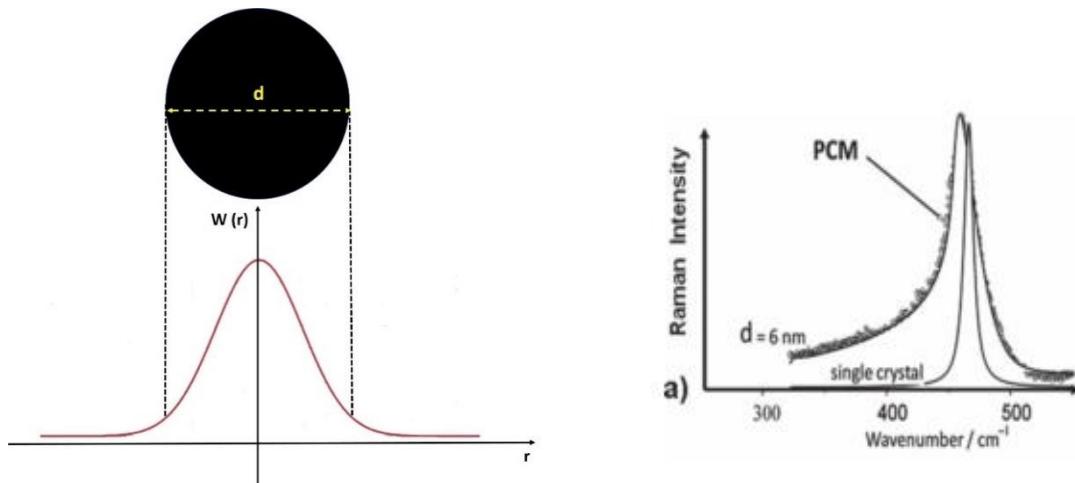


Figure 1.17. a) Confinement des phonons dans une nanoparticule de diamètre d . La fonction d'onde d'un phonon décroît du centre vers les bords de la NPs selon une gaussienne.¹⁷⁴

b) Comparaison entre les spectres Raman d'un monocristal et d'un film de nanoparticules de cérine. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales et la ligne continue le spectre calculé avec le modèle PCM¹⁷⁷

Les effets de confinement introduisent dans le spectre Raman des asymétries ou des déplacements des pics correspondant du fait de l'effet de projection sur l'axe des énergies. Pour les phonons dont les courbes de dispersion ont une pente quasi nulle les effets sont petits, en revanche, quand on a un phonon d'une branche dont la courbe a une pente importante comme un mode acoustique (la pente est la vitesse du son), nous avons des effets importants. L'effet a été bien étudié par Kosacki *et al.*, pour la cérine CeO_2 et la zircone ZrO_2 ,¹⁷⁷ le spectre de ces phases ordonnées ‘cubiques’ étant constitué d'un pic unique, d'asymétrie importante dû au confinement si la taille des grains est inférieure à quelque dizaine de nm, pour finalement disparaître dans le composant massif où le confinement des phonons n'existe plus (Figure 1.17b).

Pour les particules de dimensions inférieures à quelques nm le modèle PCM n'est plus adapté. Une alternative est le modèle des vibrations d'une sphère élastique (ESM, *Elastic Sphere Model*) étudié pour la première fois par Horace Lamb¹⁷⁸ il y a plus d'un siècle dans sa théorie des vibrations de la Terre, ceci pour expliquer les tremblements de Terre. Lamb analysait le spectre vibrationnel d'une sphère homogène, parfaitement isotrope et il trouvait que les fréquences de

vibration étaient proportionnelles à l'inverse du diamètre de la sphère. Le modèle suppose que l'objet est isotrope et que les modes actifs sont des modes dont la longueur d'onde associée est plus grande que la distance interatomique des atomes composants l'objet. Pour ces considérations, le modèle ESM est apte à décrire les modes fondamentaux de basse énergie, et donc les modes acoustiques.

Le passage d'un modèle PCM au modèle ESM dépend de facteurs comme la nature des atomes et la nature des liaisons chimiques composant le nanomatériaux (Figure 1.18). De façon simple pour des systèmes covalents, le cross-over s'observe pour des plus petites tailles que pour les composés ioniques (les interactions Coulombiennes s'exercent à plus longue distance que celles covalentes comme le montre les potentiels respectifs de Coulomb ($1/r^6$) et de Lennard-Jones ($1/r^{12}$).¹⁷⁹.

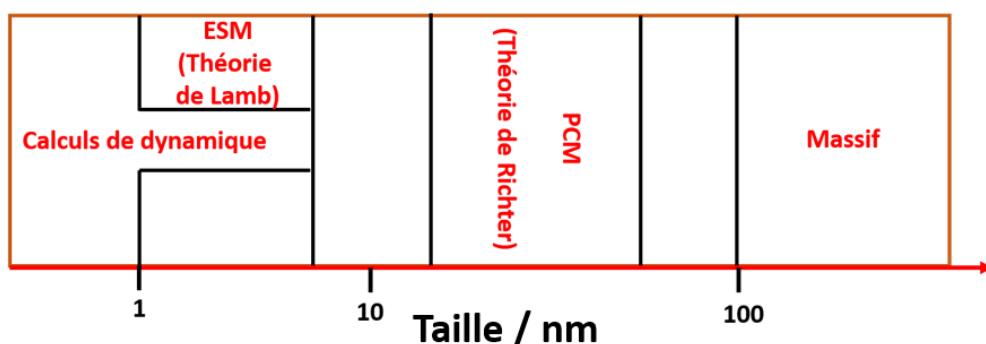


Figure 1.18. Schéma du domaine d'applicabilité des différents modèles décrivant le comportement Raman de nanoparticules d'après ref 29, les parties en pointillés indiquent les zones de superposition des modèles.
ESM : elastic sphere mode PCM : phonon confinement model pour les modes optiques.

Pour les objets dont la taille est encore plus petite, des calculs de dynamique moléculaire ou ab initio (DFT, etc.) peuvent rendre compte des modes vibrationnels qui ne seront pas considérés dans cette thèse.¹⁷⁹

Concernant le modèle de Lamb, en résolvant les équations de Navier qui décrivent la dynamique d'un corps dans un milieu continu, deux familles de modes sont prévues : les modes de torsion (de nature transverse, ils ne sont pas actifs en spectroscopie Raman car ils ne provoquent pas de variation du tenseur de polarisabilité) et les modes sphéroïdaux. Parmi ces derniers, Duval a montré qu'ils existent un mode sphérique ($l=0$) et un mode quadripolaire ($l=2$) actifs en spectroscopie Raman (Figure 1.19).^{180,165}

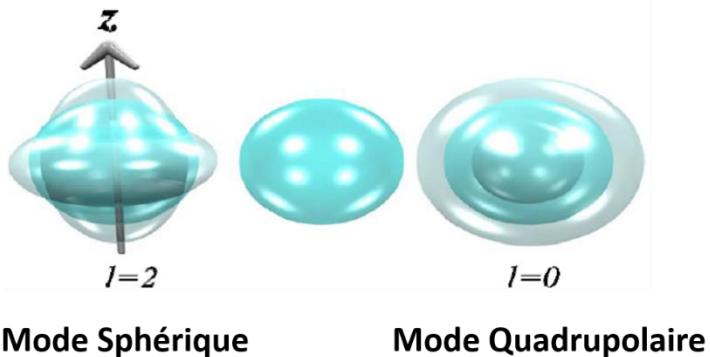


Figure 1.19. Représentation des modes sphériques et quadrupolaire d'une sphère isotrope

Lamb, de plus, avait mis en évidence la relation entre les fréquences des modes acoustiques et la taille des objets vibrateurs (Équation 14) :

$$\nu = S v_{t,l} / \langle d \rangle \quad \text{Eq. 14}$$

Dans cette équation il est mis en évidence la corrélation entre la fréquence du phonon et l'inverse de la taille de l'objet dans lequel se propage (S c'est une constante adimensionnelle qui dépend de la vitesse du son dans le matériau, $v_{t,l}$ sont les vitesses du son, et d est le diamètre moyen des objets). Cette équation est intéressante pour déduire la taille moyenne des objets en l'absence d'autres outils très locaux et demandant une préparation des objets comme la microscopie électronique à transmission. La position du pic associé au mode quadrupolaire n'est pas le seul paramètre que nous nous intéressons. La forme, en effet, peut nous renseigner sur la cristallinité des NPs. Portales *et al.*^{27,181} ont montré ces effets en fonction de la cristallinité des NPs d'or en mettant en évidence un redoublement du pic quadrupolaire selon le niveau de cristallinité des NPs d'or analysées. Cette partie sera discutée dans le *chapitre V*. La diffusion Raman étant une diffusion, *a priori* aucune préparation n'est nécessaire. L'évacuation de la chaleur produite par absorption doit cependant être efficace.

La diffusion Raman est employée pour l'analyse des nanomatériaux métalliques ou non, dispersés en matrices^{26,182–184} ou non.^{43,185–189} Les NPs métalliques les plus étudiées sont celles des métaux comme l'or, le cuivre et l'argent conduisant à un signal très intense. Ces métaux, ont la caractéristique d'avoir, une forte absorption électronique dans le visible, le Plasmon de Surface (SPR).^{190–193} Cette absorption intense est dû au phénomène, de l'interaction entre le nuage d'électrons à la surface de la nanoparticule et le champ électromagnétique de la lumière incidente.^{138,194–200} La stabilité chimique de ces métaux ainsi que l'utilisation des sources laser dont la longueur d'onde est proche à celle du plasmon de surface permet d'être en conditions de résonance, facilitant ainsi les mesures. Avec le développement des spectromètres monoétagé équipés de filtres Notch capables de rejeter efficacement la raie Rayleigh il a été récemment montré au laboratoire que d'autres nanoparticules non-plasmoniques pouvaient être analysées.³⁰

1.6.7 Le cas des NPs de Cobalt et de ses oxydes.

Le matériau étudié ici, le cobalt, ne présente pas de plasmon de surface dans la région du visible, (d'où l'absence de couleur – il est gris – du cobalt par rapport à l'or, le cuivre et l'argent). En

conséquence ses modes acoustiques ont été peu étudiés en comparaison aux métaux cités ci-dessus. Les études ont concerné soit des NPs métalliques isolées¹⁹⁵⁻¹⁹⁹ d'Ag ou d'Au, soit leurs supracristaux.^{138,200} En considérant la théorie de Mie, le plasmon de surface du cobalt doit être présent dans la région de l'UV. De toutes manières, à cause des transitions électroniques des orbitales d, la théorie de Mie est insuffisante pour évaluer précisément la position du plasmon de surface de métaux de transitions.²⁰¹ Il est communément admis que le couplage entre le SPR et les modes internes de la NP est requis pour promouvoir la diffusion Raman pour les NPs d'or et d'argent, donc implicitement ça veut dire que nous ne devrions pas observer les modes de Lamb avec une excitation laser éloignée de la fréquence du SPR. En effet, Gangopadhyay³¹ reportait un spectre Raman où il montrait le mode sphérique pour des NPs de Co dans une matrice de silice. Les analyses faites avec des longueurs d'onde excitatrices différentes, montraient que le mode sphérique était mis en évidence seulement quand la longueur d'onde excitatrice de 351 nm était employée. Ce résultat confirmait l'importance du plasmon pour mettre en évidence les modes aux bas nombre d'onde de matériaux sans plasmon de surface proche de l'excitation laser.³¹ Les nouveaux dispositifs à Haute Résolution (Ultra-low-frequency-filter) et Haute sensibilité, pour bien rejeter la raie Rayleigh et bien collecter la lumière diffusée laisse envisager l'étude de systèmes peu intenses. Dans la figure 1.20, sont comparés les spectres Uv-Vis de dispersion en

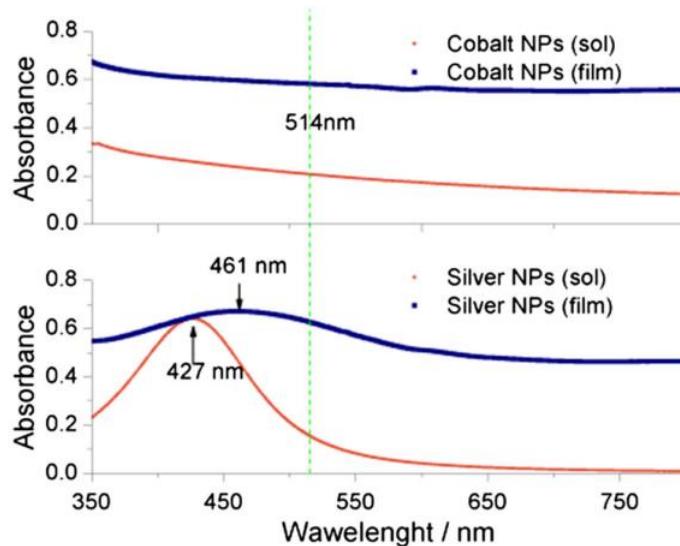


Figure 1.20. Spectres UV-Visible d'absorption de NPs de Co (7.4 nm) et d'argent (5.3 nm) soit déposées en forme de supracristaux ou dispersés dans de l'hexane.³⁰

phase liquide et de supracristaux de NPs de Co et d'Ag déposés sur un substrat transparent.³⁰ Nous pouvons observer clairement la présence du pic SPR pour le dépôt d'argent solide et la dispersion correspondante en phase liquide (dispersion colloïdale) ; en revanche, dans le cas du Co, le spectre présente une allure monotone sans pic plasmon. La figure 1.21 présente le spectre Raman aux bas nombres d'onde d'un supracrystal de Co, composé par des NPs de 7.7 nm autoassemblées 3D.⁹

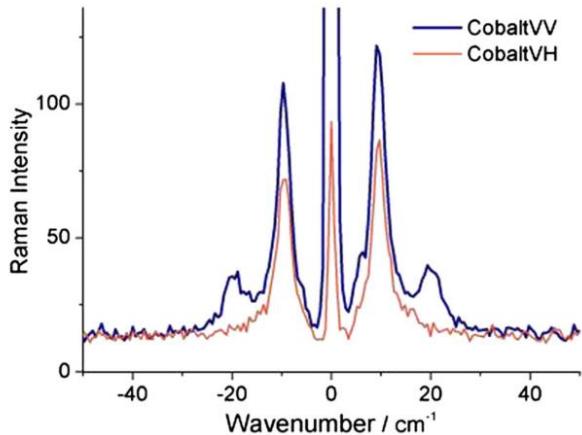


Figure 1.21. Spectres Raman polarisés d'un supracristal de NPs de Co de 7.4 nm déposé sur un substrat de Silicium.³⁰

Les modes observés, ont été préalablement calculés à partir des vitesses du son, et les mesures montrent un excellent accord avec les valeurs expérimentales. Le spectre montre un pic à 10.2 cm^{-1} et un autre à 19.9 cm^{-1} et pour les attribuer des mesures en polarisation ont été faites. Comme on peut constater, en polarisation VH, le mode à 19.9 cm^{-1} est supprimé, montrant sa nature symétrique, caractéristique d'une vibration sphéroïdale, par contre le mode aux plus bas nombres d'onde, non polarisé, correspond au mode de Lamb quadrupolaire. Il est évident aussi que la variation d'intensité est fonction de la variation de la polarisabilité pendant la vibration : le mode quadrupolaire implique une variation de α plus prononcée que le mode sphérique (Eq. 6) et donc une activité Raman plus importante.

Cette richesse que nous avons au laboratoire a été utilisée pour étudier des NPs de Co de taille contrôlée avec une méthode innovante et facile développé dans cette thèse (*Chap II et V*).

Dans le cadre des nanoparticules de Co nous en avons aussi étudié le processus d'oxydation contrôlé qui mène à la formation de NPs Co (cœur) @ CoO (coquille). La littérature à mis en évidence un manque d'information concernant ces systèmes pour des raisons que désormais sont claires. Les analyses aux basses fréquences ont concernés toujours des systèmes cœur@coquille composés au moins par un métal noble,^{202,197} mais dans cette thèse on s'est demandé qu'en est-il des nanoparticules Co@CoO ? Y-a-t-ils des conséquences à cause de l'interface entre le métal pur et son oxyde ? Y-a-t-ils des conséquences sur les modes vibrationnels aux basses fréquences ? Qu'en-est-il de la signature vibrationnelle de la coquille d'oxyde ?

Le Raman des oxydes de Co pures a été étudié dans la littérature à l'échelle nanoscopique. La chimie d'oxydation du Co, nous amène à l'observation de deux oxydes principaux : le CoO (oxyde de Co II) et le Co₃O₄ (oxyde de Co mixte II et III) (Tableau 1.3).

L'oxyde de Co II, est caractérisé par une maille cubique (group d'espace Fm3m, donner les paramètres dans un Tableau) dans lequel les ions de Co II sont entourés par six atomes d'oxygènes constituant une coordinence octaédrique de symétrie O_h (Figure 1.22).

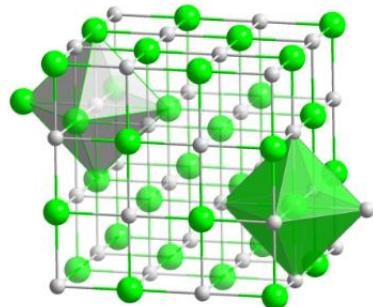


Figure 1.22. Réticule cristalline du CoO

Oxyde	Groupe de symétrie	Maille	Paramétré de maille (nm)
CoO	Fm3m	Cubique	0.425
Co₃O₄-spinelle	Fd3m	Cubique	0.808

Tableau 1.3 Paramètres structuraux des mailles de CoO et Co₃O₄

L'oxyde de cobalt mixte, type spinelle, cristallise aussi dans une maille cubique, mais nous y pouvons trouver deux sites différents, pour les ions Co II et III (Figure 1.23) :

- Tétraédriques, pour les atomes de Co(II) avec une symétrie T_d
- Octaédriques pour les atomes de Co(III) avec une symétrie O_h

Les différentes symétries apportent des conséquences dramatiques dans l'allure des spectres Raman des différentes phases des oxydes de Cobalt.

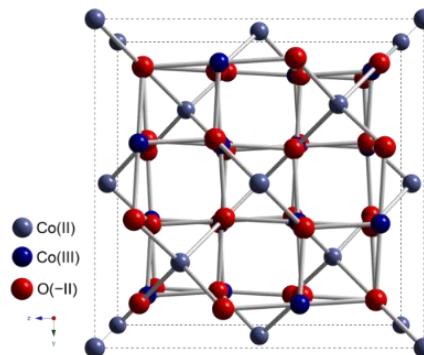


Figure 1.23. Réticule cristalline du Co₃O₄

Malgré les restrictions imposées par la symétrie, nous sommes en mesure d'observer le spectre du premier ordre grâce à la présence des défauts, de lacune qui détruisent localement la symétrie. Par ailleurs ces types de défauts sont très courants à l'échelle nanométrique.

Le géométrie cristalline du CoO et donc sa symétrie, prévoit l'observation de 3 modes vibrationnels^{203,204,205} : A_{1g}, E_g et T_{2g} déduits par la théorie de groupe.¹⁶⁸

Parmi mes articles qui exploitent le Raman du CoO^{206–209}, très récemment Rivas-Murias *et al.*²¹⁰ ont étudié des NPs de la forme octaédrique avec différentes longueurs d'onde excitatrices. Le spectres Raman, enregistré avec des longueurs d'onde de 532, 633 et 785 nm donnaient les spectres de la figure 1.24 (Tableau 1.4).

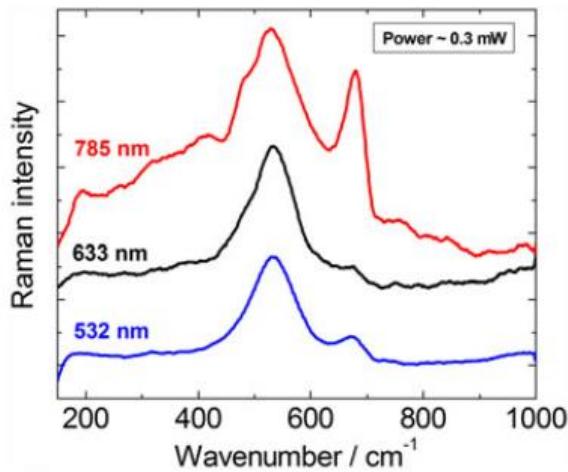


Figure 1.24. Spectres Raman de nanocristaux de CoO sous excitation 532, 633 et 785 nm.

Dans les spectres nous pouvons observer une bande large à 530 cm^{-1} et une raie à 680 cm^{-1} et un épaulement vers 480 cm^{-1} . Parmi les spectres documentés dans la littérature, il y en a certains qui montrent que la bande large à 515 cm^{-1} , c'est le cas, par exemple de Chien.²⁰⁸ Évidemment le nombre de bandes observé, dépend sûrement par la cristallinité du matériau analysé. Simard, en étudiant des films générés électrochimiquement, il avait trouvé une bande à 484 cm^{-1} et une autre à 693 cm^{-1} (Figure 1.25), et en combinant les données Raman avec la diffractions des

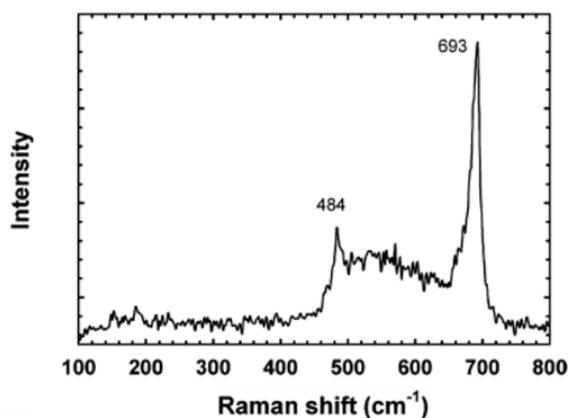


Figure 1.25. Spectre Raman d'un film amorphe de CoO généré par voie électrochimique (514 nm).²¹¹

rayons X, il avait conclu que le matériau généré c'était amorphe.²¹¹ Une autre phase a été documenté, avec une symétrie hexagonale : la phase wurtzite. Le spectre Raman associé à cette phase, reporté par Ravindra²⁰⁶, montre la présence de six modes, listées dans le Tableau 1.4. Si on considère la structure spinelle, comme nous avons dit, est caractérisée par une symétrie différents qui fait que les modes observables en Raman soient 5 : A_{1g} , 3 modes F_{2g} et E_g .

Vergilov²¹² et al. ont montré en 1982 le spectre du Co_3O_4 obtenu d'un échantillon cristallisé, dans la figure 1.26 nous pouvons observer le spectre avec les fréquences mises en évidence.

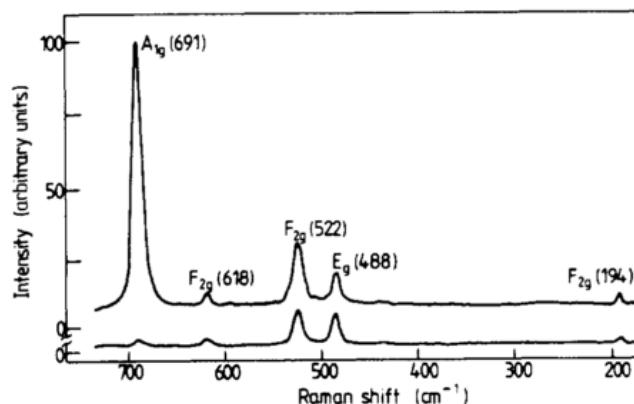


Figure 1.26. Spectre Raman (514 nm) VH et VV du Co_3O_4 ²¹²

Depuis, plusieurs travaux ont mis en évidence cette structure vibrationnelle qui est gardée aussi à l'échelle nanométrique. Escudero,²¹³ a montré le spectre Raman de nanoctaèdres de Co_3O_4 , Rivas-Murias²¹⁰ a aussi étudié les mêmes nanoobjets en étudiant des nanomatériaux à base de CoO qui se transforment en Co_3O_4 sous les effets du laser. Dans leurs spectres, ils avaient finalement les mêmes signatures vibrationnelles des oxydes à l'état massif, on ne mettant pas vraiment en évidence l'influence de la taille nanoscopique sur les modes de vibration. Reste alors toujours ouverte la question de l'influence de la taille des nanoobjets sur la signature Raman, et sur cette base nous avons développé nos études qui sont présentés dans le chapitre V. Nous avons pu constater que la spectroscopie Raman nous permet d'étudier la signature vibrationnelle des objets à l'échelle nanoscopique. Nous avons vu aussi dans cet état de l'art l'importance de l'habillage pour stabiliser les NPs métalliques (*Voir paragraphe I*), et dans ce cas, la spectroscopie IR nous aide caractériser les molécules adsorbées à la surface des NPs. Dans le paragraphe suivant nous présentons l'état de l'art des travaux qu'ont été faits concernant les études de spectroscopie IR.

Auteur	Forme	Composé	λ_{EXC} nm	Puissance μW	ν_1 cm^{-1}	ν_2 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}	ν_4 cm^{-1}	ν_5 cm^{-1}	Ref	
Murias	NPs Octaédriques	CoO	532	300	--	530	680				
			633		--						
			785		480						
					194	479	515	617	686	210	
	Co_3O_4										
Simard	Film	CoO	514	4	484		693			211	
Vergilov	NPs	Co_3O_4		100	194	488	522	618	691	212	
					F_{2g}	E_g	F_{2g}	F_{2g}	A_{1g}		
Ravindra	NPs	CoO	514	100	447	479	516	565	663	687	206

Tableau 1.4. Fréquences Raman de NPs d'oxydes CoO et Co₃O₄

1.7 La spectroscopie Infrarouge et les NPs métalliques

1.7.1 Les ligands et leur caractérisation

Selon la méthode de synthèse utilisée pour la production des NPs métalliques, les NPs peuvent être entourées par une ou plusieurs molécules que nous appellerons « ligands ».

Les ligands peuvent avoir des fonctions différentes selon les applications souhaitées, mais en général, nous en distinguons deux typologies selon le niveau d'interaction qui s'établit entre eux et la surface métallique :

- Les ligands qui se lient à la surface de la nanoparticule avec une physisorption (une interaction faible entre les deux espèces : polymères ou des tensioactifs qui n'établissent pas des liaisons covalentes avec le métal).
- Les ligands que se lient à la NPs avec une chimisorption, c'est-à-dire une véritable liaison chimique entre les deux espèces : -S-M pour les s thiols, -P-M des phosphines (dans le cas de NPs d'or et d'argent) ou -C-O-M pour les acides carboxyliques comme dans le cas des nanoparticules de Co.

La stabilité conférée par les ligands chimisorbés sur une surface métallique est plus importante comparée aux ligands qui s'accrochent à la surface avec une interaction faible.^{13,34} Aussi les supracristaux de NPs ordonnées sont stabilisés par la présence d'un ligand 'fort'.^{139,214} La présence de la couche d'agent passivant est nécessaire pour préserver l'organisation permise par la régularité stérique. Par ailleurs, les ligands accrochés à la surface par chimiosorption autorisent des recuits sans perte notable d'organisation lorsque nous voulons induire un changement de la cristallinité des NPs.^{215,61} Au contraire les recuits de nanomatériaux faiblement passivés mènent à de la coalescence ou à de l'oxydation non contrôlée.⁵¹

Il est donc important d'étudier l'état de la surface des NPs, pour maîtriser et contrôler leurs propriétés. Plusieurs techniques permettant d'étudier la surface des nanomatériaux, par exemple, l'XPS (Spectroscopie photo-électronique X) est capable de sonder l'interface pour établir l'état de valence des atomes présents, mais elle ne donne peu d'informations concernant l'organisation des molécules autour de la surface métallique, ce qu'est important pour les auto-organisations de NPs. Les spectroscopies vibrationnelles sont susceptibles de donner des informations concernant les molécules en interaction avec une surface métallique.²¹⁶ Les informations ne sont pas limitées aux interactions avec le métal, elles concernent aussi le ligand lui-même et ses interactions avec les molécules adjacentes ou le solvant résiduel.^{217,208}

1.7.2 Les groupes fonctionnels des ligands : analyses IR de nanoparticules métalliques.

Plusieurs exemples concernent l'étude de l'habillage de NPs métalliques par spectroscopie IR. Récemment, Courty *et al.* ont caractérisé des NPs d'Ag²¹⁸ et de Cu²¹⁹. La synthèse des NPs d'argent par réduction d'un organométallique fonctionnalisé avec de la triphenylphosphine était conduite en présence d'octadecilamine. A la fin du processus, une réaction d'échange de ligand a été obtenue en introduisant dans l'habillage un acide carboxylique (acide oléïque) pour augmenter la stabilité des NPs. La stabilité apportée par l'acide oléïque, et en général par les

acides carboxyliques vers les nanomatériaux métalliques, est bien établie dans la littérature. Cette stabilité est apportée grâce aux liaisons covalentes qui s'établissent entre le carboxyle de l'acide et les atomes de surface des nanoparticules.²¹⁹

La réaction d'échange a été suivie par spectroscopie infrarouge. Courty et al. ont mis en évidence les effets de la coordination de l'acide oléïque sur la surface des NPs. Le pic associé à la présence d'un groupe COOH vers 1712 cm^{-1} disparait et deux pics à 1538 (vs) et $1395\text{ cm}^{-1}\text{ (vas)}$ confirment la transformation en carboxylate. Les liaisons covalentes avec les nanoparticules métalliques et le COO^- peuvent avoir des géométries différentes. Les différences entre les fréquences de stretching ν_s et ν_{as} indiquent si il y a une géométrie monodentate ($\Delta = 200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) ou bidentate ($\Delta = 140\text{-}190\text{ cm}^{-1}$).^{220,52,221}

Plusieurs travaux ont montré que les meilleurs candidats pour la passivation du cobalt étaient les acides carboxyliques L'utilisation d'autres réactifs affaiblit la stabilité favorisant la coalescence.¹³ Par contre, lorsque nous avons un agent passivant comme l'acide oléïque ou l'acide laurique, la stabilité des nanoparticules augmente, tant que les NPs permettent l'auto-organisations sur longue distance.¹³⁹

Ainsi Tang⁵² a montré que des NPs habillées par de l'acide oléïque et de la triphenylphosphine étaient en mesure de s'organiser sur "longue distance" (préciser) dans un réseau bidimensionnel. Les études menées par spectroscopie IR montrent deux ligands en surface, les molécules d'agent étant organisées dans une structure compacte. Lorsque les NPs sont passivées par des molécules organiques suffisamment longues, des orientations préférentielles mènent à une organisation de surface et donc à une homogénéité dans le recouvrement. Cela peut être étudié en considérant les vibrations d'elongation de groupes CH.

Entre les spectres des composants purs et ceux des NPs habillées un décalage vers les basses fréquences des modes d'elongations des CH est observé. Par exemple le mode qui apparaissait à 2925 cm^{-1} pour l'acide oléïque pur (ν_{as}) se retrouve à 2923 cm^{-1} , idem pour celui à 2958 cm^{-1} (ν_s), qui se déplace à 2955 cm^{-1} . Ces décalages sont expliqués par la formation d'une (mono)couche auto-assemblée en surface Courty et al. aussi concluait la même chose pour des NPs d'Ag²²² passivées avec des thiols.

CHAPITRE II

Contrôle de taille et compréhension
des mécanismes de croissance de nanoparticules
de cobalt synthétisées par voie colloïdale

Introduction

Le contrôle des caractéristiques structurales des particules métalliques nanométriques est un enjeu important car leur taille, leur forme et leur structure cristalline (nanocristallinité) gouvernent de nombreuses propriétés physico-chimiques. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux NPs (NPs) sphériques de cobalt ferromagnétique.

Malgré l'intérêt suscité par les NPs de cobalt tant d'un point de vue fondamental (supermagnétisme) que pour leurs applications dans divers domaines incluant la biologie, la médecine et la nanoélectronique, ajuster leurs propriétés magnétiques en contrôlant précisément leur taille et leur nanocristallinité, reste, à ce jour, un défi. Comme le montre l'état de l'art, les nombreuses études menées par voie organométallique (réduction et décomposition thermiques), mettent en évidence que le contrôle de taille des NPs de cobalt résulte majoritairement d'un changement de la combinaison en agents stabilisants (ou ligands) utilisés. Si, d'un point de vue fondamental, on souhaite par exemple identifier clairement un effet structural, il est souhaitable que toute chose par ailleurs reste égale tel la chimie de surface dont l'impact sur les propriétés n'est pas négligeable. Ainsi, l'étude de l'effet de la taille et de la nanocristallinité sur les processus de diffusion de l'oxygène dans le cobalt métallique, à l'échelle nanométrique (cf. *Chapitre IV*), nécessite une chimie de surface contrôlée et inchangée. Une ambition de cette thèse a été de contrôler la taille et la nanocristallinité des NPs de cobalt sans modifier la chimie de surface.

Une autre ambition a été de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans la croissance de NPs métalliques. Optimiser la stabilité vis-à-vis des processus d'oxydation incontrôlés et de coalescence est un autre défi auquel sont confrontés tous ceux qui évoluent dans le domaine des NPs métalliques et en particulier magnétiques. Dans la littérature, le choix des agents de passivation, très souvent dicté par le protocole utilisé et la taille/forme des NPs souhaitées, se tourne souvent vers des amines,²²³ des phosphines et ses oxydes tel que le TOP/TOPO^{12,11} qui interagissent faiblement (liaison de coordination) avec le métal, ne le protégeant pas suffisamment de l'oxydation par exemple. Les agents de passivation les plus efficaces, autrement dit ceux qui interagissent fortement avec le métal (interaction covalente ou chimique) sont les acides aliphatiques à chaînes alkyle plus ou moins longues tel que les acides dodécanoïque et oléïque.²²¹

Ce premier chapitre est consacré à la compréhension du processus de synthèse par réduction en micelles inverses, visant à synthétiser des NPs de Co de taille contrôlée. Grâce au choix de la combinaison de l'agent passivant et du solvant, des NPs sphériques de cobalt métallique ayant des tailles comprises entre 3,9 à 9,1 nm sont préparées de façon reproductible. Le contrôle de taille est expliqué par la modification des interactions ligand-ligand, contrôlées par le solvant, suivant la modélisation de la solubilité par Hansen. Le mécanisme réactionnel, proposé pour la première fois à l'échelle atomique, pour expliquer la croissance des NPs de Co est, de façon remarquable, aussi celui qui permet d'expliquer l'organisation à 3D de NPs (supercristallinité). Grâce à l'utilisation de l'agent passivant (unique), l'acide dodécanoïque, ces NPs de Co sont stables vis-à-vis des processus d'oxydation et de coalescence.

2.1 Effet du solvant réactionnel sur la synthèse de NPs de cobalt métallique

La taille moyenne des NPs monodisperses de cobalt obtenues au laboratoire, en micelles inverses d'AOT, a très longtemps été limitée à environ 8 nm.⁹ Leur agent de passivation, l'acide dodécanoïque les préservent toutefois efficacement de l'oxydation et de la coalescence. Au cours de précédentes études menées au laboratoire, quelques tentatives visant à moduler leur taille en système micellaire, ont échoué. L'étude du rapport des concentrations précurseurs / réducteurs, du rapport des concentrations précurseurs / ligands de réaction ainsi que la température de réaction, sur la taille des NPs magnétiques n'avaient pas permis d'établir un protocole favorisant une gamme de tailles de NPs de faible polydispersité. De même, la méthode de germination, qui consiste à réduire des ions cobalt en présence de « germes » (NPs de petite taille) de cobalt métallique s'est révélée infructueuse pour changer la taille mais en revanche très efficace pour diminuer la polydispersité de taille. Dans toutes ces expériences et de façon inattendue, tout se passe comme si la croissance des particules était bloquée dès lors que la taille « critique » de 8 nm est atteinte.

Afin de contrer la limitation dans cette approche micellaire, nous nous sommes inspirés d'études théoriques et expérimentales qui ont été menées sur la solvatation de ligands et son impact sur la croissance de supercristaux.^{214,224} Jusqu'à présent, il était généralement accepté dans la littérature que l'attraction de van der Waals entre les cœurs de NPs déterminait le type de croissance de supercristaux composés de NPs. Or, les expériences menées au laboratoire montrent que des solvants comme le toluène peuvent déclencher une nucléation homogène en solution.²²⁵ Pour expliquer ces observations, des simulations de la croissance des supercristaux à l'aide de la dynamique Brownienne utilisant un modèle d'interaction du type Flory intégrant les effets du solvant, ont été menées. Les résultats montrent que le choix du solvant a une influence sur les interactions des ligands et explique la croissance des supercristaux.^{214,224} Mais, le solvant devrait aussi influencer la croissance des NPs. Pour voir un tel effet, il faut à la fois choisir des solvants alcanes et aromatiques qui induisent une répulsion ou une attraction, respectivement, entre les ligands comme l'AOT.

Mettant à profit cette réflexion, nous avons revisité la synthèse des NPs de Co en micelles inverses d'AOT, en utilisant différents solvants réactionnels répondant aux critères mentionnés précédemment.

La synthèse revisitée de NPs de cobalt basée sur le protocole existant, avec les adaptations établies dans cette thèse est la suivante. Les NPs de cobalt sont synthétisées, sous atmosphère d'azote et à température ambiante, par réduction des ions Co²⁺ ancrés à l'interface eau/huile des micelles inverses de cobalt(II) bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, Co(AOT)₂. Six solutions colloïdales contenant 5*10⁻² M en Co(AOT)₂ sont préparées en utilisant les solvants de réaction suivants : le xylène, C₈H₁₀ (S1), le cyclohexane, C₆H₁₂ (S2), le cumene, C₉H₁₂ (S3), le décane, C₁₀H₂₂ (S4), l'octane, C₈H₁₈ (S5) et l'isoctane, C₈H₁₈ (S6) (*Figure 2.1*).

Quel que soit le solvant utilisé, la teneur en eau, définie par le paramètre w, $w = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{AOT}]$, est égale à 2. Quelques minutes après le mélange des trois composants, eau, huile et tensioactifs, les solutions deviennent isotropes et des micelles inverses sont formées. L'étude des diagrammes de phases des systèmes ternaires eau / Cu(AOT)₂ / isoctane^{226,227} et eau / Co(AOT)₂ / isoctane

menée au laboratoire le montre clairement. Par ailleurs, des études menées par d'autres groupes attestent également de la formation de micelles en présence des autres solvants.^{228,229}

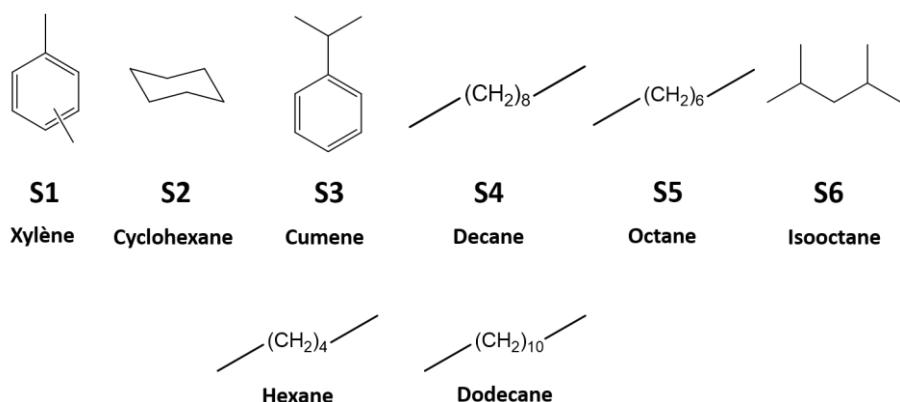


Figure 2.1. Solvants de réaction utilisés pour les synthèses de NPs de cobalt de taille contrôlées : S1 xylène, S2 cyclohexane, S3 cumène, S4 décane, S5 octane et S6 isooctane. Hexane et dodecane, utilisé pour le paramètre de solubilité de Hansen, de l'AOT et de l'acide dodécanoïque.

Le réducteur utilisé est le tétrahydruborate de sodium, NaBH_4 . Une solution aqueuse de NaBH_4 (1 M, 900 μl), est injectée dans la solution colloïdale de tel sorte que R , $R = [\text{NaBH}_4] / [\text{Co}(\text{AOT})_2]$ soit égale à 6. L'ajout de cet important volume d'eau entraîne la destruction instantanée des micelles.⁹ Après agitation, le changement très rapide de couleur de mauve à noire de la solution rend compte de la réduction des ions cobalt, suivie des étapes de nucléation et croissance des NPs de cobalt (*Etape 1*). Après la synthèse, les NPs de cobalt sont extraites du tensioactif AOT, qui les stabilise temporairement, par ajout d'acide dodécanoïque, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ (1 M, *Etape 2*). Afin d'éliminer l'acide dodécanoïque en excès ainsi que tous les produits résiduels de réaction, trois lavages à l'éthanol sont effectués (*Etape 3*). Les NPs de cobalt, passivées par l'acide dodécanoïque sont ensuite re-dispersées dans un bon solvant, capable de solubiliser efficacement le métal passivé, ici, l'hexane (*Figure 2.2*). Pour éviter toute ambiguïté dans la suite, les six solvants utilisés pour la synthèse sont définis comme *solvants de réaction*, tandis que ce second solvant, l'hexane, est défini comme *solvant de re-dispersion*. Les six solutions colloïdales obtenues dans l'hexane S1-S6 avec le xylène, le cyclohexane, le cumène, le décane, l'octane et l'isooctane sont ensuite centrifugées afin d'isoler le surnageant du précipité. Une septième solution colloïdale de NPs de cobalt, S7, est obtenue après avoir retiré le surnageant d'un échantillon S6 et après re-dispersion d'une partie du précipité contenant les NPs de cobalt dans le cyclohexane.

Pour mener l'étude par microscopie électronique à transmission (MET), une goutte de solution colloïdale de concentration en NPs égale à $5,5 \times 10^{-7}$ M est déposée sur une grille MET recouverte de graphite HOPG (*highly ordered pyrolytic graphite*) placée sur une feuille de papier. Ce type de grille présente la particularité d'offrir un support très plan à l'échelle atomique qui favorise la diffusion des NPs et donc leur organisation mésoscopique. Il est préparé au laboratoire de la façon suivante : un fragment de feutre HOPG est collé sur une grille de cuivre nu. L'HOPG est ensuite clivé jusqu'à obtenir une très fine épaisseur de film, permettant l'observation par MET.

L'étude MET montre que le diamètre moyen des NPs de cobalt synthétisées par réduction du précurseur $\text{Co}(\text{AOT})_2$ avec le NaBH_4 dépend de façon significative de la combinaison solvant

réactionnel / solvant de re-dispersion. Lorsque le solvant de re-dispersion des NPs passivées avec les chaînes en C₁₂, est l'hexane, les diamètres moyens des NPs de cobalt sont respectivement égaux à 3,9 , 4,6 , 4,7 , 7,0 , 7,6 et 7,7 nm pour le xylène, le cyclohexane, le cumène, le décane, l'octane et l'isoctane utilisés comme solvant réactionnel de l'AOT (*Tableau 2.1*). Dans tous les cas, la distribution de tailles est étroite (12%, *Tableau 2.1*) Les images MET (*Figures 2.3a-c*) et les histogrammes de tailles associés (*Figure 2.3e-g*) illustrent ce comportement pour les échantillons S1, S2 et S6.

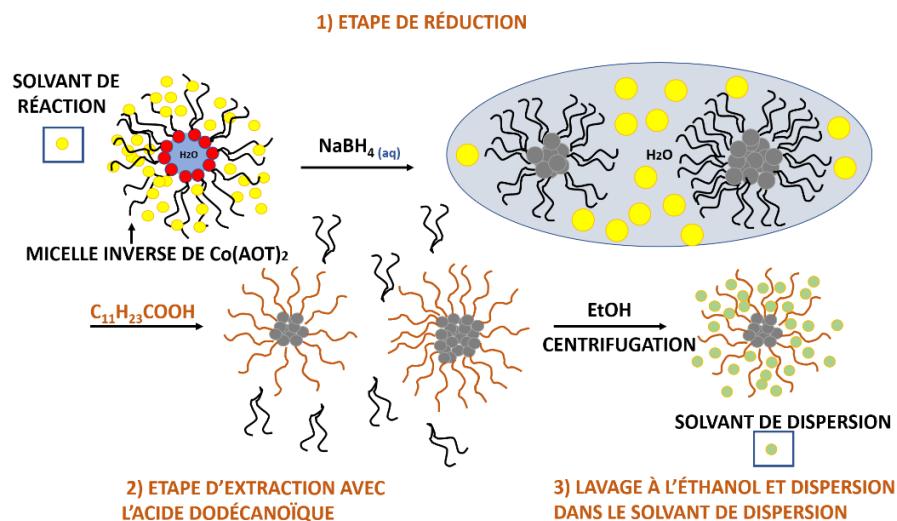


Figure 2.2 : Schéma de synthèse des NPs de cobalt.

Les fractions volumiques de cobalt définies comme le rapport cobalt dans la solution colloïdale / cobalt dans la solution initiale ont été estimées par spectroscopie UV-vis. Ils sont sensiblement similaires d'un solvant à l'autre (environ 11%). Par ailleurs, l'étude par MET du précipité coexistant avec la solution colloïdale, montre qu'il contient principalement des particules coalescées avec une fraction minoritaire de particules agrégées. Cette fraction peut être redispersée en utilisant un autre solvant que l'hexane. Cela est illustré par l'étude de l'échantillon S7.

Echantillon	Solvant de réaction / solvant de dispersion des NPs	D _{avg} (nm)	σ (%)
S1	Xylene / hexane	3,9	12
S2	Cyclohexane /hexane	4,6	11
S3	Cumene/hexane	4,7	11
S4	Decane/hexane	7,0	12
S5	Octane/hexane	7,6	11
S6	Isooctane/hexane	7,7	12
S7	Isooctane/cyclohexane	9,3	15

Tableau 2.1. Type d'échantillon, combinaison solvant de réaction/solvant de dispersion, diamètre moyen des NPs (D) et déviation standard relative (σ).

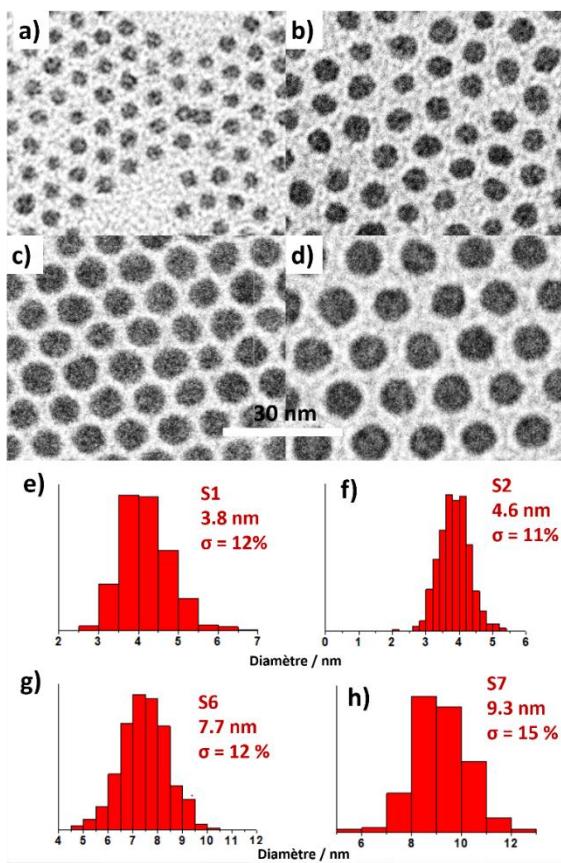


Figure 2.3. Images MET des échantillons S1 3,8 nm a) S2 4,6 nm b), S6 7,7 nm c), et S7 9,3 nm d) distributions de taille correspondantes des NPs de Co S1 e), S2 f), S6 g) et S7 h).

Ce dernier est obtenu (1) après avoir retiré le surnageant d'un échantillon type S6 (obtenu en utilisant l'isoctane et l'hexane respectivement comme solvant de réaction et solvant de re-dispersion des NPs) et (2) après avoir re-dispersé le précipité dans le cyclohexane. L'étude MET (*Figures 2.3d et 2.3h*) montre que cette « seconde re-dispersion » (dans le cyclohexane) est constituée de NPs d'environ 9,3 nm contre 7,7 nm lors de la « première re-dispersion » (dans l'hexane) (S6) (*Figure 2.3c et 2.3g*). Il apparaît que le cyclohexane permet d'extraire la population située en queue d'histogramme, non soluble dans l'hexane. La distribution de tailles augmente légèrement en passant de 12 à 15 %. La fraction volumique de S7, également obtenue par spectroscopie UV-vis, est de l'ordre de 4%. Cela montre clairement que la fraction relative aux plus grosses particules qui se dispersent dans le cyclohexane est très faible.

Dans le but d'estimer la reproductibilité des expériences que nous avons menées, nous avons reporté dans la *Figure 2.4* les histogrammes de tailles des NPs de cobalt issues de quatre synthèses menées dans les conditions de S1. La variation du diamètre moyen observée d'un échantillon à l'autre apparaît minime (quasiment de l'ordre de l'incertitude lors de la détermination de la taille par MET, qui est de l'ordre de 0.1 nm). Les distributions de tailles restent toujours inférieures à 12% (*Figure 2.4*). Ainsi, nous voyons que l'évolution de taille que nous venons de décrire en utilisant notre stratégie de synthèse est sans ambiguïté.

L'observation des populations sur les images MET montre que les NPs de cobalt ne sont pas parfaitement sphériques. Cela est d'autant plus visible que les particules sont grosses. Ces dernières apparaissent plus ou moins ovoïdes (Figure 2.3b) voire pentagonales (Figure 2.3d). Ces morphologies, pas tout à fait sphériques, sont confirmées par l'étude Raman (cf. *Chapitre V*).

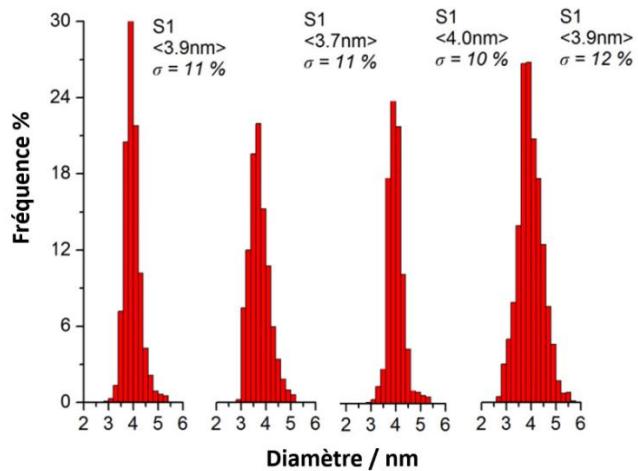


Figure 2.4 : Histogrammes de taille des échantillons type S1 de différentes synthèses

L'étude menée par haute résolution MET (MET-HR) montre que, quelle que soit leur taille, les NPs de cobalt sont composées de très petits domaines cristallisés (de taille inférieure au nanomètre) (Figure 2.5a). La structure de ces polycristaux très mal cristallisés est confirmée par diffraction électronique dont le cliché révèle deux anneaux diffus à $0,204 \pm 0,001$ et $0,120 \pm 0,001$ nm, correspondants aux réflexions (111) et (220) du cobalt cubique à faces centrées (fcf) (Figure 2.5b). Quelle que soit l'échantillon considéré, nous ne détectons pas de trace d'oxydation. La stabilité à l'air de ces NPs est due à la forte interaction covalente entre le métal et l'acide dodécanoïque (cf. *Chapitre V*).

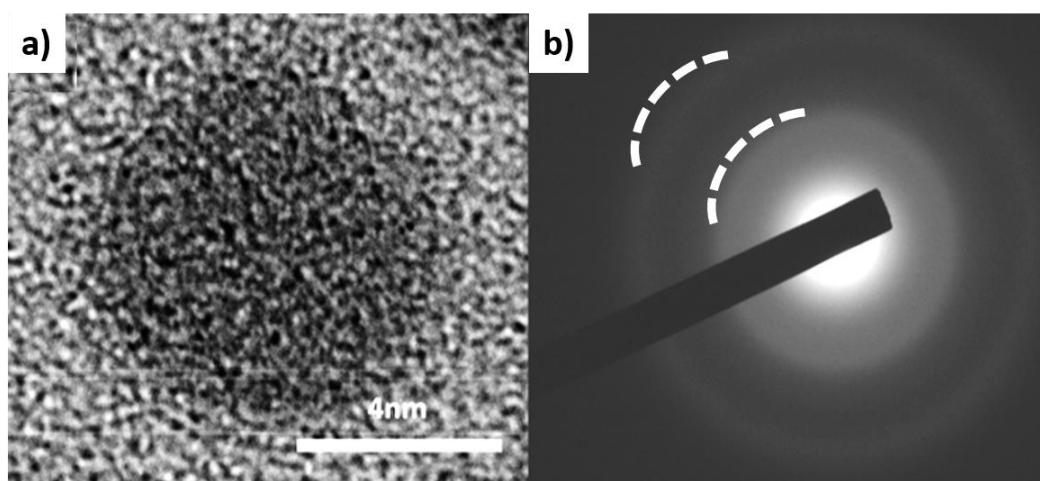


Figure 2.5: Image MET-HR en haute résolution d'une NP de Co de 5nm (a) et diffraction électronique d'un assemblage de NPs de 7.7 nm de diamètre (b).

2.2 Pourquoi ne peut-on considérer les micelles inverses comme nanoréacteurs dans notre nouvelle stratégie de synthèse ?

Il est maintenant clairement établi que la réduction chimique dans le cœur aqueux des micelles inverse d'AOT constitue une méthode efficace pour l'élaboration de NPs de taille contrôlée tout en assurant une distribution de taille étroite.^{230,231,232,233,234}

Les paramètres clés à considérer dans cette approche sont d'une part la taille des gouttelettes d'eau^{235,236} d'autre part la dynamique d'échange intermicellaire.^{9,237,238,239} Cependant, dans le cas présent, il est important de réaliser que les micelles inverses de Co(AOT)₂ ne jouent pas le rôle de nanoréacteurs. Comme décrit plus haut, l'étape de réduction se fait en injectant une solution aqueuse de NaBH₄, dont le volume est trop élevé pour assurer l'intégrité des micelles qui sont instantanément détruites. Par voie de conséquence, dans le cas présent, les mécanismes gouvernant les nucléation et croissance des NPs de cobalt ne sont pas ceux impliqués dans les micelles inverses. La divergence de comportement est très bien illustrée au travers de quelques observations faites au cours d'expériences parallèles. Nous avons observé que, toute chose restant égale par ailleurs, la taille des NPs de cobalt reste inchangée lors de la variation de la teneur en eau, w, du système micellaire initial. Par exemple, en utilisant l'isoctane comme solvant de réaction (de l'AOT), nous montrons ici que le diamètre moyen des NPs de cobalt est de l'ordre de 7,7 nm, à w = 2 contre 7,5 nm à w = 32.¹⁶ Or, à w = 2 et w = 32, les diamètres moyens des micelles sont respectivement égaux à 1,0 et 6,0 nm.^{226,227} Par ailleurs, pour une valeur de w fixée (w = 32), les synthèses menées à différentes concentrations en Co(AOT)₂ favorisent invariablement le même diamètre moyen de NPs, environ 7,5 nm.²⁴⁰ Considérant ces deux exemples de séries de synthèses, si les NPs s'étaient réellement formées en micelles, leur taille était supposée varier de façon significative avec la valeur de w et le processus de dynamique d'échange intermicellaire gouverné par la concentration en Co(AOT)₂, autrement dit la fraction volumique polaire.²³⁶ Ces résultats illustrent l'absence de micelles inverses lors de la formation des NPs de cobalt.

2.3 Rôle clé du solvant dans le contrôle de taille des NPs de cobalt

2.3.1 Première interprétation en termes d'interactions entre les ligands

La synthèse des NPs de cobalt a lieu dans un système ternaire (Co(AOT)₂ / eau / huile) dont le diagramme de phases est fortement perturbé suite à l'injection de l'important volume d'agent réducteur. Un tel système rend difficile l'identification des paramètres clés impliqués dans le contrôle de taille. Néanmoins, nous proposons un mécanisme de croissance en accord avec les connaissances que nous avons de notre système et les résultats obtenus : le contrôle de taille des NPs de cobalt est principalement expliqué en termes de compétition entre les interactions solvant / AOT, AOT / AOT et AOT / métal. Le changement de la nature du solvant impacte de façon significative la solvatation de l'AOT et par conséquent la taille finale des NPs. En effet, la croissance des NPs est gouvernée par l'adsorption de l'AOT à la surface du métal, induite par les forces d'attraction entre les atomes de cobalt et la tête polaire de l'AOT mais également par les interactions AOT / AOT.^{241,242} Ainsi, moduler la solvatation de l'AOT constitue un moyen efficace pour contrôler les interactions AOT / AOT et donc la taille finale des NPs métalliques.

Afin d'étayer ces affirmations, nous avons considéré la notion de paramètre de solubilité proposée par Hansen.²⁴³ Le paramètre d'interaction χ_{12} est calculé à partir des équations usuelles (Equation 1) :

$$\chi_{12} = V_s A_{1,2} / R T \quad \text{Eq.1}$$

avec $A_{1,2} = (\delta_D - \delta_{D1})^2 + 0.25(\delta_P - \delta_{P1})^2 + 0.25(\delta_H - \delta_{H1})^2$

δ_D , δ_P et δ_H sont les paramètres de solubilité d'Hansen pour respectivement les forces de dispersion de London, les interactions polaires et les liaisons hydrogène (Tableau 2.2).

Solvant	V_s (cm ³ mol ⁻¹)	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})
Hexane	131,6	14,9	0,0	0,0
Octane	163,5	15,5	0,0	0,0
Isooctane	166,1	14,3	0,0	0,0
Decane	195,9	15,7	0,0	0,0
Dodecane	228,6	16,0	0,0	0,0
Xylene	123,3	17,6	1,0	3,1
Cumene	123,1	17,8	0,6	1,4

Tableau 2.2. Volume du solvant, (V_s), paramètres de solubilité de Hansen liées aux : forces de dispersion de London (δ_D), interactions polaires (δ_P) liaisons hydrogène (δ_H) pour les différents solvants de réaction

Les index 1 et 2 sont relatifs au solvant et au ligand. V_s est le volume molaire du solvant. R et T sont la constante de gaz parfait et la température absolue (ici, 298,15 K). Les paramètres de solubilité et les volumes molaires proviennent principalement du Handbook CRC.²⁴³ Lors d'une simulation relative à la formation de NPs de Co dans le toluène,²⁴² il a été montré que la tête polaire de l'AOT interagit avec la surface de la NP tandis que la partie aliphatique est en contact avec le solvant. Il apparaît donc que le calcul de χ_{12} doit prendre en considération les paramètres de solubilité de la chaîne alkyle des queues. Relativement aux références²⁴⁴ et²²⁴, nous utilisons la chaîne alkyle la plus longue pour fixer le paramètre de solubilité. Ainsi, les valeurs pour l'hexane et le dodécane sont utilisées pour le paramètre de solubilité d'Hansen de l'AOT et de l'acide dodécanoïque. Il est à noter que lors du processus de croissance, la désorption du ligand de la surface de la NP peut avoir lieu, mais nous pouvons estimer que ces ligands désorbés ne jouent pas un rôle important pour une ultérieure croissance. Les paramètres χ_{12} calculés pour les différentes combinaisons solvant-ligand, sont compilés dans la Tableau 2.3 avec les diamètres expérimentaux des NPs.

A la figure 2.6, le diamètre des NPs est représenté en fonction du paramètre χ_{12} en utilisant une échelle logarithmique.

Une régression linéaire permet de définir d en fonction χ_{12} comme ceci (Equation 2) :

$$\log(d) = 0.944 - 0.211 \log(\chi_{12})$$

Eq. 2

où d est exprimé en nm. En nous basant sur nos résultats, cette formule permet de calculer le diamètre des NPs avec une erreur de l'ordre du nanomètre.

Solvant– ligand	χ_{12} (J mol ⁻¹)	Diamètre des NPs
Octane – AOT	0,02375	7,6
Isooctane – AOT	0,02412	7,7
Decane – AOT	0,05058	7,0
Cyclohexane – AOT	0,17272	4,6
Cumene – AOT	0,44645	4,7
Xylene – AOT	0,49455	3,9
Hexane – C12	0,06424	7,7
Cyclohexane – C12	0,03062	9,3

Tableau 2.3. Paramètres χ_{12} calculés et diamètres expérimentaux des NPs obtenues pour les couples solvant de réaction-tensioactif utilisées.

Il apparaît clairement que la taille des NPs diminue lorsque le paramètre χ_{12} augmente.

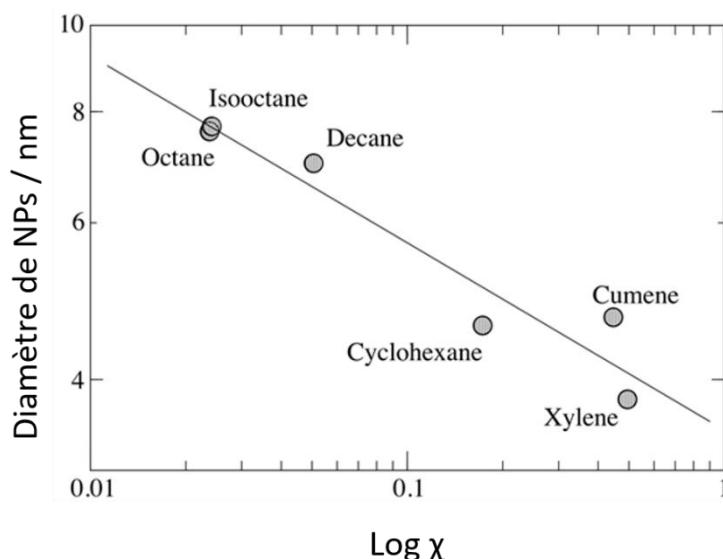


Figure 2.6. Courbe Log-log : diamètre moyen des NPs en fonction de χ_{12} calculé.

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante. Une valeur élevée de χ_{12} favorise généralement les attractions entre ligands dû à la présence du solvant. La question qui se pose alors est la suivante : comment des interactions ligand-ligand plus fortes peuvent-elles influencer (en la bloquant) la croissance des NPs ? Typiquement, la formation des NPs se fait en deux étapes. Lors de la première étape, les nucléi se forment pour progressivement grossir au cours de la seconde étape. L'étape de nucléation est principalement gouvernée par les interactions Co-Co. Des calculs DFT montrent que les interactions Co-Co sont significativement plus fortes que les interactions entre le solvant et les atomes de cobalt.²⁴² Par conséquent, nous pouvons assumer que la nature du solvant n'a pas d'impact significatif sur la nucléation. En revanche, au cours de la

deuxième étape, une couche de ligands se forme à la surface de la NP, ralentissant ainsi la croissance du cristal. La formation ainsi que la stabilité ou la solidité de cette couche de ligands dépend des interactions Co-ligand mais pas seulement puisqu'elles sont aussi fortement influencées par les interactions ligand-ligand. En effet, comme expliqué plus haut, l'attraction ligand-ligand augmente pour les valeurs du paramètre χ_{12} élevées donc pour le cyclohexane, le xylène et le cumène. Cette situation favorise l'augmentation de la stabilité de la couche de ligands qui, de fait, pourrait bloquer le processus de croissance des NPs pour ces solvants. Cela pourrait expliquer la diminution de taille des NPs de cobalt observée expérimentalement, lorsque χ_{12} augmente (*Tableau 2.2*).

Les paramètres d'interaction χ_{12} peuvent également expliquer la plus grande taille de NP obtenue lors de l'extraction avec le cyclohexane (S7) comparé à celle menée avec l'hexane (S6). Alors que la précédente discussion est focalisée sur les interactions en ne considérant qu'une seule NP, nous considérons maintenant les attractions entre deux NPs. Il faut également tenir compte du changement de ligand qui, dans ce cas, n'est plus l'hexane (pour l'AOT) mais l'acide dodécanoïque. Dans ces nouvelles conditions, les paramètres χ_{12} ont été calculés en considérant le dodécanethiol (C12) comme ligand et le cyclohexane ($0,0306 \text{ J mol}^{-1}$) et l'hexane ($0,0642 \text{ J mol}^{-1}$) comme solvants (*Tableau 2.3*). La valeur plus faible de χ_{12} (*Tableau 2.2*) pour le cyclohexane montre que celui-ci est un meilleur solvant : il minimise les attractions induites par les ligands (C12), entre les NPs ce qui, de fait, limite l'agrégation entre NPs. Il est important ici de noter que les attractions induites par les ligands entre NPs tendent généralement à augmenter avec la taille de la NP. Cela explique que la valeur plus faible de χ_{12} correspondant à une attraction ligand-ligand plus faible puisse permettre l'extraction des NPs de plus grande taille, en accord avec l'expérience.

2.3.2 Seconde interprétation en termes d'autoassemblage des NPs

Il est intéressant de mentionner que des calculs récents réalisés par J. Richardi au laboratoire, montrent un assemblage des NPs en fonction du solvant. Cet assemblage commence précisément à la taille des NPs qui est observé comme taille limite dans les expériences. Ceci montre une interprétation alternative des résultats expérimentaux. La croissance ne serait pas arrêtée par une attraction forte entre les ligands mais par un autoassemblage des NPs qui les empêcherait de continuer leur croissance.

2.3.3 Analogie entre la croissance de nanocristaux et la croissance de supercristaux

À la vue de ces résultats, il est intéressant de remarquer que l'influence du solvant sur les interactions ligand-ligand a récemment été reporté pour expliquer la croissance de supercristaux de NPs d'or.^{214,224} Les études expérimentales et les simulations ont montré que le degré d'affinité du solvant pour l'agent passivant des NPs d'or, autrement dit, sa solvatation, est l'un des paramètres clés pour déterminer la morphologie finale des arrangements périodiques. La croissance se fait soit couche par couche pour favoriser un film supercristallin soit par un processus de nucléation et de croissance en solution favorisant des supercristaux uniques de formes géométriques régulières. Un tel effet renforce notre explication relative à la croissance des NPs de cobalt mais pas seulement. La similitude dans les processus de nucléation et

croissance à la fois des NPs et des supercristaux de NPs nous permet de faire une analogie relative aux comportements physiques à la fois aux échelles des atomes et des NPs.

Conclusions

Cette nouvelle stratégie utilisant le contrôle des interactions entre ligands via le solvant nous permet un contrôle précis de la croissance des NPs de cobalt. Elle contribue également à favoriser ce contrôle de taille tout en gardant le même agent de passivation, l'acide dodécanoïque, assurant une liaison covalente, donc forte, avec le cobalt métal. Comme les propriétés physico-chimiques incluant les processus d'oxydation et le magnétisme dépendent de façon significative de la chimie de surface des NPs, garder constante la passivation constitue un atout. Par ailleurs, cette stratégie pourrait contribuer à guider efficacement les chercheurs dans le choix du solvant pour contrôler la taille des NPs, quel que soit le matériau considéré.

CHAPITRE III

**Organisations 2D et 3D sur longue distance
de nanoparticules de cobalt**

Introduction

Les organisations 2D et 3D de NPs aussi appelées supercristaux, constituent une nouvelle génération de nanomatériaux dont les intérêts sont multiples. Ces "pseudo" cristaux constituent d'excellents modèles pour l'étude de la croissance cristalline. Par ailleurs, ils possèdent des propriétés spécifiques (magnétique, mécanique, vibrationnelle etc...) qui sont déterminées à la fois par les NPs individuelles et leurs interactions.²⁴⁵ Par exemple, l'étude des assemblées de NPs magnétiques s'inscrit dans un nouveau domaine de recherche le "supermagnétisme" qui s'intéresse aux systèmes de NPs magnétiques en interaction.^{16,161} Lorsque les interactions entre NPs sont fortes, ce qui est le cas dans les assemblées de NPs ordonnées, un comportement magnétique collectif peut être observé. Ainsi, les supercristaux cfc de NPs de Co, obtenus au laboratoire MONARIS, se comportent comme des verres de superspin, caractérisés par un ordre magnétique local.¹⁶¹ Sous certaines conditions structurales (structure mésoscopique, morphologie) et magnétiques (alignement des axes faciles d'aimantation et rapport des interactions dipolaires sur les interactions d'anisotropie), l'existence de l'état superferromagnétique (SFM) dipolaire est prédict, en particulier dans les supercristaux cfc de NPs de Co. Toutefois, une preuve expérimentale non-ambigüe de cet état magnétique dans les assemblées 3D réelles reste à fournir. La mise en évidence de ce comportement inédit ferait de cette nouvelle classe de nanomatériaux magnétiques fonctionnels des candidats potentiels pour des applications dans de nombreux domaines.

Pour contrôler et optimiser leurs propriétés et proposer des pistes pour les applications, il est nécessaire de synthétiser des organisations en contrôlant leurs caractéristiques structurales tant à l'échelle de l'assemblée (longueur de cohérence, paramètre de maille et morphologie) qu'à l'échelle des NPs (forme, nanocristallinité). La stabilité vis-à-vis de la coalescence entre NPs et de l'oxydation du métal doit également être optimisée.

Dans ce chapitre, tirant profit de notre savoir-faire concernant le contrôle de la croissance cristalline des NPs de Co (cf. *Chapitre II*), nous étudions l'effet de la taille des NPs sur la croissance de films supercristallins supercristaux de NPs de Co 2 et 3D. Par ailleurs, en contrôlant la solvatation de l'agent de passivation, l'acide dodécanoïque, nous tentons de contrôler la croissance des supercristaux pour obtenir des cristaux colloïdaux de forme spécifique. Ces derniers seraient particulièrement intéressants d'une part pour l'étude des interactions collectives, d'autre part, pour mettre en évidence l'état SFM dipolaire.

3.1. Organisations 2D et 3D de NPs de cobalt par croissance hétérogène

D'une façon générale, l'organisation de NPs magnétiques résulte de la balance entre les forces attractives de van der Waals entre cœurs métalliques, les interactions stériques entre les chaînes de l'agent passivant et les interactions dipolaires entre les NPs superparamagnétiques. Il est maintenant bien établi que l'ordre sur « longue distance » est favorisé par plusieurs prérequis incluant :

- (i) L'utilisation de NPs caractérisées par une faible dispersion de taille dont la valeur critique dépend du type de croissance (hétérogène ou homogène).
- (ii) Une évaporation lente du solvant et dans le cas d'une croissance hétérogène une déstabilisation des NPs induite par la diffusion d'un "mauvais" solvant.

(iii) L'utilisation d'un substrat de faible rugosité favorisant la diffusion des NPs.

Dépendant de la solvatation de l'agent de passivation, la croissance des supercristaux peut-être soit hétérogène, soit homogène. Dans le premier cas, il s'agit d'un dépôt couche par couche, initié sur un substrat, donnant lieu à une morphologie de type de film. Dans le second cas, la nucléation et la croissance ont lieu en solution et favorisent des supercristaux uniques de forme spécifique, aussi appelés cristaux colloïdaux. Dans une première étude nous nous focalisons sur l'effet de la taille des NPs de Co sur l'organisation hétérogène de supercristaux.

3.1.1. Organisations 2D de NPs de cobalt

L'organisation 2D des NPs de Co de différentes tailles (3,9 nm; 4,6 nm; 7,7 nm et 9,1 nm) (cf. *Chapitre II*), passivées par de l'acide dodécanoïque est étudiée en déposant quelques gouttes (environ 50 µl) de la solution colloïdale de concentration fixée à $5,5 \times 10^{-7}$ M en NPs de Co sur une grille MET recouverte de quelques feuilles de graphite HOPG (*High Ordered Pyrolytic Graphite*) placée sur une feuille de papier. L'étude menée par MET montre que quelle que soit la taille des NPs, leur faible dispersion de taille (*Tableau 3.1*) combinée à l'effet de ségrégation de taille²⁴⁶ favorise des organisations 2D selon une symétrie hexagonale (*Figure 3.1 a-d*).

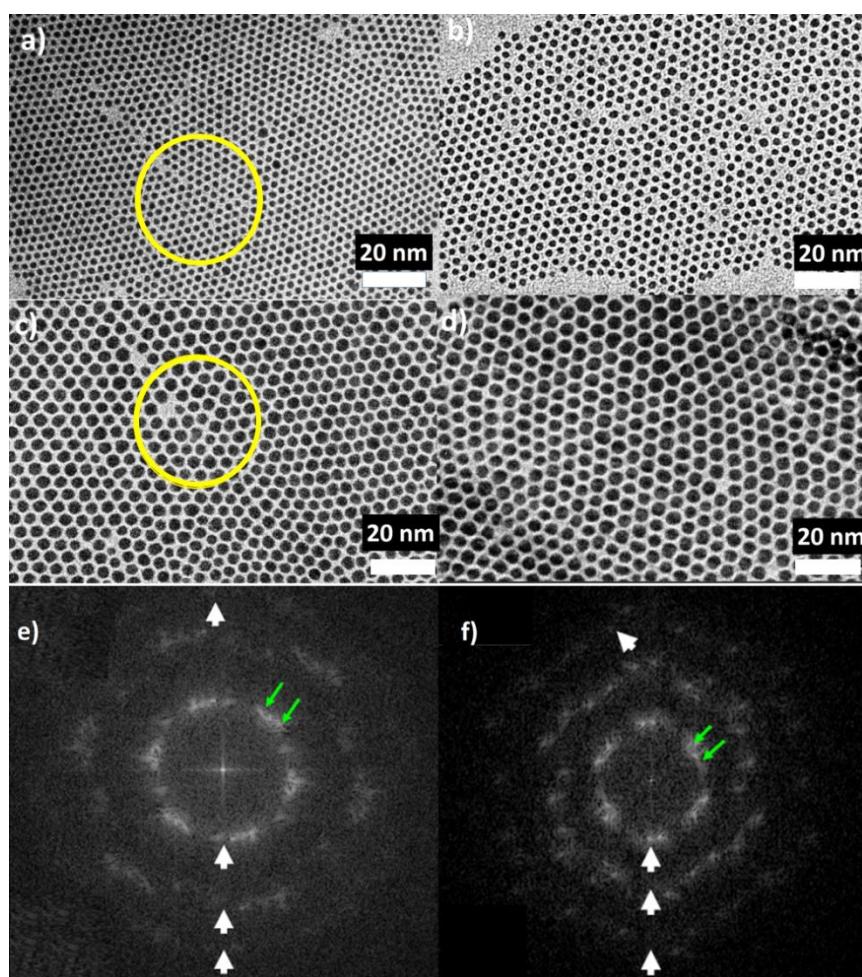


Figure 3.1. Images MET des assemblées ordonnées 2D de NPs de Co de diamètres : a) 3,8 nm b) 4,5 nm c), 7,7 nm et d) 9,1 nm. Transformé de Fourier optiques faites sur la sélection de l'image MET (cercles jaunes) de a, e) et c f).

D nm $\pm 0,1$	σ_r (%)	D_{c-c} nm $\pm 0,1$	D_{ip} nm $\pm 0,1$
3,9	12	6,0	2,2
4,6	11	6,9	2,3
7,7	12	9,1	1,6
9,1	15	10,5	1,4

Tableau 3.1. Diamètre moyen des NPs de Co utilisées (D), Déviation standard relative (σ_r), Distance centre à centre (D_{c-c}) entre NPs, Distance bord à bord entre NPs (D_{ip}).

Les résultats obtenus montrent que les organisations 2D dépendent de la taille des NPs. Pour les NPs de 3,9 nm, les monocouches sont caractérisées par une distance centre-à-centre (D_{c-c}) de 6,0 nm et une distance interparticule (D_{ip}) de 2,2 nm (Tableau 3.1). La longueur de la molécule d'acide dodécanoïque étant de l'ordre de 1,77 nm, cela indique l'interdigitation des chaînes alkyles en C12 (Figure 3.2). L'utilisation de NPs de plus grand diamètre, induit une diminution de la distance D_{ip} .

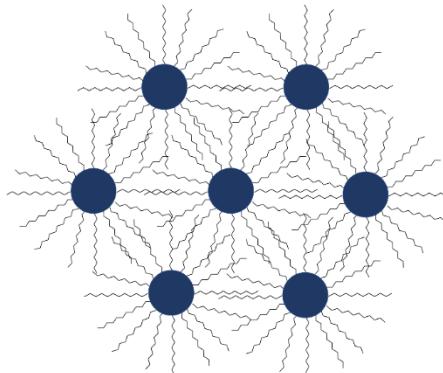


Figure 3.2. Schéma d'un réseau hexagonal de NPs de Co montrant l'interdigitation des chaînes alkyles.

D nm $\pm 0,1$	Monocouche		Fins 3D			3D épais *		
	D_{ip} nm $\pm 0,1$	D_{cc} nm $\pm 0,1$	D_{ip} nm $\pm 0,1$	D_{cc} nm $\pm 0,1$	D_{ip} nm $\pm 0,1$	D_{cc} nm $\pm 0,1$	R_{int}	Largeur nm ⁻¹
3,8	2,2	6,0	3,1	6,9	2,9	6,7	120	0,04
4,5	2,3	7,1	--	--	3,2	7,7	40	0,2
7,7	1,6	9,4	1,8	9,5	3,0	11,3	100	0,03
9,1	1,4	10,7	1,9	10,9	3,1	12,2	80	0,04

Tableau 3.2. Paramètres structuraux (diamètre moyen, D_{ip} distance inter-particules, D_{cc} distance centre-à-centre en nm) déterminés dans une monocouche, un fin 3D et dans un 3D épais de NPs de cobalt.

*Données extraites des analyses SAXS.

Pour les NPs de diamètre de 4,6 nm, 7,7 nm et 9,1 nm les valeurs de D_{ip} sont respectivement égales à 2,3, 1,6 et 1,4 nm. Cette variation est expliquée par l'augmentation des forces d'attraction de Van der Waals entre les cœurs de Co métallique avec le volume des NPs. L'organisation hexagonale est aussi mise en évidence par les transformées de Fourier optiques faites sur les sélections des images MET (désignées par un cercle jaune sur les *Figures 1a et 1c*, (*Figures 3.1e-f*). L'observation de trois ordres de réflexions (flèches blanches en gras) rend compte de l'organisation 2D sur une distance supérieure à 100 nm. Par ailleurs, le dédoublement des réflexions, (flèches vertes en clair), témoignent de l'existence de macles dans la monocouche de NPs.

3.1.2. Organisations 3D de NPs de cobalt. Empilement de quelques monocouches

Les assemblées 3D (ou multicouches), constituées de quelques couches de NPs de Co, sont préparées selon le même protocole utilisé pour les organisations 2D à ceci près que la grille MET n'est pas déposée sur une feuille de papier qui draine rapidement la majorité des NPs, mais sur un substrat de graphite (*Figure 3.3 a-b*)

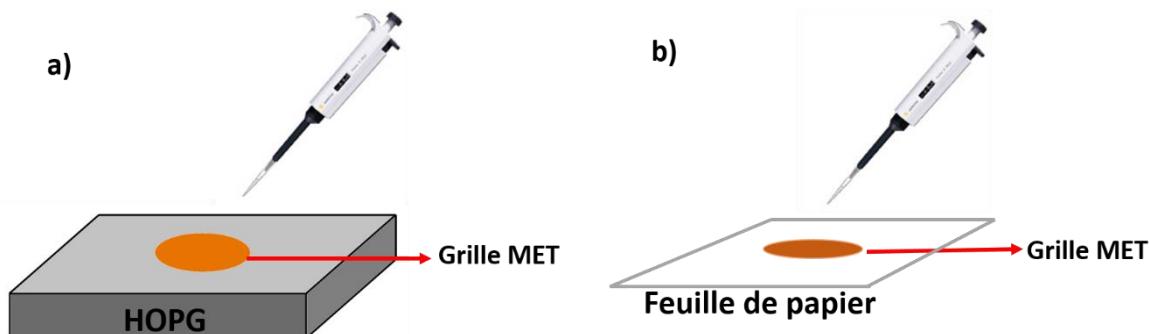


Figure 3.3. Schémas montrant la disposition des grilles MET pour favoriser la formation des assemblées 3D de quelques couches **a)** et 2D **b)** de NPs de Co.

Cette méthode de dépôt est intermédiaire entre le dépôt par goutte sur une grille MET placée sur une feuille de papier, favorisent l'organisation 2D, et le dépôt par immersion (cf. § 1.1.3) utilisé pour obtenir l'organisation 3D constituée de plusieurs centaines de couches de NPs. Avec ce protocole, l'évaporation de la solution colloïdale est ralentie et des assemblées ordonnées multicouches de NPs se forment. Lorsque le nombre de couches de NPs n'excède pas 5 ou 6, la technique MET permet d'imager des familles de plans réguliers alors que si le film devient plus épais, les zones apparaissent sombres. L'image MET (*Figure 3.4a*) montre un empilement régulier de trois couches de NPs de 7,7 nm.

La façon dont s'empilent chacune des couches offre d'importantes informations permettant d'identifier la structure du super-réseau. Comme nous pouvons l'observer sur l'image (*Figure 3.4 a*), les NPs s'ordonnent (pour les trois premières couches) selon un empilement hcp (ABAB hexagonal compact). Les chiffres 1, 2 et 3 désignent respectivement la première, la seconde et la troisième couche. Un schéma (*Figure 3.4b*) montrant la projection [001]_{SL} d'une symétrie d'empilement hcp est montré pour comparaison. La Figure 3.5a-c compare les images MET d'assemblées 3D de NPs de 3,9 nm, 7,7 nm et 9,1 nm. Les NPs de Co s'auto-organisent en super-réseaux 3D constituées de quelques couches. Les transformées de Fourier optiques correspondantes faites sur les zones sélectionnées sur les images MET (*Figure 3.5d-f*) montrent

une symétrie rotationnelle d'ordre six, constitués de réflexions ponctuelles indiquant un assez bon degré d'organisation des NPs en surface de ces assemblées. Les distances inter-particules (D_{ip}) calculées à partir des transformées de Fourier sont respectivement égales à 3.1, 1.8 et 1.9 nm pour les NPs de 3,8, 7,7 et 9,1 nm (Tableau 3.2). Comparativement aux monocouches, nous observons une augmentation de la distance inter-particule qui peut s'expliquer par la présence de solvant résiduel dans les assemblées 3D alors que celui-ci serait totalement évaporé dans les monocouches. Une explication alternative est que l'organisation 2D est davantage déterminée par les interactions de van der Waals entre cœurs métalliques des NPs, tandis que l'organisation 3D dépendrait davantage de l'interaction solvant/ligand, relativement constante d'une taille à l'autre.

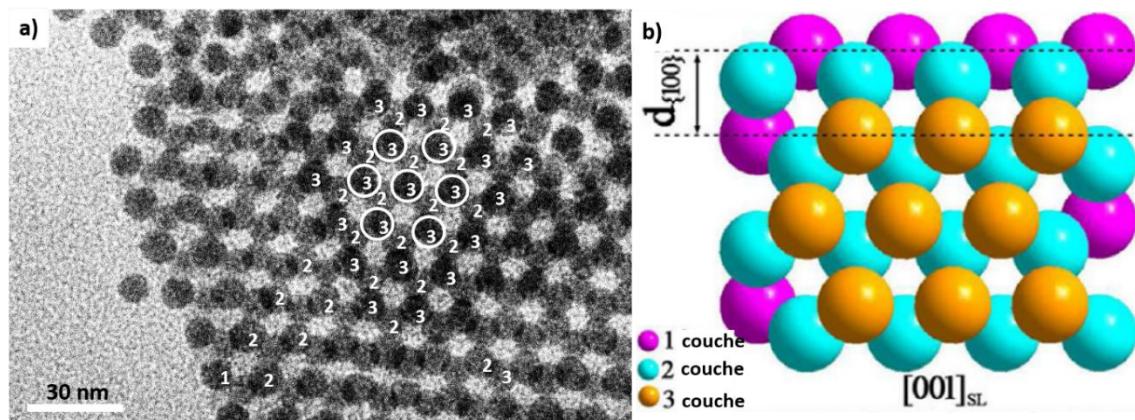


Figure 3.4. Images MET d'un supercristal hcp composé par 3 monocouches de NPs de Co de 7,7 nm en taille a), Modèle d'un empilement hcp montrant les plans indexés [001] b).

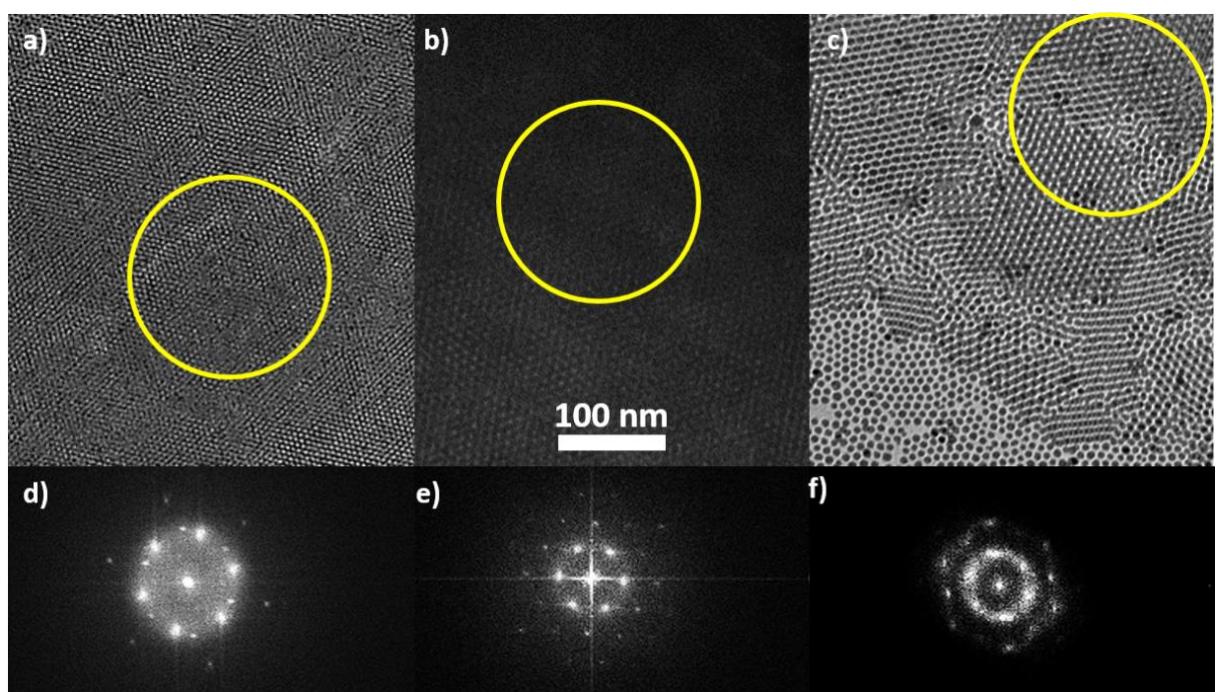


Figure 3.5. Images MET de supercristaux composés des monocouches de NPs de 3,9 nm a), 7,7 nm b) et 9,1 nm c), Transformées de Fourier optiques faites sur les sélections des images MET correspondantes a d), b e) et c f)

3.1.3. Organisations 3D de NPs de Co. Empilement de plusieurs centaines de monocouches.

Afin de favoriser la croissance d'organisations 3D caractérisées par une épaisseur plus grande, le substrat d'HOPG est immergé horizontalement dans 200 µl d'une solution colloïdale concentrée de NPs (6.2×10^{-7} M) dans un tube en verre de 3 cm de hauteur et 1 cm de diamètre. L'évaporation se fait sous flux d'azote, à température contrôlée, 35 °C, et dure plusieurs heures (*Figure 3.6*). Après totale évaporation du solvant, l'étude en microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la morphologie des dépôts varie de façon significative avec la taille des NPs de Co (*Figure 3.7*).

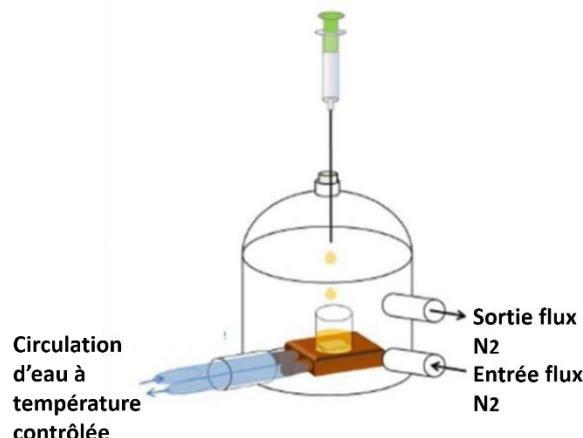


Figure 3.6. Dispositif utilisé pour la formation de film supercristallins de NPs de Co

En évaporant une solution colloïdale de NPs de 3,8 nm, en présence d'un excès d'acide dodécanoïque (5 µL à 1M dans 1 ml de solution), nous observons la formation de motifs isolés sur le substrat, caractérisés par des formes complexes et variées en « ramifications », (*Figures 3.7 a,e et i*), certains d'entre eux formant des motifs dendritiques. Leur surface peut atteindre une centaine de µm² et leur épaisseur plusieurs dizaines de nm. Les mêmes dépôts réalisés avec des NPs de plus grande taille favorisent cette fois des films non uniforme présentant les domaines les plus épais en périphérie. Ces films peuvent s'étendre sur plusieurs centaines de µm².

Les images MEB (*Figures 3.7 b, f et j*) d'un film obtenu avec des NPs de 4,5 nm, montrent une épaisseur de quelques centaines de nm. Ces films coexistent avec les motifs « ramifiés », quasi dendritiques observés précédemment. Ils apparaissent peu craquelés en surface. La taille des NPs augmentant (7,7 nm et 9,1 nm), les films obtenus deviennent plus épais, pouvant ainsi atteindre plusieurs µm, c'est-à-dire pouvant contenir plusieurs centaines de monocouches de NPs (*Figures 3.7 c-m, et d-n*). Les craquelures observées dans les films se produisent au séchage. Elles sont d'autant plus nombreuses que l'échantillon est épais. Les surfaces présentent alors un aspect rugueux.

Il existe des exemples traitant de la formation des structures dendritiques assemblées en conditions hors équilibre.²⁴⁷ Quelle que soit l'approche utilisée pour les former, en solution colloïdale ou par méthodes physiques, il apparaît que ces structures se forment lorsque la vitesse de diffusion des NPs sur le substrat est inférieure à la vitesse d'évaporation du solvant. Dans notre cas, nous observons les structures dendritiques majoritairement quand les NPs sont de plus petite taille (3,8 nm et 4,5 nm *Figure 3.7 a-i, b-l*) et en présence d'un léger excès d'acide

dodécanoïque. Il est possible que la présence du tensioactif, même en faible excès, augmente les interactions entre les NPs qui, de fait, diffusent plus lentement.

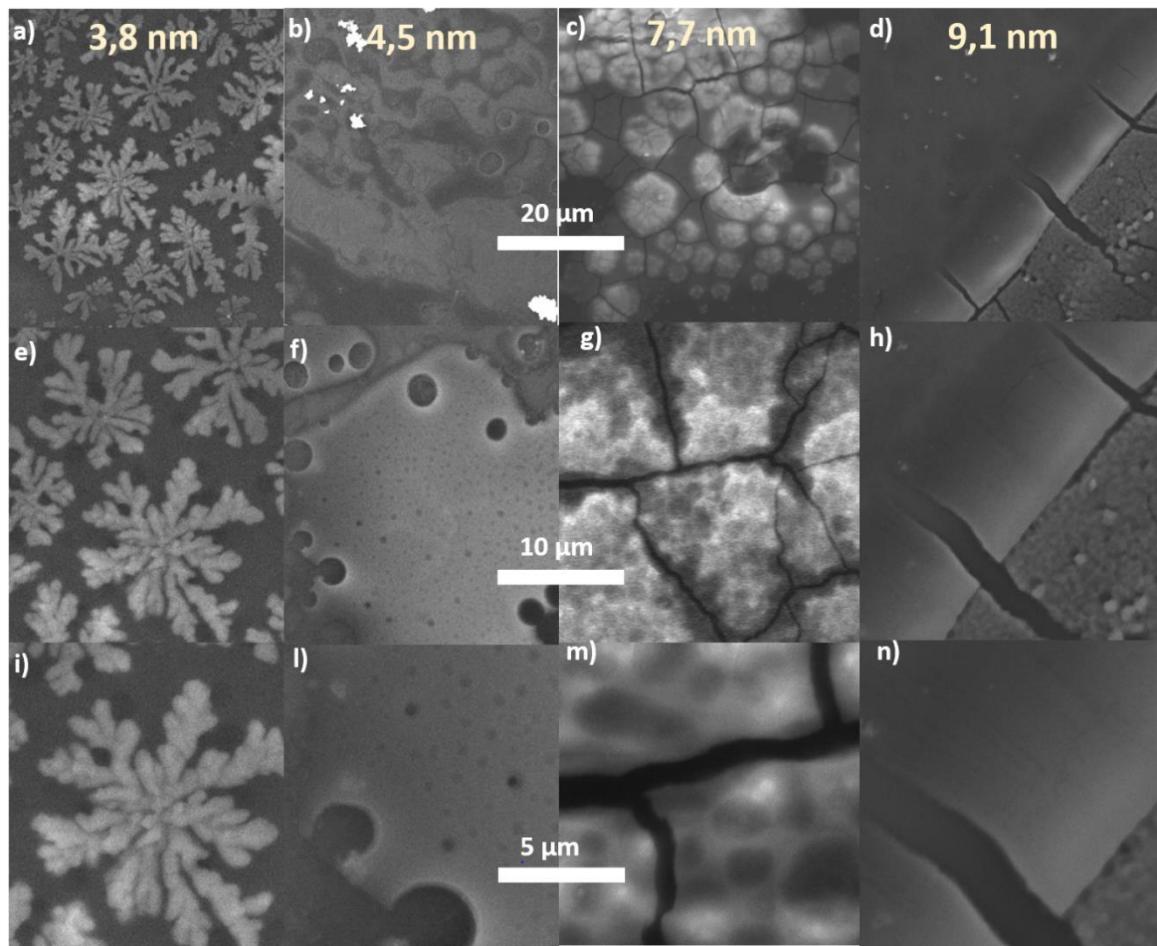


Figure 3.7. Images MEB des supercristaux obtenus avec différentes tailles de NPs de Co.

Ces résultats montrent que l'évaporation d'une solution colloïdale constituée de NPs de Co, dispersées dans l'hexane ou le cyclohexane et passivées d'acide dodécanoïque, favorise la croissance hétérogène (couche par couche) de film ou motifs complexes.

3.1.3.1 Caractérisation structurale par Diffusion des Rayons-X aux petits angles des films supercristallins

La caractérisation structurale des films 3D a été réalisée par diffraction de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS). La faible quantité de matériau disponible impose l'utilisation d'une technique spécifique décrite en Annexe. L'image de diffraction du dépôt réalisé avec les plus grosses NPs (9,1 nm) (*Figure 3.8d*) montre une réflexion (spot n° 1) perpendiculaire au substrat. Le diffractogramme correspondant (*Figure 3.8h*) montre une réflexion de Bragg intense. La largeur de la réflexion, $0,04 \text{ nm}^{-1}$ est proche de la limite de résolution de la technique ($0,03 \text{ nm}^{-1}$) indiquant un ordre sur longue distance (plusieurs centaines de nanomètres) perpendiculairement au substrat, des NPs magnétiques.

La périodicité d'empilement est égale à $9,9 \pm 0,1$ nm. Un renforcement linéaire (*Figure 3.8d*), (2) ainsi que des réflexions supplémentaires (3) et (4) sont également observés, confirmant un ordre à 3D sur longue distance des NPs. Étant donné que les NPs de Co s'organisent à 2D dans une structure hexagonale (*Figure 3.1a-d*), il est raisonnable d'estimer que les plans parallèles à la surface ont aussi une symétrie hexagonale.

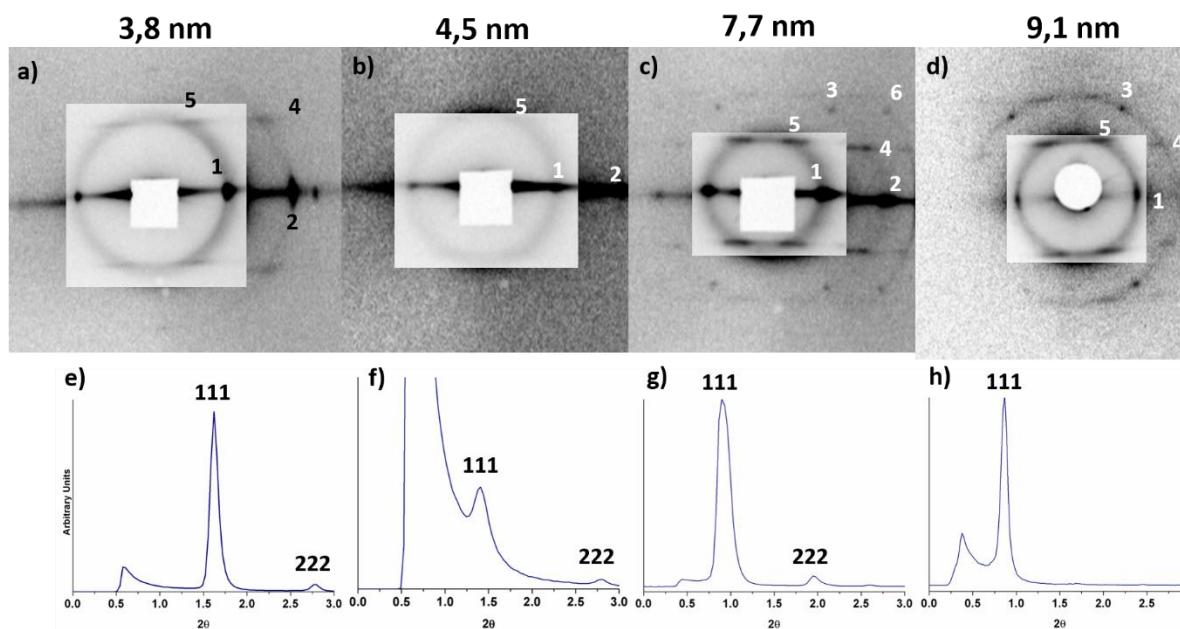


Figure 3.8. Images SAXS des supercristaux obtenus avec différentes tailles de NPs de Co et diffractogrammes correspondants.

Les assemblées peuvent être caractérisées par des structures compactes cfc et hcp. Le pas d'empilement $D/\sqrt{2/3}$ est le même pour les deux structures, où D est le diamètre de la particule passivée. La périodicité expérimentale (9,9 nm) conduit à un diamètre passivé $D = 12,2 \pm 0,1$ nm. Cette valeur inclut le diamètre du cœur métallique et la couche d'agent de passivation. Le diamètre du cœur de Co métallique déterminé par MET étant égal à 9,1 nm, la contribution de l'enrobage est de l'ordre de 1,55 nm et la distance interparticule D_{ip} de 3,1 nm (*Tableau 3.2*). Cette valeur, proche de deux fois la longueur de la chaîne d'acide dodécanoïque, 1.77 nm dans sa configuration all-trans, indique une faible interdigitation des chaînes alkyles.¹⁶ La comparaison des coordonnées des réflexions observées et calculées pour les structures hcp et fcc (*Voir Annexe*) permet d'identifier la structure 3D de l'assemblée comme étant cfc.¹³⁶ Parmi l'ensemble des réflexions attendues, seules les plus intenses sont observées, (1) (111), (2) (222), (3) (-131) et (4) (113). Le renforcement linéaire (spot n° 5 sur la *Figure. 3.8*) indique des défauts d'empilement hcp/cfc.

Les assemblées constituées de NPs de 9,1 nm sont donc des supercristaux cfc caractérisées par un ordre hors du plan, dont le paramètre de maille est égal à 17,20 nm. Les diffractogrammes des assemblées de NPs de 3,8 nm et 7,7 nm (*Figures 3.8 a et c*) montrent également des réflexions de Bragg (111) intenses et relativement fines associées à des périodicités respectivement égales à 5,4 nm et 8,2 nm correspondant à des distances interparticules D_{ip} de 2,9 nm et 3,0 nm (*Tableau 3.2*). Ces réflexions (111) associées aux réflexions supplémentaires observées sur les images de

diffraction : 2 (2,2,2), 3 (-1,3,1), 4 (1,1,3), 5(2,2-2) 6 (4,0,0) (*Figures 5 a et c*) permettent de conclure que ces assemblées sont également ordonnées dans une structure cfc. L'assemblée constituée de NPs de 4,5 nm est très peu ordonnée (*Figure 3.8b*). En effet, seule une réflexion de Bragg (111) très peu intense est observée. Les quelques petits domaines ordonnés sont caractérisés par une périodicité et une distance D_{ip} respectivement égales à 6,2 nm et 3,2 nm. Le rapport d'intensité réflexion (111)/anneau R_{int} (*Tableau 3.2*) est relativement faible pour les assemblées composées des NPs de 4,5 nm, de l'ordre de 40, ce qui rend compte de l'absence d'ordre sur longue distance dans ce système (*Tableau 3.2*). En revanche, les rapports d'intensité R_{int} (*Tableau 3.2*) relativement plus élevés pour les supercristaux composés des NPs de 3,8 nm, 7,7 nm et 9,1 nm, respectivement de l'ordre de 120, 100 et 80, confirment que ces supercristaux sont caractérisés par un ordre sur plus longue distance. En termes de degré d'organisation, ces résultats sont en bon accord avec les tailles des NPs et leurs organisations hexagonales 2D. L'assemblée 3D composée des NPs de 4,5 nm, est très peu ordonnée ce qui s'explique par la dispersion importante de forme de ces NPs. En revanche, celles constituées des NPs de 3,8 nm, 7,7 nm et 9,1 nm, sont ordonnées sur longue distance dans une structure cfc.^{16,140}

Si nous considérons les supercristaux les « mieux ordonnés », nous constatons que les distances D_{ip} les caractérisant, sont toujours supérieures comparativement à celles obtenues dans les monocouches. En effet, les D_{ip} obtenues pour les NPs de 3,8 nm, 7,7 nm et 9,1 nm sont respectivement égales à 3,1 nm, 2,9 nm et 3,0 nm dans le supercristal contre 2,2 nm, 1,6 nm et 1,4 nm dans la monocouche (*Tableau 3.2*). Nous notons aussi que les valeurs obtenues à 3D ne varient pratiquement pas avec la taille des NPs. Les interactions de van der Waals qui expliquent pour partie la variation des D_{ip} en fonction du diamètre des NPs, dans les monocouches, n'expliquent plus l'organisation structurale des supercristaux. Le résultat obtenu à 3D pourrait être expliqué en termes de solvatation des chaînes de l'agent de passivation, autrement dit en termes d'interactions solvant/ligand et ligand/ligand. En effet, comme nous l'avons discuté au chapitre 2, le choix du solvant a une influence sur les interactions des ligands et explique la croissance des supercristaux (*§ 3.2*)^{214,224}

Selon la modélisation de la solubilité par Hansen, les interactions C12/cyclohexane sont plus importantes que les interactions acide dodécanoïque/hexane (cf. *Chapitre II*). Cela signifie que les interactions C12/C12 sont moins importantes lorsque le cyclohexane est le solvant comparativement à l'hexane. Cela est en bon accord avec la légère augmentation du D_{ip} lorsque l'on passe de l'hexane au cyclohexane. Par ailleurs le cyclohexane a une température d'ébullition supérieure à celle de l'hexane (341 et 353 K respectivement), ce qui pourrait aussi contribuer à expliquer le fait qu'il soit davantage présent dans les chaînes en C12 que l'hexane.

3.2. Organisations 3D de NPs de cobalt par croissance homogène

Selon les caractéristiques des solutions colloïdales, combinées aux conditions de dépôt, les supercristaux de NPs de Co peuvent résulter d'une croissance hétérogène, comme nous l'avons présenté au paragraphe précédent, mais également d'une croissance homogène comme nous le présentons ci-dessous. Les NPs de Co utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour obtenir les films supercristallins. Leur diamètre est de l'ordre de 7,7 nm, elles sont passivées par l'acide dodécanoïque et dispersées dans l'hexane. Un substrat de Si (0.5*0.5 cm²) est placé horizontalement au fond d'un godet (1), et immergé dans 200 µl de la solution colloïdale de NPs

de Co (2.0×10^{-3} M). Un autre godet (2) de même dimension et contenant 800 μ l d'éthanol est placé à côté. Les deux godets sont placés dans une bouteille que l'on ferme (Figure 3.9). Ce dispositif est laissé à température ambiante pendant une dizaine d'heures, jusqu'à évaporation totale de la solution colloïdale.

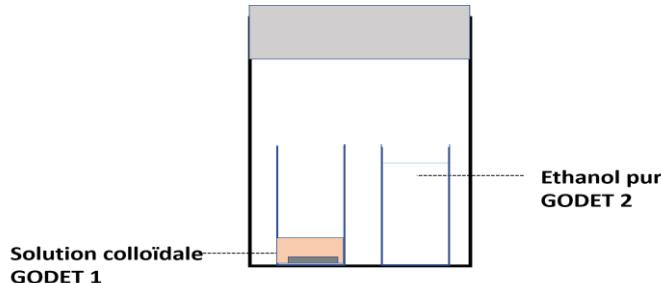


Figure 3.9. Dispositif utilisé pour la formation de supercristaux isolés de NPs de Co.

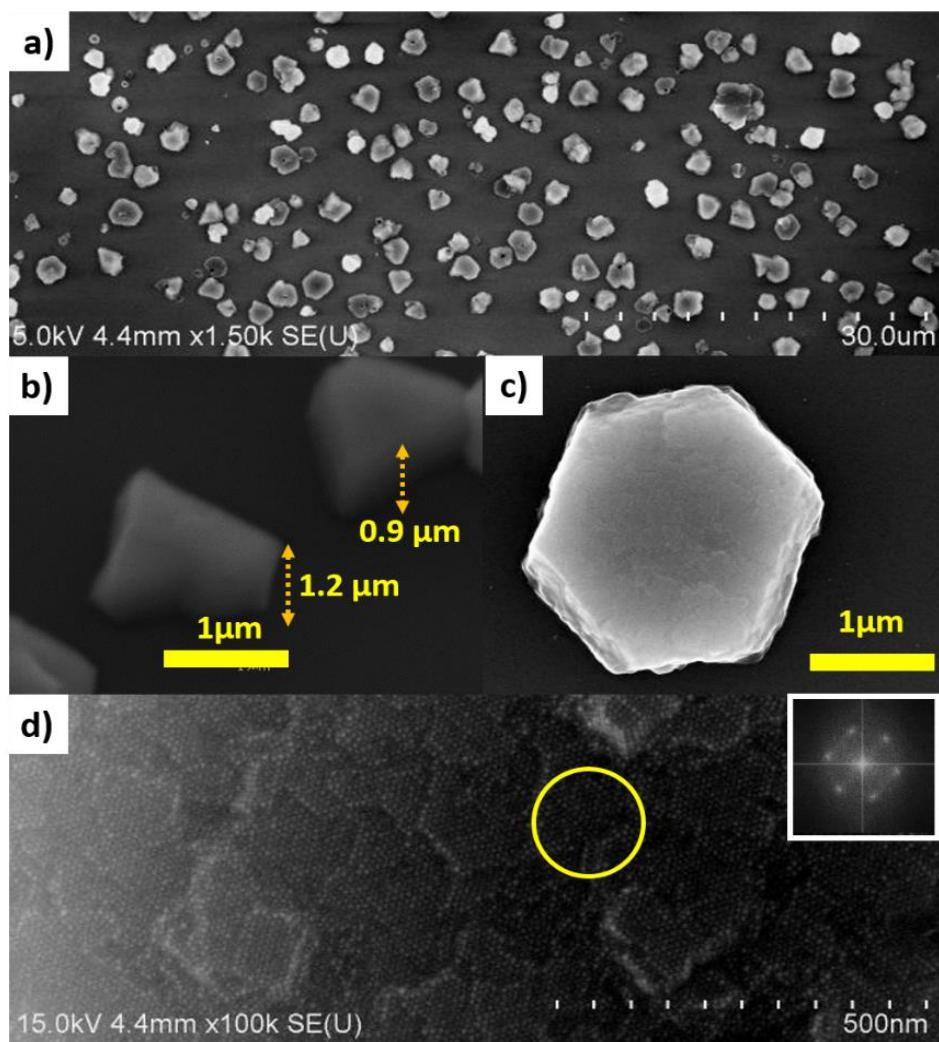


Figure 3.10. Image MEB d'une population de cristaux colloïdaux de NPs de Co sur un substrat de Si **a)**, image MEB inclinée d'une sélection de deux cristaux colloïdaux , **b)** image SEM-FEG d'un cristal colloïdal de forme hexagonale **c)** surface du cristal colloïdal , **d)**. En insert, transformée de Fourier.

Après totale évaporation du solvant (godet 1), l'analyse MEB du substrat de Si montre la formation d'une multitude d'objets isolés dont le diamètre varie entre 1 et 5 µm (*Figure 3.10 a-c*). Certains d'entre eux sont caractérisés par une forme régulière triangulaire (*Figure 3.10 b*) ou hexagonale (*Figure 3.10 c*) tandis que d'autres sont plus ou moins sphériques sans forme particulière. En inclinant l'échantillon selon un angle de 45°, nous pouvons évaluer l'épaisseur moyenne de ces assemblées de NPs, qui est de l'ordre du micron. L'image MEB de la *Figure 3.10 b*, montre par exemple une assemblée triangulaire d'environ 2 µm sur 2 µm, dont l'épaisseur est de 1,2 µm. Les images MEB en haute résolution (SEM-FEG) d'une assemblée hexagonale révèlent un arrangement hexagonal des NPs de Co en surface (*Figure 3.10d*). La transformée de Fourier (Insert *Figure 3.10 d*) montre une symétrie rotationnelle d'ordre six. Toutefois, l'ensemble de la surface n'apparaît pas homogène, des domaines ainsi que des terrasses sont visibles. De façon surprenante, les assemblées de forme mal définie, montrent aussi une organisation (hexagonale) en surface. L'étude GISAXS, menée sur une population de plusieurs dizaines d'assemblées, n'a pas permis de définir la structure 3D de l'organisation.

L'ensemble de ces résultats montre que nous avons favorisé la croissance de supercristaux isolés, aussi appelés cristaux colloïdaux. Ces cristaux colloïdaux résultent d'une croissance homogène : leur nucléation a lieu directement en solution, en absence de tout substrat. Pendant l'étape de croissance, les objets interagissent de façon préférentielle avec le « nuclei » pour finalement induire la formation de supercristaux uniques. A ce jour, dans la littérature (*Voir Etat de l'art*), très peu d'exemples de cristaux colloïdaux de NPs magnétiques passivées par des chaînes alkyles ont été publiés : ils concernent des NPs de Fe,¹⁴⁶ Ni,¹⁴¹ Fe₃O₄¹⁴⁸ et de Co.²²⁵ Le seul exemple de cristaux colloïdaux constitués de NPs de Co a été mis en évidence au laboratoire en utilisant la combinaison solvant / agent passivant toluène / acide oléique.

Pour les quelques études reportées, les stratégies utilisées pour favoriser de fortes interactions entre les NPs passivées, pré requis à leur organisation en solution, sont les suivantes :

- i) déstabiliser la solution colloïdale de NPs en faisant diffuser lentement un mauvais solvant (tel qu'un alcool) dans la solution colloïdale, comme l'a montré Shevchenko^{147,248–250},
- ii) diminuer le pH²⁵¹, lorsque les NPs sont passivées de molécules tels que l'acide mercaptosuccinique et du dansyl glutathionne,
- iii) ralentir suffisamment la vitesse d'évaporation du solvant (aqueux)²⁵², contrôler la nature du solvant apolaire.¹³⁷

Dans notre cas, comme dans les travaux de Shevchenko, la croissance homogène des supercristaux uniques, est expliquée en termes de déstabilisation de la solution colloïdale, du fait de la présence d'éthanol dans celle-ci. L'éthanol, considéré comme un "mauvais" solvant, influence la solvatation des ligands (ici C12), en favorisant une croissance en solution. Cet effet, bien que reconnu comme étant clé dans la croissance des supercristaux, n'a pas fait l'objet d'étude approfondie. Jusqu'à présent, il était généralement accepté dans la littérature que l'attraction de van-der-Waals entre les coeurs de NPs déterminait le type de croissance de supercristaux composés de NPs. Or, une étude mixte expérimentale et théorique, menée au laboratoire, montre que des solvants, comme le toluène, peuvent déclencher une nucléation homogène en solution.²²⁵ Les résultats obtenus montrent que le choix du solvant a une influence sur les interactions des ligands et explique la croissance des supercristaux. Pour comprendre précisément l'impact de l'éthanol dans notre expérience, nous avons étudié l'évolution dans le

temps, des solvants (volume et nature) contenus dans les deux godets contenant initialement la solution colloïdale (godet 1) et l'éthanol (godet 2) pendant le processus de formation des cristaux. Des photos du dispositif ont été prises toutes les 15 minutes et nous avons mesuré les hauteurs de solvant (fond du godet sur lequel est placé le substrat de Si / ménisque du solvant).

La figure 3.11a-b montre quatre photos qui illustrent l'expérience à quatre temps (0, 60, 300 et 480 min) ainsi que l'évolution des hauteurs relatives arbitraires des ménisques des solutions en fonction du temps jusqu'à 500 min. Dans le godet (1), nous observons que le volume de solvant diminue presque régulièrement jusqu'à environ 375 min, temps, au bout duquel, le substrat Si "apparaît" sec. La hauteur relative de 0,2 mm correspond à l'épaisseur du substrat de Si. Dans le godet (2), le volume de solvant augmente d'environ 20% vers 375 min. Au-delà, jusqu'à 500 min, le volume reste constant. Pendant le processus d'évaporation, des gouttelettes de condensation sont observées sur les parois des godets.

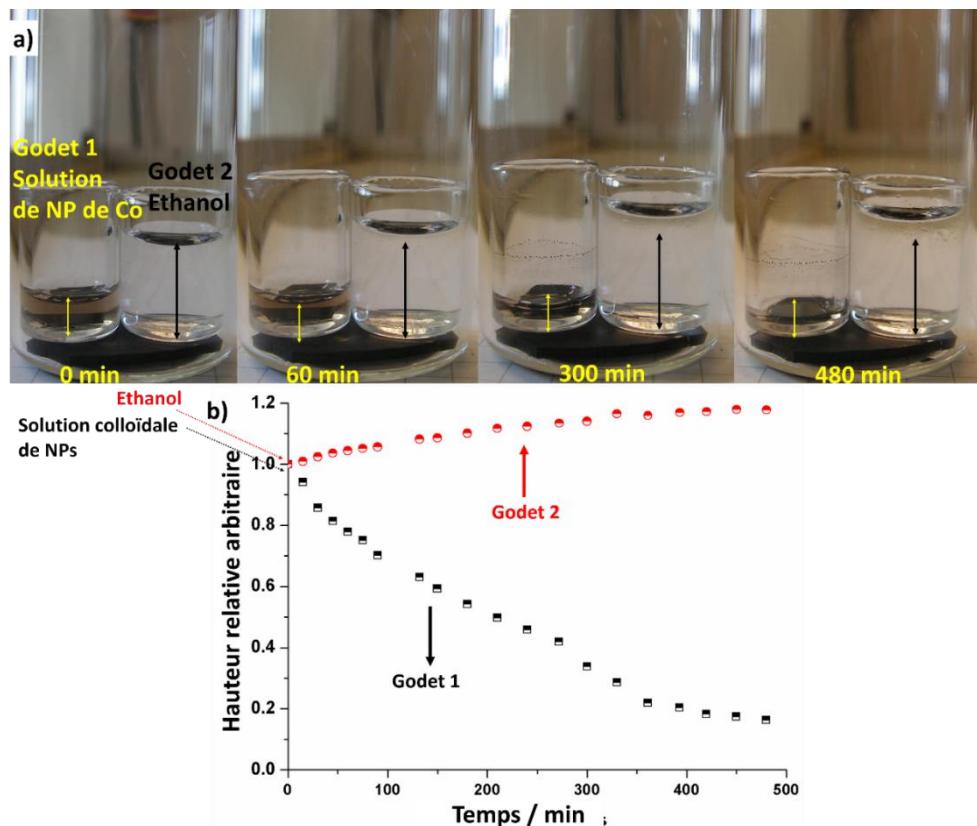


Figure 3.11. Photos du dispositif utilisé pour la croissance homogène des cristaux colloïdaux de NPs de Co à différents temps. **a)**, Evolution des hauteurs relatives arbitraires des solutions dans les godets (1) et (2) en fonction du temps **b)**.

Pour étudier précisément l'évolution dans le temps de la nature du solvant de la solution colloïdale (godet 1), une étude par chromatographie gazeuse a été menée. Après 160, 200, 250 et 310 min, les mesures ont montré que les pourcentages en éthanol dans l'hexane sont respectivement égaux à 5, 9, 16 et 13 % en volume. Au vue des variations de volume et des mesures de pourcentages en éthanol dans la solution colloïdale et aussi en tenant compte du fait que la pression de vapeur saturante de l'hexane est plus élevée que celle de l'alcool (160 hPa vs

57 hPa), l'évolution de la solution colloïdale s'explique de la façon suivante. L'hexane, plus volatil que l'éthanol, s'évapore en premier dès le début de l'expérience. L'éthanol commence, à son tour, à s'évaporer peu après. Ainsi, tout en poursuivant son processus d'évaporation, l'hexane s'enrichit progressivement en éthanol. C'est après environ 250 min que le pourcentage d'éthanol dans la solution colloïdale est maximum, de l'ordre de 16%. L'étude MEB montre qu'après environ 280 min, environ 80% des cristaux colloïdaux sont formés contre 100% après environ 400 min.

Ces résultats montrent clairement que la croissance des cristaux colloïdaux s'amorce avant 280 min, lorsque l'hexane de la solution colloïdale est enrichie en éthanol. Si toutefois, son pourcentage ne peut être défini précisément, nous pouvons avancer que le processus de nucléation s'amorce lorsque sa valeur est inférieure ou égale à environ 14 %.

Pour étudier précisément l'influence de la présence d'éthanol dans l'hexane sur la croissance des supercristaux, le potentiel d'interaction entre NPs, en fonction du pourcentage d'éthanol dans la solution colloïdale, a été calculé en utilisant un modèle d'interaction du type Flory intégrant les effets du solvant.^{214,224} Les résultats préliminaires montrent que le potentiel d'interaction entre des NPs de Co d'environ 8 nm passivées d'acide dodécanoïque, devient suffisamment attractif pour favoriser une croissance homogène, lorsque le pourcentage d'éthanol dans l'hexane devient supérieur à environ 14% (*Figure 3.12*). Ces calculs combinés avec l'observation expérimentale faite par l'étude chromatographique tendent à indiquer que la nucléation homogène se ferait vers un pourcentage en éthanol de 14%.

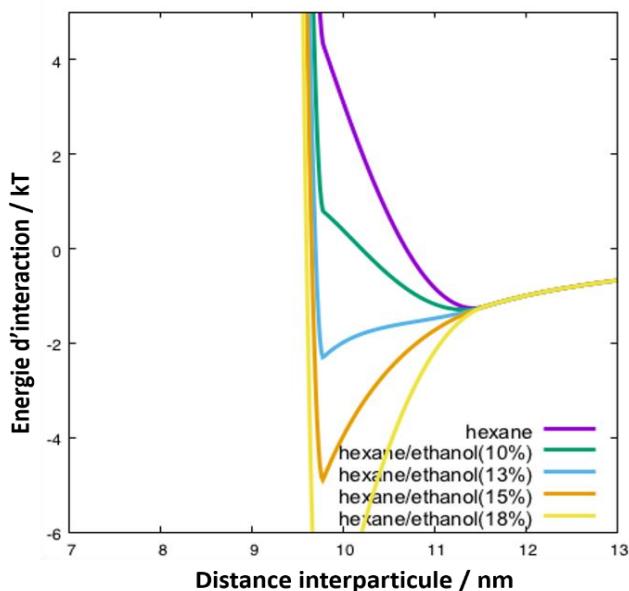


Figure 3.12. Potentiels d'interactions calculés entre les NPs de Co (8 nm) passivé avec l'acide dodécanoïque en fonction de la composition du solvant.

Cette étude expérimentale et théorique permet, pour la première fois d'expliquer qualitativement et quantitativement l'influence de l'éthanol dans une solution colloïdale lors de la formation de cristaux colloïdaux.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous utilisons les NPs calibrées de cobalt de différentes tailles (de 3,8 nm à 9,1 nm) et passivées d'acide dodécanoïque comme unités de construction pour favoriser des assemblées organisées 2D et 3D. Résultant de la faible polydispersité de taille des NPs, l'organisation spontanée est obtenue sur longue distance (> plusieurs centaines de nm). Dans les monocouches, ordonnées dans un réseau hexagonal, l'étude menée par microscopie électronique à transmission (MET) montre que la distance inter-particule peut être contrôlée par les interactions de van der Waals entre les coeurs métalliques, c'est-à-dire en ajustant la taille des NPs. Les études menées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) montrent que quelle que soit leur taille, ces NPs s'organisent à 3D pour former des supercristaux de structure cubique à faces centrées (fcf). En contrôlant la vitesse de diffusion des NPs sur le substrat (croissance hétérogène), c'est-à-dire en contrôlant la taille des NPs, nous contrôlons la morphologie de ces supercristaux qui sont soit sous forme de film uniforme soit sous forme de structures ramifiées. Par ailleurs, nous montrons que l'utilisation partielle d'un « mauvais » solvant, l'éthanol, pendant la phase d'évaporation de la solution colloïdale permet de favoriser la « croissance » homogène de cristaux colloïdaux de NPs de cobalt. Ainsi, en contrôlant d'une part la taille des NPs de cobalt, et d'autre part les interactions entre le solvant et l'agent de passivation, nous contrôlons la « croissance » des supercristaux. De façon remarquable, ces études permettent, pour la premières fois, de mettre en évidence le rôle clé de la solvatation des ligands dans les mécanismes réactionnels gouvernant la croissance des supercristaux et de montrer l'analogie avec la croissance des NPs métalliques, gouvernées par les mêmes mécanismes.

CHAPITRE IV

Étude de l'oxydation de NPs de Co
en solution et par voie sèche
(cœur (Co_{hcp})/coquille (CoO) et auto-assemblées)

Introduction

Le contrôle d'interfaces métal/oxyde présente un grand intérêt tant pour la compréhension et l'optimisation des propriétés magnétiques que pour les électrodes de dispositifs de production ou stockage de l'énergie²⁵³ incluant par exemple les batteries au ions-lithium. Certains oxydes à base de Co, présentent de très bonnes propriétés d'insertion. L'augmentation de l'anisotropie magnétique résultant de l'effet d'interaction d'échange à l'interface, en particulier, Co(ferro)@CoO(antiferromagnétique), doit permettre de repousser la limitation superparamagnétique de ces particules de taille nanométrique, et ainsi permettre leur valorisation dans des dispositifs.^{19,64,65} Depuis quelques années, l'analyse de l'interaction d'échange suscite des études de plus en plus nombreuses (*Voir Etat de l'art*), essentiellement pour deux raisons : i) cet effet spécifique intéresse pour le développement de vannes de spin, de mémoires MRAM de jonctions magnétiques à effet tunnel et de dispositif spintroniques. ii) D'un point de vue fondamental, l'origine de l'effet d'interaction d'échange induite par l'interface Co/CoO n'est pas complètement élucidé.

Pour l'ensemble de ces raisons, il est intéressant de maîtriser le processus d'oxydation dans les NPs de Co, afin de favoriser la formation par exemple de NPs d'oxydes complexes cœur/coquille, Co(ferro)@CoO(antiferromagnétique) ayant des caractéristiques structurales (tailles et cristallinités du cœur, de l'interface et de la coquille) et propriétés optimales. D'autre part, l'effet des interactions dipolaires entre les NPs sur l'interaction d'échange, n'est, à ce jour, documenté que d'un point de vue théorique. Maîtriser l'élaboration d'assemblages de NPs cœur/coquille, caractérisées par un ordre mésoscopique 3D contrôlé permettrait de confronter les modélisations au réel.

Deux stratégies d'oxydation seront utilisées, l'une en solution, l'autre à sec sur des NPs supportées. Des études de recuits seront par ailleurs menées dans le but de favoriser une cristallinité optimale des composés Co et CoO. Ces recuits seront réalisés soit après le processus d'oxydation c'est-à-dire directement sur les NPs cœur (Co)/coquille (CoO), soit sur les NPs de Co natives. Une caractérisation sommaire des propriétés magnétiques sera faite.

4.1 Elaboration de NPs cœur (Co_{hcp})/coquille (CoO)

L'oxydation de NPs métalliques est menée selon deux stratégies :

- i) en solution sur les NPs dispersées dans un solvant
- ii) en phase sèche sur les NPs déposées sur substrat.

4.1.1 Elaboration de NPs cœur (Co_{hcp})/coquille (CoO) par un processus d'oxydation en solution, mené sur les polycristaux cfc de Co

4.1.1.1 Oxydation menée en présence d'un excès d'acide dodécanoïque

Les études préliminaires que nous avons menées montrent qu'une solution colloïdale de NPs de Co de 7,2 nm passivées d'acide dodécanoïque soumise à un bullage d'oxygène ou d'air pendant quelques minutes conduit, après une douzaine de jours à des NPs Co@CoO composées d'un cœur métallique et d'une coquille de CoO d'environ 5,2 nm et 2,2 nm, et de diamètre global de 9,6 nm. Malheureusement, ces NPs ne sont pas stables. Cela est illustré sur les images MET

(Figure 4.1) qui montrent leur facile coalescence pour finalement précipiter au bout de deux mois environ.

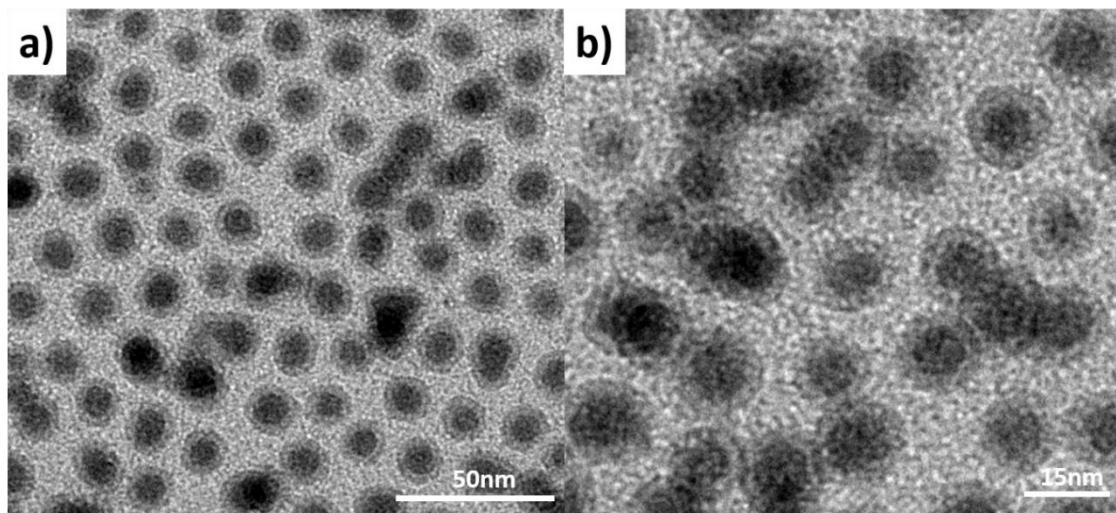


Figure 4.1. Image MET de NPs de Co@CoO obtenues par d'oxydation en solution de NPs de Co en excès d'acide dodécanoïque a) agrandissement de b)

Cette stabilité limitée est expliquée par une mauvaise passivation des NPs. L'acide dodécanoïque, de façon bien établie, constitue un très bon ligand pour le Co métallique car il interagit de façon covalente avec le métal.²²¹ L'oxydation superficielle des NPs de Co, induit le changement de la nature du matériau de surface et l'augmentation du diamètre total de la NP. La transformation du métal en oxyde pourrait expliquer l'instabilité des NPs. En effet, bien qu'il soit établi dans la littérature que les molécules d'acide aliphatiques restent de bons candidats pour passer efficacement un oxyde comme CoO²²¹, les analyses de spectroscopie IR que nous avons menées (*cf. Chapitre V*) montrent que la liaison chimique entre l'acide dodécanoïque et la surface du CoO est plus faible comparé à la liaison initiale avec le cobalt métal. Par ailleurs, l'augmentation de la taille des NPs de 7,7 nm à 9,6 nm lors de leur oxydation, entraîne une augmentation non négligeable de leur surface, d'environ 64 %. Si l'on fait l'hypothèse que la quantité de chaînes en C12 disponible pour passer la NP oxydée reste de l'ordre de celle qui passivaient la NP de Co, il en résulte une forte diminution du taux de couverture de la NP oxydée. En supposant un taux de couverture de la NP de Co d'environ 2,7 molécules/nm² (*voir Annexe*), l'augmentation de taille lors de l'oxydation, ferait passer ce taux à 1,7 molécules/nm² c'est à dire une baisse du taux de couverture surfacique de 35% pour les NPs partiellement oxydées.

La stabilité limitée des NPs Co@CoO s'expliquerait donc par une faible interaction ligand/CoO et/ou un taux de couverture insuffisant. Pour pallier cette difficulté, nous avons réalisé plusieurs expériences d'oxydation menées comme décrit précédemment, en rajoutant, avant d'amorcer le processus d'oxydation, de l'acide dodécanoïque à des concentrations variables (20µL à 5×10^{-3} M et 5×10^{-1} M dans 1 ml de solution colloïdale). Dans tous les cas, les observations faites au MET montrent que la taille et le contraste des NPs diminuent de façon significative. Après quelques jours, nous observons des NPs de l'ordre de 2 nm de diamètre, probablement oxydées dont l'étude de diffraction électronique n'a pu déterminer la nature de l'oxyde du fait de sa faible cristallinité. Dans ces conditions, il semble donc que l'acide en C12 ajouté en excès détruire progressivement les NPs.

4.1.1.2 Oxydation menée en présence d'un excès d'amines

A la vue de ces résultats, les expériences ont été menées non plus avec un excès d'acide dodécanoïque mais en présence d'hexadecilamine (HDMA). Ce choix nous est dicté par les résultats obtenus par différents groupes qui ont montré l'importance de l'utilisation des amines lors de l'oxydation de NPs de Co en NPs de CoO,²⁵⁴ Co@Co, comme Johnas et Shrikant.^{125,255} Jhonas en particulier a montré que l'oxydation de NPs de Co favorise la formation de NPs creuses de CoO (après 6 mois) en présence d'acide oléïque alors que des NPs Co@CoO sont formées en présence de tridodecylamine. Dans leur cas, l'amine stabilisera donc mieux le Co que l'acide oléïque.¹²⁵

4.1.1.2.1- Etape d'oxydation des NPs de Co_{cfc} (Echantillon 1)

Une solution colloïdale de polycristaux de Co cfc de 7,2 nm, passivées à l'acide dodécanoïque est préparée avec une concentration en NPs de $8 * 10^{-3}$ M dans de l'hexane (*cf. Chapitre II*). On ajoute 50 µl de HDMA 0,1 M à la solution. Tout de suite après cet ajout, la solution est soumise à un bullage d'air pendant 2 min, à température ambiante (Figure 4.2-Etape 1).

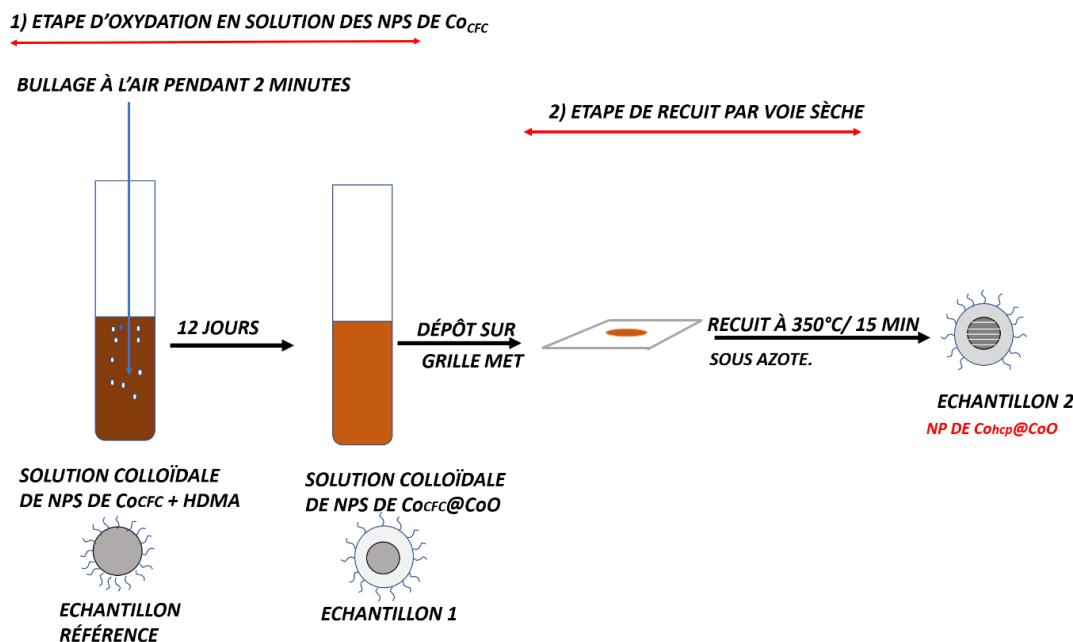


Figure 4.2. Elaboration de NPs Cohcp@CoO par oxydation en solution de NPs de Co_{cfc} suivie d'un recuit en phase sèche.

Après 12 jours, le diamètre du cœur et l'épaisseur de la coquille sont respectivement de l'ordre de 4,4 nm et 2.0 nm ce qui donne un diamètre moyen total de la NP d'environ 8,8 (Figures 4.3a-c, Tableau 4.1). Les histogrammes correspondants (Figures 4.3d-f) montrent que les populations obtenues sont homogènes en taille (11% de distribution de taille), avec des dispersions des dimensions de cœur et de coquille égales respectivement à 14 %, 15%. L'étude menée par diffraction électronique montre deux anneaux diffus, caractéristiques d'un composé amorphe, correspondant aux distances $0,204 \text{ nm} \pm 0,001 \text{ nm}$ et $0,120 \pm 0,001 \text{ nm}$, signature observée pour les NPs de Co cfc natives, mal cristallisées (Figure 4.4a).⁶¹ Aucun anneau correspondant à de l'oxyde de Co n'est pas observé, révélant l'absence de cristallisation de la coquille d'oxyde.

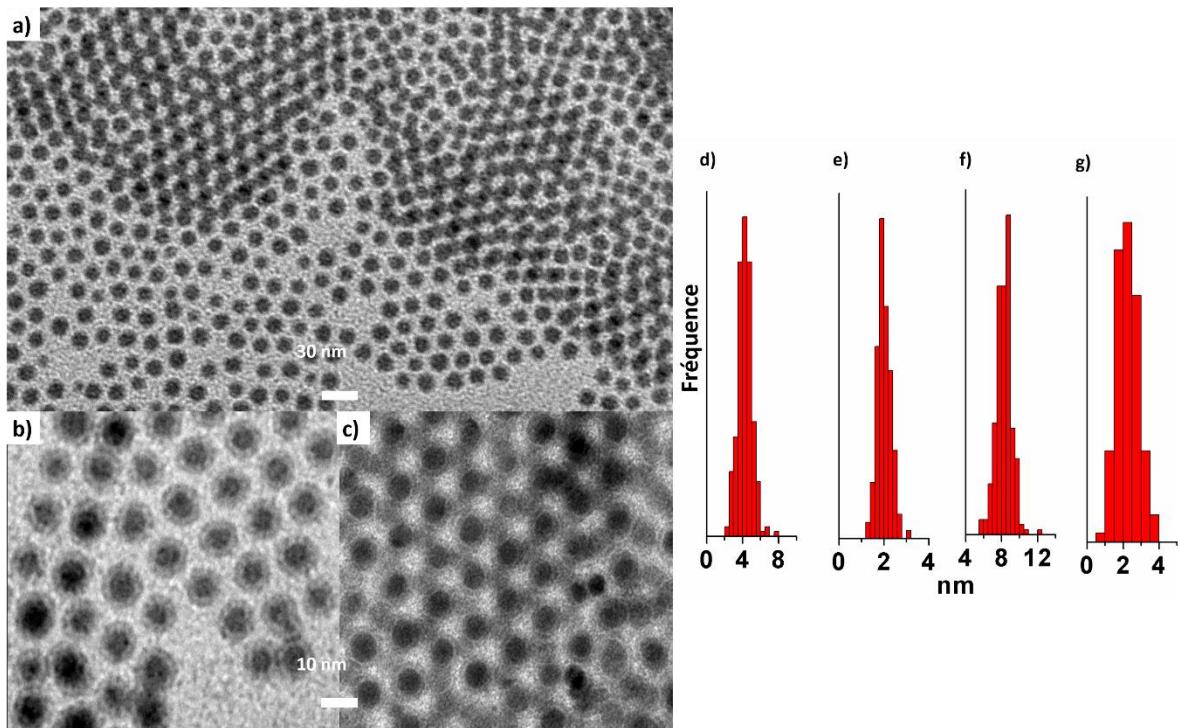


Figure 4.3. Image MET des NPs $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$ obtenues par oxydation en solution des NPs de Co_{cfc} a) Agrandissement de la monocouche b) Agrandissement de la multicouche c). Histogrammes de taille des cœurs d), des coquilles e), des NPs $\text{Co}@\text{CoO}$ f) des distances interparticule, D_{ip} g) (Voir Schéma Figures 4.2).

La Figure 4.4b montre également l'absence de cristallinité du cœur et de la coquille. Contrairement aux NPs cœur/coquille obtenues en utilisant comme seul agent passivant l'acide dodécanoïque (originel), nous montrons ici que l'ajout de HDMA, avant le début du processus d'oxydation, permet une grande stabilité des NPs, et, en particulier, empêche leur coalescence et leur rapprochement.

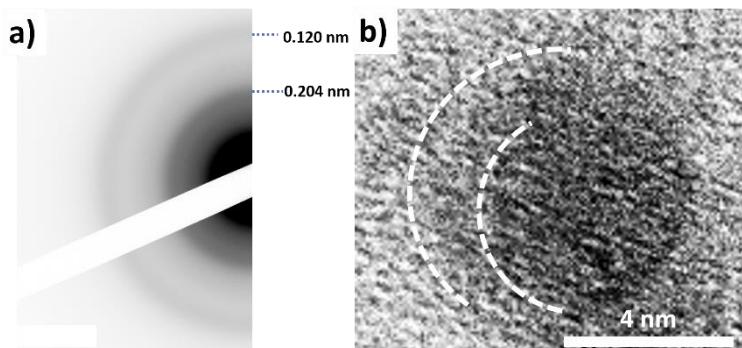


Figure 4.4. Image de diffraction électronique d'une population de NPs de $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$ obtenues par un processus d'oxydation en solution des NPs de Co (voir Figures 4.2 et 4.3 a) et image MET à Haute Résolution d'une nanoparticule de $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$ b).

Ce résultat est en accord avec le travail de Jhonas, obtenant une population de NPs $\text{Co}@\text{CoO}$ passivés par une amine et un acide carboxylique.¹²⁵ Cette stabilité remarquable est également illustrée par la tendance qu'on ces NPs à s'organiser spontanément en monocouches dans une structure hexagonale et en bicouches (*Figure 4.3a-c*).

L'histogramme des distances inter-particules D_{ip} , (Figure 4.3g) montre un D_{ip} moyen de l'ordre de 2,2 nm. Les longueurs de chaînes alkyles de l'HDMA et de l'acide dodécanoïque étant respectivement de l'ordre de 1,7 nm et 2,5 nm, ce D_{ip} témoigne de l'existence d'une couche passivante dense autour des NPs Co@CoO-

4.1.1.2.2 Etape de recuit des NPs cœur (Co_{cfc}) / coquille CoO (Echantillon 2).

Afin d'augmenter la cristallinité des NPs Co@CoO obtenus, nous avons réalisé leur recuit « à sec ». La grille MET sur laquelle sont déposées les NPs Co@CoO est placée dans un tube en pyrex scellé, sous atmosphère d'azote (Figure 4.2 Etape 2). L'échantillon est placé dans un four, lui-même sous flux d'azote dont la température est de 350°C. Après 15 min, l'échantillon est mis à refroidir à température ambiante. L'étude MET (Figures 5a-b) montre qu'un tel recuit ne détruit pas les NPs qui gardent leur intégrité.

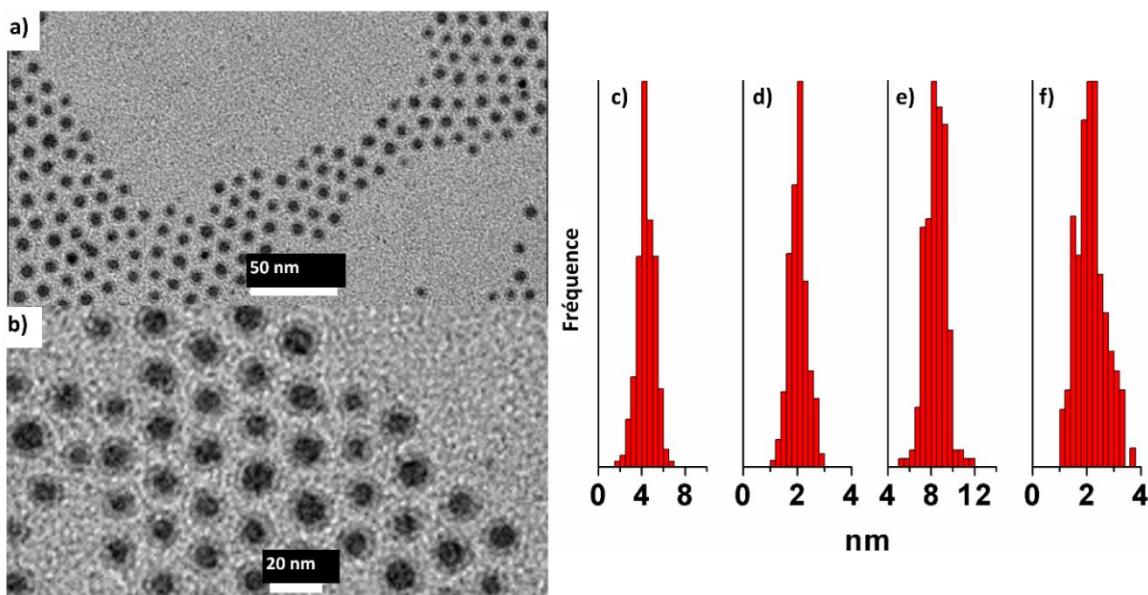


Figure 4.5. Image MET de NPs de Co_{hcp}@CoO obtenues par oxydation en solution des NPs de Co suivie de leur recuit **a)** agrandissement de (a) **b)** Histogrammes de taille des cœurs **c)**, des coquilles **d)**, des NPs Co_{hcp}@CoO **e)** et des distances interparticule, D_{ip} **f)**. (Voir schéma 4.2)

Aucune coalescence entre NPs n'est détectée et nous observons toujours sans ambiguïté un contraste cœur/coquille. Le diamètre des cœurs, l'épaisseur des coquilles et le diamètre total des NPs restent inchangés, respectivement égaux à 4,4 nm, 2,0 nm et 8,4 nm. Les dispersions de tailles correspondantes sont respectivement égales à 18 %, 15 % et 11 % (Figure 4.5c-e Tableau 4.1). Nous constatons que l'échantillon garde une distribution de taille étroite, même si la distribution de taille des cœurs métalliques est un peu plus large. Ces caractéristiques structurales révèlent à nouveau une homogénéité importante des NPs et aussi une grande stabilité thermique dans la gamme étudiée.

L'image de diffraction électronique (Figure 4.6a) montre plusieurs anneaux fins avec des distances de 2,18, 2,01, 1,90, 1,50, 1,27, 1,10 et 1,02 Å correspondant respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (200) du Co hcp. La finesse des anneaux atteste d'une bonne cristallinité hcp. Les images MET montrent des plans réguliers caractérisés par une distance de 1,90 Å (Figure 4.5b) typiques des plans (101) du Co hcp confirmant la bonne cristallinité du Co métallique.

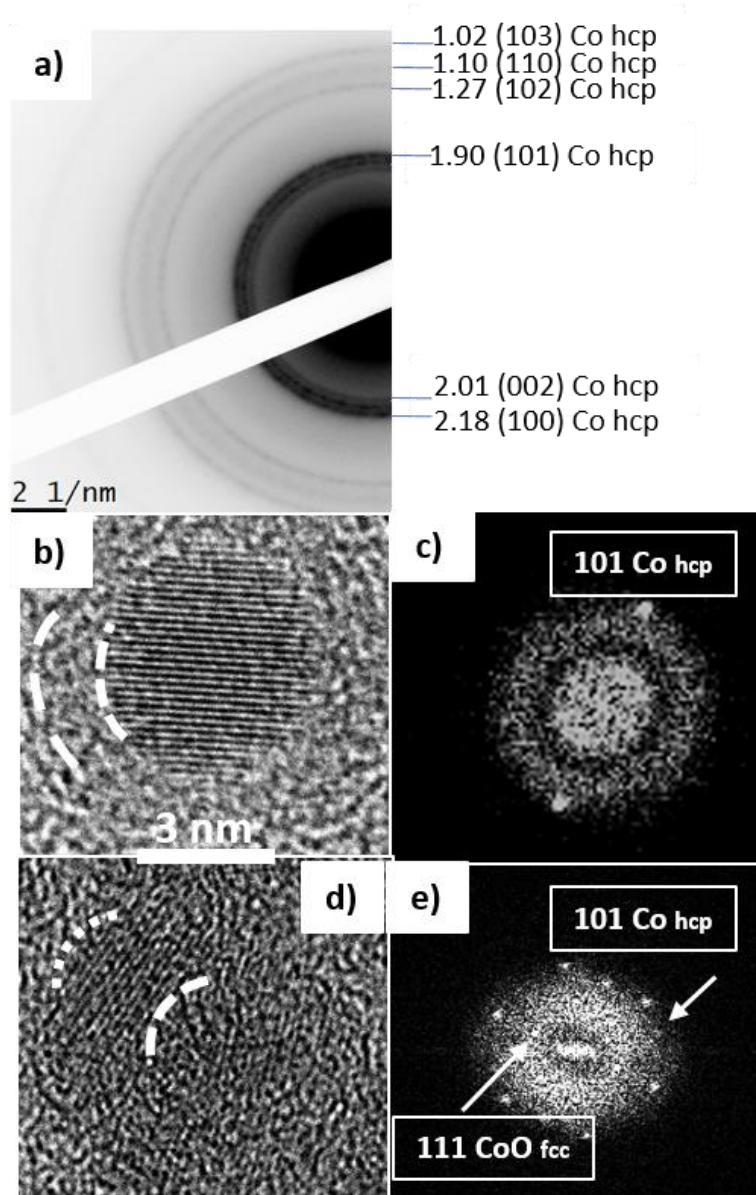


Figure 4.6. Diffraction électronique d'une assemblée de NPs de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ obtenues par oxydation en solution des NPs de Co suivie d'un recuit **a)**, image HRTEM d'une NP de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ **b)** transformée de Fourier correspondante **c)**, image HRTEM d'une NP de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ ayant subi les effets d'une longue exposition au faisceau électronique du TEM **d)** transformée de Fourier correspondante. (Voir schéma Figure 4.2)

En revanche, aucune signature de l'oxyde de cobalt n'est observée en accord, comme précédemment, avec une absence de cristallisation de la coquille oxyde. Ce n'est qu'en exposant longuement l'échantillon sous le faisceau électronique, que les plans cristallins du CoO de la coquille, apparaissent du fait du recuit provoqué par l'échauffement *in situ* (*Figure 4.6d*). La transformée de Fourier (*Figure 4.6e*) révèle alors les réflexions 111 du CoO à 2,46 Å. Cette étude témoigne de la présence de l'oxyde de cobalt monovalent. Cette stratégie, déjà utilisée par ailleurs¹⁰¹ permet d'identifier un matériau initialement amorphe en le soumettant à la puissance du faisceau d'électrons amorçant ainsi sa cristallisation et donc permettant son identification.

Echantillon	NPs	Diamètre des NP Co/CoO ±0,1 nm	σ %	Diamètre du cœur de Co ±0,1 nm	σ %	Epaisseur de la coquille ±0,1 nm	σ %	Distance interparticule ±0,1 nm	σ %
Référence	NPs de Co	7,2	11	--	--	--	--	2,1	10
1	Co _{cfc} @CoO	8,3	11	4,4	14	2,0	15	2,2	26
2	Co _{hcp} @CoO	8,4	11	4,4	18	2,0	15	2,1	25
3	Co _{hcp}	6,1	12	--	--	--	--	2,5	23
4	Co _{hcp} @CoO	8,2	11	4,1	17	1,9	18	1,6	24
5	Co _{hcp} @CoO	9,5	10	5,8	19	1,8	14	2,1	26

Tableau 4.1. Caractéristiques structurales des NPs de Co_{cfc}, Co_{hcp}, Co@CoO et Co_{hcp}@CoO obtenues lors des pour les différentes études menées.

Cette étude montre que l'oxydation en solution des NPs de Co suivie d'un recuit favorise la formation de NPs Co_{hcp}@CoO, uniformes en taille (de cœur et de coquille) et dont le cœur est monocristallin hcp. La coquille d'oxyde apparaît amorphe. Résultant de leur grande stabilité et uniformité géométrique, ces NPs s'auto-organisent en monocouches de structure hexagonale et bicouches. Ces dernières, obtenues pour la première fois, permettent d'envisager avec confiance la formation d'organisation sur plus longue distance, à 3D, de ces NPs Co_{hcp}@CoO.

4.1.2 Elaboration de NPs cœur (Co_{hcp})/coquille (CoO) par un processus d'oxydation en phase sèche

4.1.2.1. Oxydation menée sur les monocristaux hcp de Co

L'oxydation est ici réalisée non pas sur des polycristaux de Co cfc mais sur des monocristaux de Co hcp, obtenus par recuit en solution de polycristaux de Co cfc. Contrairement à l'approche précédente, les NPs ne sont pas oxydées en solution mais en milieu gazeux après avoir été déposées sur un substrat. Il s'agit d'une oxydation en phase sèche (Figure 4.7). Deux étapes sont nécessaires :

- i) le recuit des NPs de Co (*Figure 4.7 Etape 1*)
- ii) leur oxydation en milieu gazeux (*Figure 4.7 Etape 2*)

4.1.2.1.1. Etape de recuit des NPs de Co_{cfc} (*Echantillon 3*)

(i) Les monocristaux de Co hcp sont obtenus par recuit en solution des NPs natives (polycristallines) selon un processus déjà mis au point au laboratoire.⁶¹ Une solution colloïdale de NPs de Co (7,4 nm, passivées d'acide dodécanoïque et dispersées dans l'hexane avec une concentration en NPs de 1×10^{-2} M dans un volume de 2ml) est évaporée pour retirer le solvant d'origine. La « poudre » est ensuite re-dispersée dans 5 ml de dioctylethér. Le recuit est réalisé dans un ballon à reflux à quatre cols permettant un flux d'azote, le contrôle en température, l'injection et le prélèvement de la solution avec une seringue pour éviter l'oxydation du métal. La solution est chauffée jusqu'à 140°C avec une montée en température de 10°C par minute puis plus lentement avec une montée en température de 2°C par minute jusqu'à 250°C. La solution est maintenue à cette température pendant 60 min puis refroidie à température ambiante. L'ensemble du processus est mené sous agitation avec un barreau aimanté. Après avoir refroidi, la solution est prélevée, placée en boîte à gants sous flux d'azote et 0,5 ml d'acide dodécanoïque

de 5×10^{-3} M sont ajoutés afin d'éviter la coalescence entre NPs. Après une dizaine d'heures, la solution est lavée trois fois à l'éthanol puis les NPs sont dispersées dans 0,5 ml d'hexane. Quelques gouttes de cette solution colloïdale sont déposées sur une grille MET placée sur une feuille de papier. Comme illustré sur l'image MET (*Figure 4.8a*), les NPs de Co s'organisent dans un réseau hexagonal.

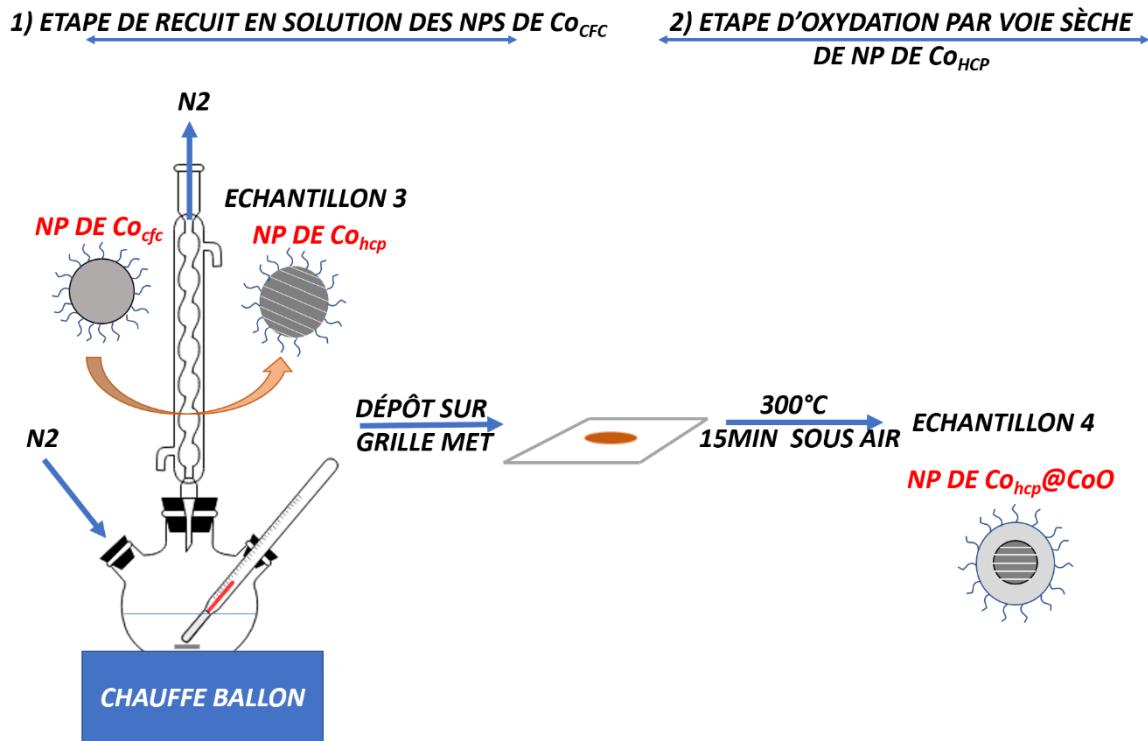


Figure 4.7. Elaboration de NPs de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ par oxydation en phase sèche de NPs de Co_{hcp} obtenues par recuit en solution de NPs de Co_{cfc} .

Le diamètre et la distance interparticule sont de l'ordre de 6,1 nm et 2,5 nm avec des faibles dispersions respectivement égales à 12 % et 23 % (*Tableau 4.1*). L'étude MET en « haute » résolution indique que les NPs sont monocristallines hcp.

4.1.2.1.2 Etape d'oxydation des monocristaux de Co hcp (*Echantillon 4*)

L'oxydation est menée par voie sèche, en exposant à l'air les monocristaux de Co hcp déposées sur une grille de MET. Pour cette étape, l'échantillon est placé dans un four, à 300 °C pendant 15 min. À sa sortie, il est mis à refroidir en boîte à gants, à température ambiante. Le résultat de ce protocole est illustré sur l'image MET (*Figure 4.8b, Tableau 4.1*). La majorité des NPs sont caractérisées par un bon contraste cœur/coquille. Le diamètre des coeurs, l'épaisseur des coquilles et le diamètre total sont respectivement égaux à 4,1 nm, 1,9 nm et 8,2 nm. Les dispersions correspondantes sont 17 %, 18%, et 11 % (*Figures 4.8c-e et Tableau 4.1*) révélant une assez bonne uniformité. Cette population de NPs, comparé à la précédente présente des caractéristiques structurales similaires, montrant que dans notre système, indépendamment de la cristallinité initiale, nous atteignons une « taille limite » de la coquille qui épouse le cœur métallique. Malgré le traitement relativement drastique auquel ont été soumis les NPs métalliques, celles-ci ne coalescent pas. Les études MET en haute résolution (*Figure 4.8g*) attestent d'un cœur de Co monocristallin hcp mais l'examen de la coquille ne détecte pas de plans atomiques définis. Parallèlement, une minorité de NPs, caractérisées par un contraste

homogène sont identifiés comme étant du CoO pur (Figure 4.8h). En effet, l'image MET et sa transformée de Fourier révèlent des pics et leurs harmoniques ($2,46 \text{ \AA}$ (111) et $4,92 \text{ \AA}$ (222)) permettant d'identifier sans ambiguïté l'oxyde CoO. La question qui se pose alors est de savoir pour quelles raisons, la coquille de CoO n'apparaît pas cristallisée alors que les NPs d'oxyde pur monovalent le sont ? Par ailleurs, ce résultat montre que quel que soit la cristallinité du départ du cœur métallique, mal cristallisé ou très bien cristallisé dans la structure hcp, la coquille de CoO, induite lors de l'oxydation, apparaît amorphe.

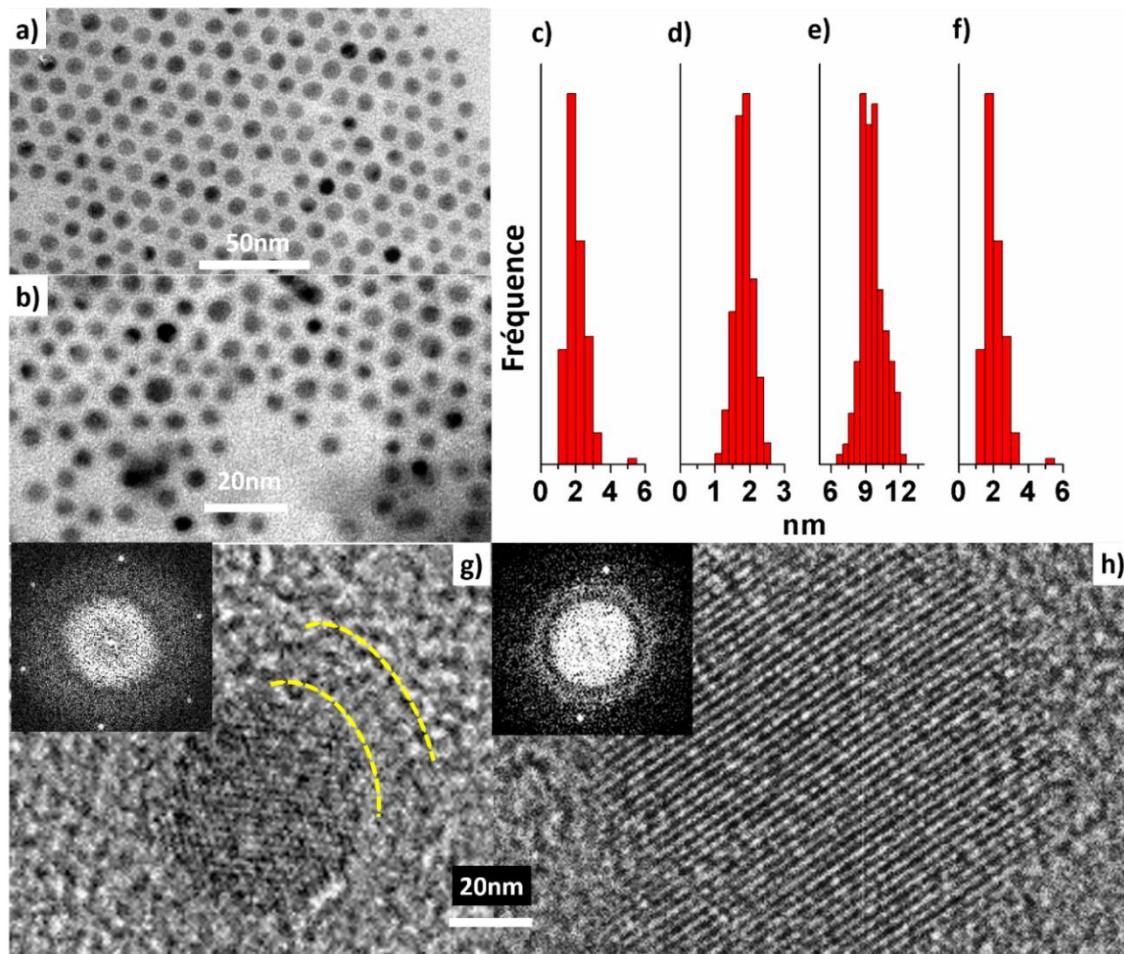


Figure 4.8. Image MET de NPs de Co_{hcp} obtenues après recuit en solution de NPs de Co_{cfc} **a)** NPs de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ obtenus après leur oxydation à $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 15 minutes par voie sèche **b)** Histogrammes de taille des coeurs **c)**, des coquilles **d)** des NPs $\text{Co}@\text{CoO}$ **e)** des distances interparticules, D_{ip} **f)**, image HRTEM d'une NP de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ **g)** image HRTEM d'une NP de CoO **h)**. En insert les transformées de Fourier correspondantes (Voir schéma Figure 4).

4.1.2.2 Oxydation menée sur les polycristaux de Co (Echantillon 4)

Pour ce protocole, la transformation cristalline du cobalt de la phase polycristalline à monocristalline hcp, par recuit, et son oxydation se produisent au cours d'une seule et même étape. (Figure 4.9).

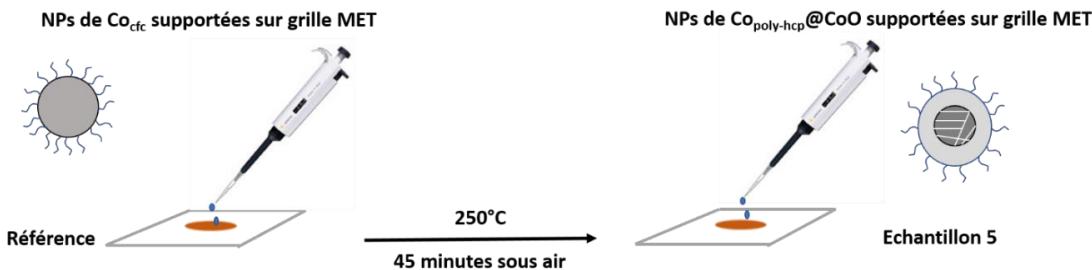


Figure 4.9. Elaboration de NPs Co_{poly-hcp}@CoO par un processus d'oxydation de NPs de Co_{cfc}, menée par voie sèche, à 250 °C et sous air.

Un tel processus est rendu possible par la stabilité des NPs de Co passivées par l'acide dodécanoïque. Les polycristaux de Co (7.7 nm) déposées sur grille MET sont exposés à l'air dans un four, dont la température est de 250 °C. Une série d'expériences a été réalisée avec différents temps d'exposition (15, 30 et 45 min) pour l'optimisation du recuit. Après ce traitement, les NPs sont refroidies sous flux d'azote en boîte à gants. Après 15 min, aucune oxydation du métal n'est détectée. Ce n'est qu'après 30 min qu'un contraste cœur/coquille est observé. L'image de diffraction électronique de cette population montre que les anneaux sont très diffus indiquant une quasi-absence de cristallinité. Après 45 min, comme le montrent les images MET à différents grossissements (Figures 4.10a-c) nous avons toujours des NPs avec une géométrie cœur/coquille, sans trace de coalescence. Cela est clairement visible dans la monocouche (Figure 4.10b) et bien que plus difficilement, dans le multicouche (Figure 4.10c).

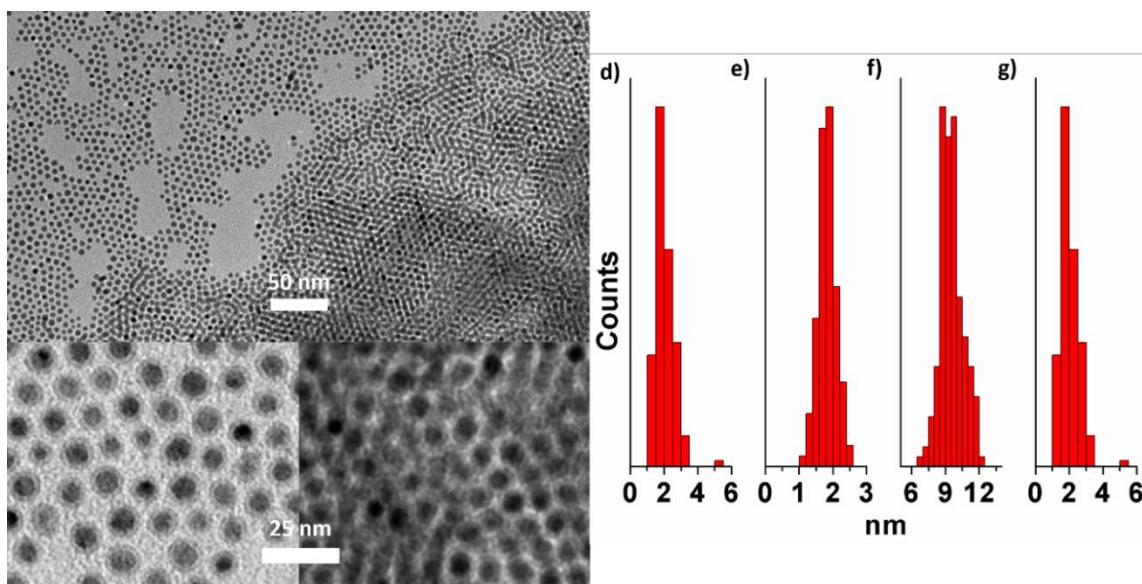


Figure 4.10. Image MET de monocouches et multicouches ordonnées de NPs de Co_{poly-hcp}@CoO obtenues par oxydation de NPs de Co_{cfc}, menée par voie sèche, à 250°C sous air a) Agrandissement de la monocouche b), Agrandissement de la multicouche c), Histogrammes de taille des cœurs d), des coquilles e), des NPs Co@CoO f) et des distances D_{ip} g). (Voir schéma Figure 4.9)

Le diamètre des cœurs, l'épaisseur de la coquille et le diamètre total sont respectivement égaux à 5,8 nm ($\sigma= 19\%$), 2.1 nm ($\sigma= 14\%$), et 9,5 nm ($\sigma= 10\%$) (Figure 4.10 d-f, Tableau 4.1). Le traitement thermique et d'oxydation, menée en une seule étape, permet donc de favoriser des organisations 2D et 3D de NPs de Co@CoO. L'étude par diffraction électronique, ne met toujours

pas en évidence d'anneaux fins, mais des anneaux diffus indiquant que dans ces conditions, nous ne pouvons pas obtenir la cristallisation du cœur métallique. Ce protocole mené avec un temps d'exposition de 60 minutes conduit à une coalescence des NPs.

4.2 Propriétés magnétiques des NPs de Co_{fcc} et cœur (Co_{fcc/hcp}) /coquille (CoO)

Afin d'étudier l'influence de la coquille de CoO sur le comportement magnétique du cœur de Co métallique dans nos échantillons, nous avons réalisé des mesures magnétiques macroscopiques à champ fort et à champ faible. Utilisant notre « savoir-faire » dans le contrôle de la nanocrystallinité du cœur de cobalt (§ 4-1-1-2-2), nous avons mené l'étude sur deux échantillons de cœur/coquille caractérisés soit par un cœur de Co fcc polycristallin soit monocristallin hcp. Un échantillon référence de NPs de Co métallique a aussi été étudié. Les mesures sont réalisées avec un SQUID selon des protocoles décrits ci-après. Les NPs sont déposées sur un substrat d'HOPG. Toutes les mesures magnétiques ont été menées avec un champ appliqué parallèlement au substrat.

4.2.1 Propriétés magnétiques de l'échantillon "référence": NPs de Co_{fcc} (7,9 nm).

L'échantillon référence est constitué de NPs de Co métallique, passivées d'acide dodécanoïque, caractérisées par un diamètre et une polydispersité respectivement de l'ordre de 7,9 nm et 10%. Les courbes d'aimantation en fonction de la température (courbes zero-field-cooled, field cooled ZFC-FC) sont présentées à la *Figure 4.11a*. Pour les mesures ZFC, l'échantillon est refroidi en absence de champ jusqu'à 3 K, les superspins sont alors désordonnés et l'aimantation proche de zéro. Un champ résiduel de 50 Oe est alors appliqué. L'augmentation de la température favorise le « déblocage » des superspins qui s'alignent progressivement dans la direction du champ appliqué et l'aimantation augmente jusqu'à atteindre un maximum correspondant à la température de blocage, T_b . Au-delà de T_b , le comportement est superparamagnétique; l'énergie thermique augmente de telle sorte que la dynamique de rotation des superspins est favorisée, de fait ceux-ci ne s'alignent plus selon la direction du champ et l'aimantation résultante diminue avec la température.

Les mesures FC sont réalisées de la même façon que les mesures ZFC, à la différence qu'un champ, ici de 50 Oe, est appliqué avant le refroidissement. La figure 4.11a montre que l'aimantation reste pratiquement constante de 3 K à 50K (*Tableau 4.2*) puis diminue jusqu'à T_b attestant de l'absence de fortes interactions entre les NPs. Au-delà de T_b , le comportement superparamagnétique induit à nouveau une diminution de l'aimantation avec la température, qui suit la décroissance de la ZFC. Les NPs de Co sont caractérisées par un T_b égal à 75 ± 3 K (*Tableau 4.2*). En tenant compte du champ résiduel appliqué de 50 Oe, cette valeur est en bon accord avec celle attendue pour des NPs de Co mal cristallisées, c'est à dire de faible anisotropie, et de 7,9 nm de diamètre.⁶² La faible largeur du pic de la ZFC à mi-hauteur ($\delta = 0,4$), est en bon accord avec une distribution étroite de la taille des NPs de Co (11%).⁶² En effet, la largeur de ce pic dépend de la distribution des énergies de barrière dans le système, plus celle-ci est large, plus le pic est large. L'énergie de barrière, E_b , est la somme de l'énergie d'anisotropie, $E_a = KV$ (où K est la constante d'anisotropie effective et V le volume de la NP), et de l'énergie d'interaction dipolaire interparticule, E_{dd} .

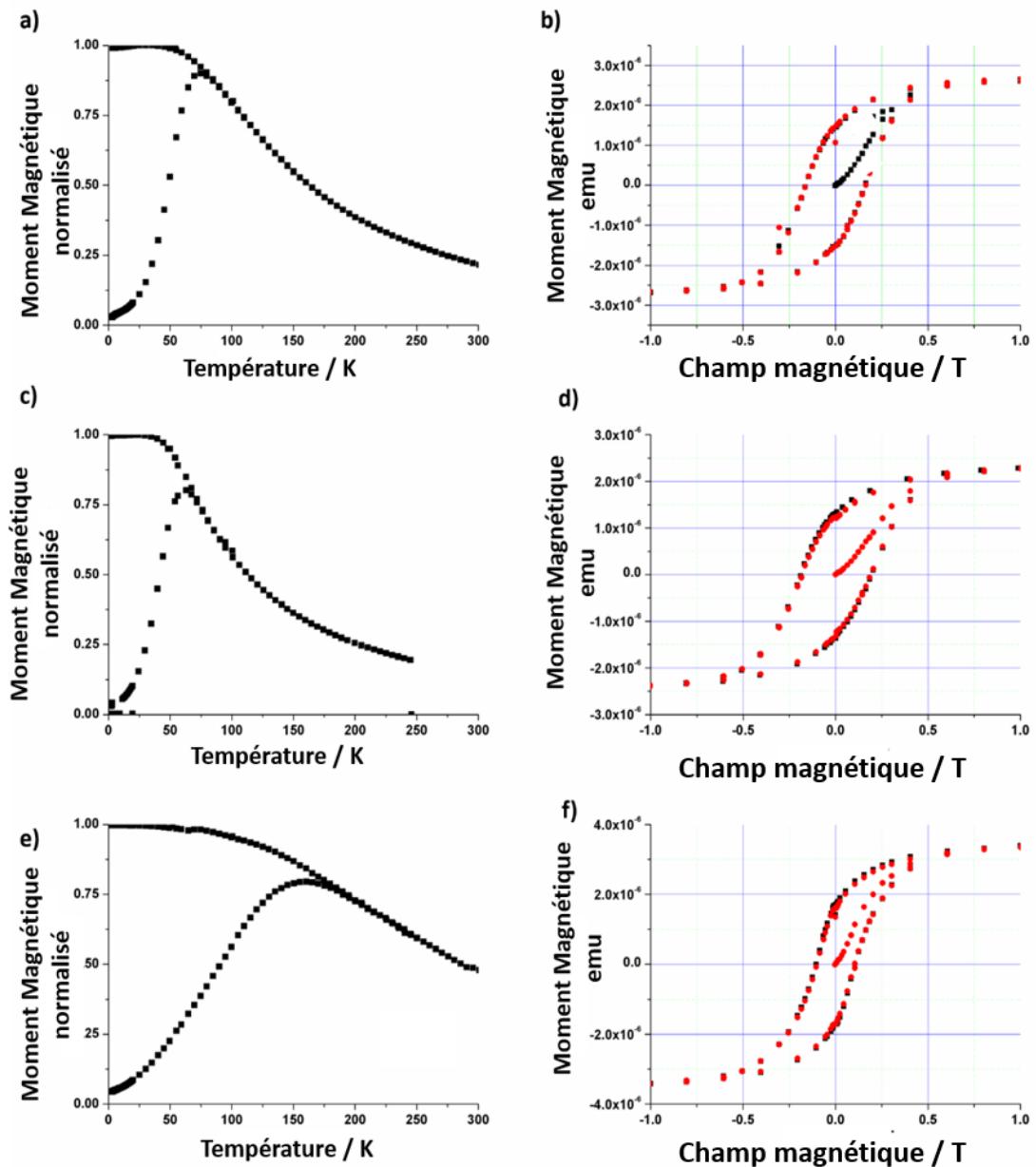


Figure 4.11. Courbes ZFC-FC d’assemblée de NPs de Co_{cfc} a), de NPs de $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$ c) et de NPs de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ e). Courbes d’hystérésis magnétiques enregistrées en mode ZFC (rouge) et FC 5T (noire), sur un assemblage de NPs de Co_{cfc} b), de NPs de $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$ d) et de NPs de $\text{Co}_{\text{hcp}}@\text{CoO}$ f)

La figure 4.11b montre la courbe d’aimantation en fonction du champ, faite à 5 K, après refroidissement *en absence de champ*. La saturation est atteinte vers 1T indiquant l’alignement de l’ensemble des superspins. La valeur du champ coercitif est égale à 1500 Oe avec une Mr/Ms de 0.50 (*Tableau 4.2*). Ces valeurs sont également en bon accord avec celles trouvées dans la littérature.⁶² La valeur du Mr/Ms de 0.50, rend compte d’une symétrie cubique des NPs. Les courbes d’aimantation réalisées en refroidissant sous un champ magnétique (5T, 2T et 0.12T), sont similaires. L’absence du décalage de la courbe sur l’axe du champ magnétique nous indique l’absence du phénomène du couplage d’échange.

4.2.2 Propriétés magnétiques de NPs (Co_{fc}) cœur 4.4 nm / (CoO) coquille 2.2 nm

Lorsque les NPs de cobalt cfc sont soumises à une oxydation (§ 4.1.1.2), nous favorisons des cœur@coquille, avec un cœur de Co cfc de 4,4 nm et une coquille de CoO (2,2 nm), dont les polydispersités en taille sont égales à 14%. Les deux composants sont très faiblement cristallisés. La courbe ZFC-FC et la courbe d'hystérésis réalisées dans les mêmes conditions que précédemment montrent que la température de blocage et le champ coercitif sont respectivement de l'ordre de 60K et 2000 Oe. (*Figure 4.11 c-d et Tableau 4.2*). Afin d'identifier, le cas échéant, un couplage d'échange significatif (*Etat de l'art*), des courbes d'hystérésis ont, comme précédemment, été réalisées en mode ZFC (5T, 2T et 0,12T). Quelle que soit l'intensité du champ appliqué, les courbes d'hystérésis sont similaires à celle réalisée en ZFC (*Figure 4.11d*)

En accord avec la littérature (106,^{98, 256}), l'augmentation du champ coercitif, ici de 1500 à 2000 Oe (*Figure 4.11d, Tableau 4.2*), rend compte de systèmes cœur (FM)/coquille (AFM) avec une composante AFM de faible anisotropie. Après le refroidissement de l'échantillon, les spins interfaciaux, dans le cœur et dans la coquille sont alignés dans la même direction. Lorsque le champ magnétique est inversé et que les spins dans le matériau FM commencent à se retourner, dans la mesure où l'anisotropie de l'AFM est très faible, les superspins du matériau l'AFM sont entraînés par les superspins du matériau FM. L'énergie supplémentaire associée à la création de cette nouvelle configuration dans l'AFM, se manifeste par une augmentation du champ coercitif dans les branches positive et négative, autrement dit, la courbe d'hystérésis tend à s'élargir de façon symétrique.

L'absence de décalage des boucles d'hystérésis, nous indique l'absence d'un couplage d'échange FM/AFM important, pourtant attendue dans ces systèmes (cf. § 1.5), que nous expliquons par l'anisotropie trop faible du matériau AFM. Pour étayer notre propos, revenons à ce qui se passe lorsque l'anisotropie du matériau AFM est importante. Comme précédemment, le refroidissement de l'échantillon favorise l'alignement des superspins interfaciaux à la fois dans les matériaux FM et l'AFM. Lorsque le champ magnétique est inversé (vers les valeurs négatives), les superspins du matériau FM commencent à se retourner mais ceux du matériau AFM, contrairement au cas précédent, restent fixes. De fait, ces derniers tendent à empêcher le retournement des superspins dans le matériau FM. Le champ magnétique nécessaire à l'inversion de l'aimantation dans le matériau FM est donc supérieur comparativement au cas précédent. A l'inverse, lorsque le champ magnétique revient vers les valeurs positives, le retournement de spin dans le matériau FM est facilité, comparativement au cas précédent. La conséquence résulte en une dissymétrie de la courbe d'hystérésis le long de l'axe du champ magnétique.

Ces résultats mettent donc en évidence d'une part l'oxydation du Co, d'autre part, l'absence d'un couplage d'échange important entre le cœur métallique FM et la coquille d'oxyde AFM, inhérente à la trop faible anisotropie magnétocristalline de la coquille AFM.¹⁹ Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Tracy²¹ concernant des NPs de $\text{Ni}(\text{polycristal-fcc})@\text{NiO}(\text{amorphe})$ dont l'étude magnétique montre l'absence d'un couplage d'échange important avec une augmentation du champ coercitif et un élargissement du cycle d'hystérésis.

La diminution de la température de blocage de 75 à 60 K confirme l'absence d'un fort couplage d'échange Co/ CoO , qui, malgré la diminution de taille du cœur métallique, est consistente avec une faible couplage d'échange.

NPs	T _b (K)	H _c (Oe) En mode ZFC	H _c (Oe) En mode ZFC-FC	Mr/Ms	δ
Co _{cfc} 7.9 nm $\sigma = 10\%$	75	1500	1500	0.54	0.40
Co _{cfc} (4.4)@CoO(2.0nm) $\sigma = 11\%$ <i>Echantillon 1.</i>	60	2000	2000	0.56	0.43
Co _{hcp} (4.4)@CoO(2.0nm) $\sigma = 11\%$	150	1100	1100	0.51	0.50

Tableau 4.2. Caractéristique magnétiques extraites des courbes d'aimantation M(T) et M(H). (Voir Figure 4.11). T_b : Température de blocage, H_c : Champ coercitif, M_r :aimantation rémanente, M_s : aimantation à saturation δ :largeur courbe ZFC-FC à mi-hauteur

4.2.3 Propriétés magnétiques de NPs de cœur/ coquille Co_{hcp} (4.4nm)/ CoO (2.0nm)

Après leur recuit en phase sèche, les NPs de Co@CoO sont caractérisées par un cœur de Co monocristallin hcp et une coquille CoO mal cristallisée (§ 4.2.1.2). Les diamètres et épaisseur moyens sont très similaires à ceux de l'échantillon 1 avant recuit, avec toutefois une augmentation de la polydispersité en taille, essentiellement des cœurs de Co, de 4%. L'étude magnétique montre que le recuit favorise une augmentation du T_b de 60 à 150 K ainsi qu'une augmentation de la largeur du pic à mi-hauteur (de 0,43 à 0,50) (Fig 4.11e. et Tableau 4.2). La courbe d'hystérésis indique une diminution de H_c (Tableau 4.2 non recuit) de 2000 à 1100 K ainsi qu'une approche à saturation plus lente comparativement à l'échantillon 1 non recuit. L'augmentation du T_b est en bon accord avec la transition cristalline du Co de l'état polycristallin à monocristallin hcp.⁶² La diminution de H_c pourrait s'expliquer par la diminution de la taille du cœur de Co¹³ combinée à un couplage d'échange plus faible que dans le cas des NPs Co_{cfc}@CoO non recuit. Une diminution de l'interaction d'échange est mise en évidence par l'approche à saturation plus lente comparativement à l'échantillon natif. Elle s'explique par la différence de degré de cristallisation entre le cœur, parfaitement cristallisé, et la coquille très peu cristallisée, qui diminue le contact entre les deux matériaux, par ailleurs comme montré dans le Chapitre V, nous n'observons pas de couplage mécanique entre les deux phases magnétiques. L'élargissement de la ZFC rend compte de l'augmentation de la polydispersité de taille des cœurs de Co. Elle ne peut être la conséquence de la coalescence entre NPs, qui se traduirait par l'apparition d'un couplage d'échange entre NPs et par voie de conséquence par un décalage de la boucle d'hystérèse que l'on n'observe pas.

Cette étude magnétique des NPs cœur (Co)/coquille (CoO) met d'une part en évidence l'effet de la cristallinité du cœur de cobalt sur la température de blocage. D'autre part, elle confirme la géométrie cœur/coquille en montrant une augmentation du champ coercitif résultant de l'interaction Co (FM)/CoO(AFM). L'absence d'un décalage d'échange atteste toutefois que cette interaction est modérée ce que nous expliquons essentiellement par l'anisotropie trop faible de la coquille. Enfin, cette étude met en évidence l'homogénéité de nos systèmes en confirmant leur stabilité vis-à-vis de la coalescence.

Conclusions

Dans ce chapitre 4, nous avons élaboré des NPs d'oxydes complexes cœur/coquille, Co(ferro)@CoO(antiferromagnétique). Deux stratégies d'oxydation sont utilisées, l'une en solution, l'autre à sec sur les NPs supportées. Des études de recuits sont par ailleurs menées dans le but de favoriser une cristallinité optimale des composés Co et CoO. Ces recuits sont réalisés soit après le processus d'oxydation c'est-à-dire directement sur les NPs cœur (Co)/coquille (CoO), soit sur les NPs de Co natives. Nous montrons que les deux protocoles permettent de favoriser des NPs Co@CoO, homogènes en taille, dont le cœur cristallise dans une structure monocristalline hcp. Nous montrons aussi que ces NPs sont caractérisées par une grande stabilité permettant de les auto-assembler à 2D et 3D. Une étude préliminaire des propriétés magnétiques montre l'effet de la cristallinité du cœur métallique sur la température de blocage. Quelle que soit la cristallinité du cœur métallique, l'interface Co/CoO favorise un couplage d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique, modéré. L'absence de couplage d'échange important est attribuée à la faible anisotropie magnétocrystalline de la coquille amorphe d'oxyde.

CHAPITRE V

Analyse vibrationnelle
des NPs de Co et cœur(Co)/(CoO)coquille

5.1 Analyse vibrationnelle des NPs de Co

5.1.1 Spectroscopie Raman des NPs de Co

La stratégie de synthèse des nanoparticules de cobalt a été décrite dans le chapitre 2. Le contrôle de taille étudié par MET nous renseigne également sur la forme et la cristallinité des NPs. Mais la zone d'analyse est restreinte sur une centaine de nm² et l'échantillon doit être préparé spécialement sur la grille MET, rendant son utilisation impossible pour la plupart des autres techniques d'analyse. La spectroscopie Raman offre potentiellement l'avantage de sonder de façon non-destructive, et même non-invasive, des échantillons sur des surfaces de quelques micron² à quelques mm² selon l'optique choisie, voire sur de plus grandes surfaces par cartographie, rendant ainsi compte de l'homogénéité des objets. Préalablement une parfaite compréhension des signatures Raman est nécessaire et ce sera l'objet de ce chapitre.

Les mesures ont été conduites sur des échantillons constitués d'un dépôt de NPs à une concentration de $5 * 10^{-3}$ M (en atomes de Co) soit sur un substrat d'HOPG (comme utilisé pour le MET), soit sur un substrat constitué d'une plaque de verre recouvert de quelques µm d'or, évaporé sous atmosphère inerte d'azote pendant 24h.

Les échantillons sont ensuite caractérisés par diffusion des rayons X aux petits angles (*cf Chapitre 3*). La Figure 5.1 montre une image représentative obtenue au microscope optique (NPs de Co de 7.7 nm de diamètre déposées sur HOPG). Nous pouvons constater la présence d'un film polydomaines dont la surface de chaque domaine est d'environ 200µm². avec un épaisseur maximale de 100µm (mesuré par MEB).

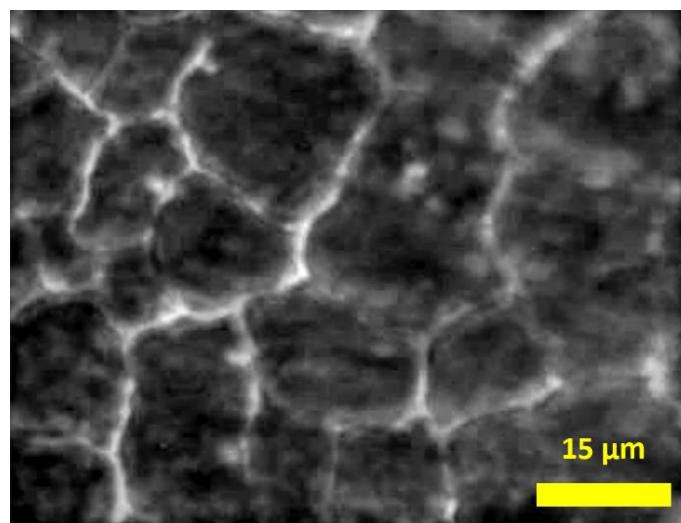


Figure 5.1. Image au microscope optique avec un objectif x100 de *supercristaux* composé de NPs de Co de 7.7 nm âgées de 5 jours.

Un spectre Raman mesuré sur l'ensemble de la gamme spectrale est présenté en Figure 5.2. Aux bas nombres d'onde on retrouve les modes de Lamb de la sphère isotrope (*cf. § 1.6*). La contribution éventuelle du substrat HOPG peut apparaître vers 1600, 2750 cm⁻¹ si l'épaisseur du dépôt de NPs est insuffisante (~100 µm). Un mode de cisealllement peut être observé à 44 cm⁻¹. Pour l'or, aucune contribution n'est attendue au-dessus de 20 cm⁻¹. L'habillage

organique est aussi susceptible de contribuer à la signature Raman, principalement dans les domaines des modes de déformation ($1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) et d'elongation ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) des groupes CH_n et cela sera discuté au § 5.1.6.

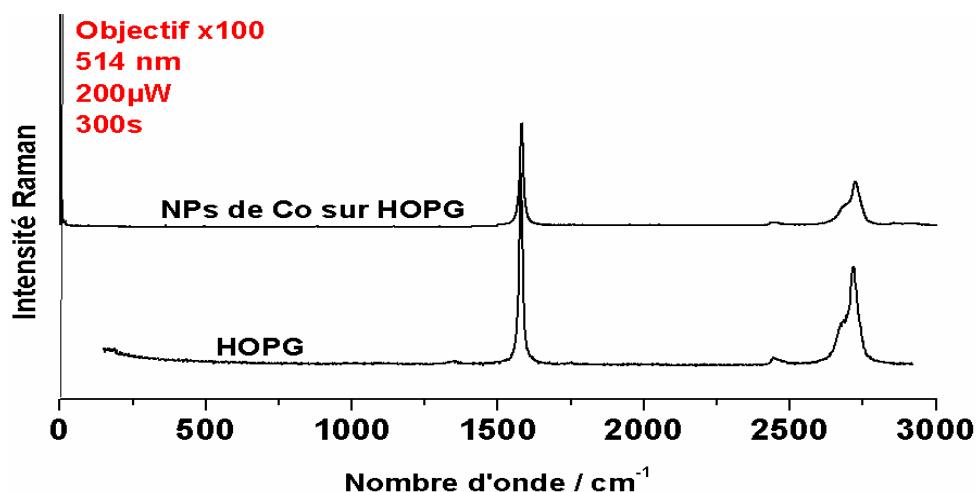


Figure 5.2. Spectre Raman de NPs de Co de 7.7 nm montrant la région spectrale de $0\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.

La mesure du nombre d'onde d'une bande située à très faible énergie demande quasiment une procédure métrologique. La justesse de l'instrument dépend fortement de la qualité du zéro, qualité qui dépend du calage des réseaux. La mesure symétrique Stokes-anti-Stokes permet de s'affranchir de ce problème mais le filtrage de la raie Rayleigh étant obtenue par l'alignement séquentiel de trois filtres est critique, et peut affecter la qualité spectrale autour de la raie Rayleigh. Enfin la connaissance de la température de la matière illuminée par le laser tout comme celle du volume effectivement analysé restent des questions difficiles qui seront discutées dans ce chapitre.

Le spectre Raman aux bas nombres d'onde (Figure 5.3) montre deux pics intenses à 19.9 et 10.2 cm^{-1} .

L'attribution des modes a été faite en considérant les mesures en polarisation d'un précédent travail.³⁰ La spectroscopie Raman polarisée explore le tenseur et informe donc sur la symétrie des vibration et l'orientation des unités vibrationnelles.¹⁶⁸ Les mesures Raman polarisées, sont faites successivement selon une polarisation de sortie parallèle ou perpendiculaire au plan du substrat. L'orientation du vecteur électrique de l'onde monochromatique cohérente du laser d'excitation, est donc fixée par l'orientation de l'échantillon. La mesure en sortie est faite en insérant un polariseur dans le chemin du rayon laser entre l'échantillon et le spectromètre. La mesure du rapport de dépolarisation ($R = I_{vv}/I_{vh}$) où I_{vv} est l'intensité de la bande Raman avec la perpendiculaire de polarisation au rayon laser et I_{vh} est celle parallèle à la dépolarisation de l'onde incidente. Elle permet de différentier un liquide ou amorphe d'un cristal. Comme on peut constater, en polarisation VH, le mode à 20 cm^{-1} n'est quasiment plus visible (Figure 5.3), montrant sa nature symétrique, caractéristique d'une vibration sphéroïdale.²⁵⁷ En revanche le mode aux plus bas nombres d'onde est peu affecté. Un rapport de dépolarisation de 0.71 (mesuré à partir par les spectres bruts), valeur proche à celle théorique (de 0.75) est mesuré pour le mode à 10.0 cm^{-1} , ce qui correspond au mode de Lamb quadrupolaire.³⁰ La variation d'intensité est fonction de la variation de polarisabilité pendant la vibration : le mode quadrupolaire implique une variation de α plus prononcée que le mode sphérique et donc une activité Raman plus importante comme a été mis en évidence par Simon *et al.*^{30,180,258} La distribution de taille très

étroite ainsi que la stabilité de ces nanomatériaux associées à la grande luminosité du spectromètre utilisé, rendent possible l'observation simultanée des modes quadrupolaire et sphérique.

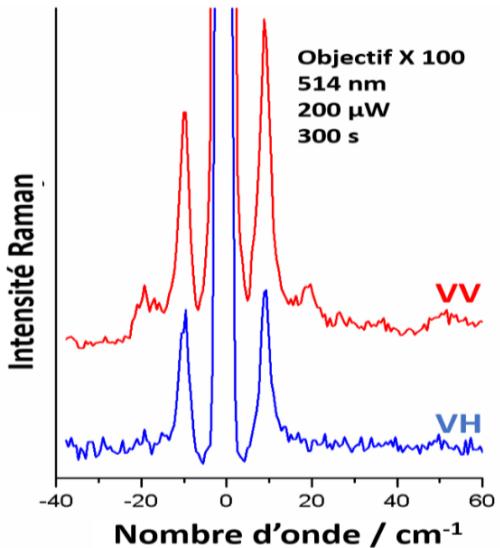


Figure 5.3. Spectres Raman aux bas nombres d'onde de NPs de Co de 7.7 nm.

Dans la littérature l'observation des modes de Lamb est expliquée par le fait que le plasmon maximise leur intensité, mais Simon *et al*³⁰ ont montré que du fait de l'exceptionnelle déetectivité des spectromètres à filtre Notch comme le HR800, bien que inférieur de 500 fois à celui des modes de Lamb non couplés à un Plasmon sont observables (le spectre UV-VIS, monotone, sans pic plasmonique, a été présenté dans l'état de l'art, cf. § 1.6).

5.1.2 Stabilité thermique des assemblées de NPs de Co

Les spectres présentés Figure 5.4a ont été enregistrés en utilisant des puissances d'illumination croissantes (50 μW à 5 mW) en gardant constante les autres conditions expérimentales. Les acquisitions ont été faites pendant 300s avec un objectif x50 longue distance, donc à très large ouverture numérique (0.9). Le diamètre du spot laser dans le plan xy est estimé de l'ordre de 1 à 2 μm (car la taille du spot et donc la quantité de matière analysée dépendent par le point de focalisation et la rugosité de la surface analysée)²⁵⁹. Les conditions d'acquisition de 200 μW sont un compromis entre un temps d'acquisition réduit et une préservation de l'intégrité de l'échantillon (pas de marquage observé au microscope optique mais certainement une certaine augmentation de la température). Le marquage dû aux dégâts du laser est visible à partir d'une puissance de 400 μW. Les analyses ont été conduites en changeant de spot pour chaque spectre enregistré à des puissances différentes.

Les spectres enregistrés à une puissance supérieure à 500 mW mettent en évidence que l'augmentation progressive de la puissance provoque un élargissement rapide de la largeur à mi-hauteur et de l'asymétrie du pic (Figure 5.4a). En fait un élargissement des pics est observable dès 200 μW (452 μW/μm²). Ces effets sont visibles jusqu'à une puissance de 600 μW, après laquelle un plateau est observable (Figure 5.4b) aussi bien pour la valeur du nombre d'onde que pour la largeur à mi-hauteur. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Sathe²⁶⁰ qu'avait fait un étude similaire sur des NPs de NiFe₂O₄ synthétisées par méthode sol-gel.

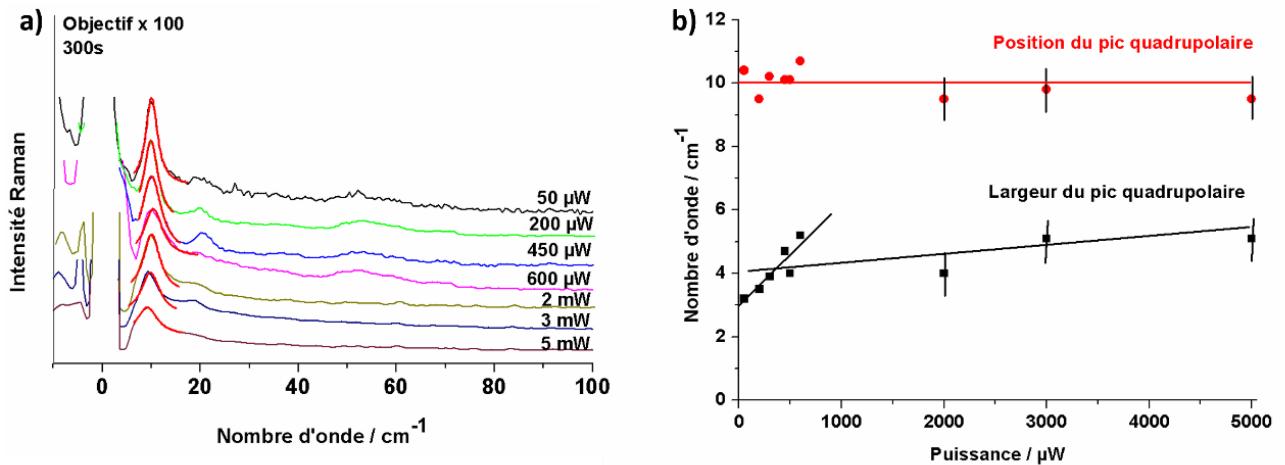


Figure 5.4. Evolution des spectres Raman en fonction de la puissance laser, a) ; largeur et position du mode quadrupolaire en fonction de la puissance, les droites sont des guides pour les yeux b)
(nanoparticules de Co de 7.7 nm de diamètre âgées de 5 jours)

Pour mieux appréhender la difficulté de contrôler la température de ces échantillons une série de mesures ont été faites dans un cryostat optique¹. Le cryostat est composé d'une chambre de métal traversée par un flux pompé d'une bonbonne d'hélium liquide. Une sonde mesure la température au niveau de l'échantillon, et que nous appellerons « température sonde ».

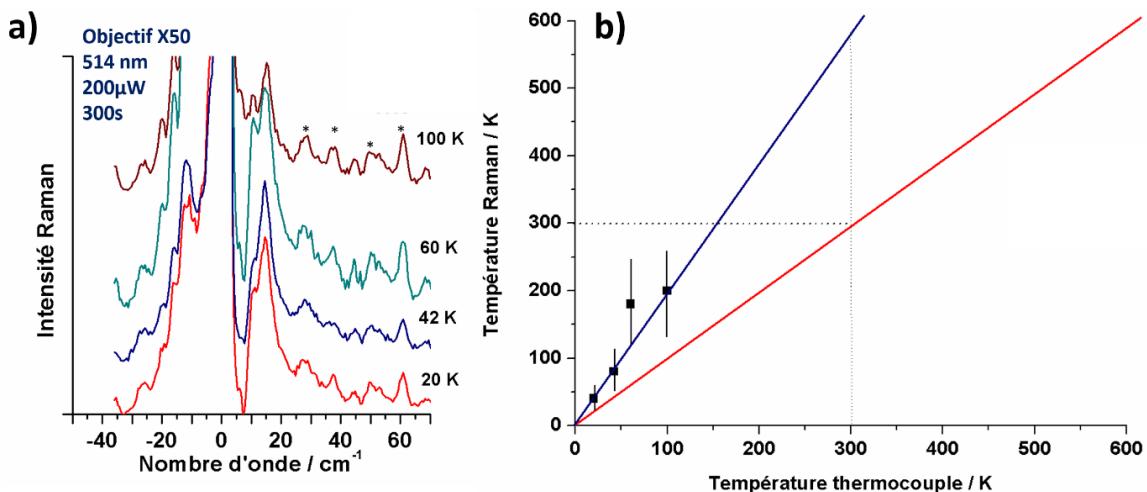


Figure 5.5. Spectres Raman de NPs de Cobalt enregistrés à différentes températures pour des NPs de Co de 7.7 nm a). Courbe T(thermocouple) vs T(réelle) b). Les * indiquent les principaux modes ro-vibrationnels des molécules N₂ présentent autour des NPs.

Bien que la conductivité thermique du substrat HOPG soit très élevée (1700 W/m K) cela ne permet pas une dissipation instantanée de la chaleur apportée par le laser malgré le refroidissement du flux d'hélium. Cela s'explique par la très forte absorption optique des nanoparticules qui visuellement apparaissent 'noires'. Dans la figure 5.5 nous montrons une série

¹ Cryostat Air Liquide

de spectres enregistrés à des températures ‘sonde’ allant de 20 à 100K. La température réelle de l’échantillon a été calculée en considérant la loi de Boltzman selon la procédure de Ben-Amotz,²⁶¹ qui met à profit la dépendance de la population des niveaux vibrationnels en fonction de la température. La population des phonons étant des bosons, est strictement liée à la distribution de Boltzmann et l’analyse des intensités des bandes Raman Stokes et anti-Stokes permet une mesure de la température vraie de l’objet diffusant.

$$T_{Raman} = -\ln\left(\frac{k}{hv_1c} \frac{I_{as}}{I_{st}} \frac{(v_0 - v_1)^3}{(v_0 + v_1)^3}\right)$$

Les calculs nous montrent clairement qu’il y a un décalage entre la température de la sonde et celle réelle de l’échantillon. Ces mesures montrent la difficulté d’éviter les phénomènes d’échauffement de l’échantillon sous le laser. Il est donc primordial de normaliser au mieux les conditions de mesure pour permettre les comparaisons. Notons que la température de fusion de l’acide dodécanoïque est de 317 K. Le changement de régime observé entre 200 et 600 µW ainsi que la modification observée par microscopie optique d’un échantillon chauffé (*Figure 5.6*) est en accord avec une transition : les amas de NPs ordonnées répartis de façon hétérogènes se réarrangent. Cela peut s’interpréter par une augmentation graduelle de la dynamique des chaînes organiques de l’habillage des NPs d’acide laurique, la température permettant une mise en rotation dièdrales quasi libre, comme dans une phase liquide, donnant ainsi la possibilité au dépôt de NPs de se réarranger sur le substrat. Ce désordre dynamique expliquerait ainsi l’élargissement et l’asymétrie des modes aux bas nombres d’onde.

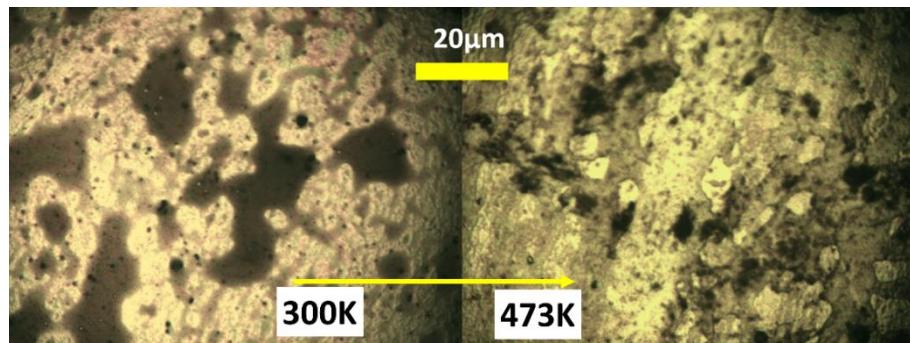


Figure 5.6. Image obtenue au microscope optique d’un dépôt de NPs de Co de 7.2 nm de diamètre porté de 300 à 473 montrant les effets de la chaleur sur la morphologie macroscopique.

5.1.3 Effets de cristallinité de NPs de Co de 7.7nm.

5.1.3.1 Effet de la nanocrystallinité sur la signature vibrationnelle.

L’influence de la nanocrystallinité sur les signatures vibrationnelles des nanoparticules de cobalt a été peu étudiée, Lisiecki *et al*²⁶². ont montré en utilisant une mesure acoustique picoseconde pompe-sonde que la fréquence de vibration du mode de respiration des nanoparticules de cobalt à 20 cm⁻¹ n’était pas sensible à la cristallinité. Cependant il a été montré par Portales *et al*^{181,27} que les spectres Raman de NPs d’or de 5 nm de diamètre étaient caractérisés par des allures différentes en fonction du degré de cristallinité du nanomatériau. Pour un échantillon composé par des NPs d’or polycristallines, le spectre Raman montre des modes sphérique et quadrupolaire, prédis par Lamb pour une sphère isotrope. En revanche, en analysant un échantillon composé par des NPs parfaitement cristallisées (fcf), une levée de dégénérescence (3

cm^{-1}) du mode quadrupolaire en 2 modes T_{2g} (7.8 cm^{-1}) et E_g (4.8 cm^{-1}) est visible. Cette levée de dégénérescence a été attribuée à l'anisotropie des particules monocristallines, le modèle de Lamb ayant été formulé pour des objets parfaitement isotropes.

Pour observer cette éventuelle levée de dégénérescence dans le cas de nos NPs de Co nous avons analysé dans des conditions parfaitement identiques un échantillon composé de NPs "natives" polycristallines cfc et un échantillon de NPs monocristallines hcp obtenues par un recuit sous flux d'azote pendant 15 min à 350°C ¹⁶. Les nanoparticules natives ont un diamètre moyen de 7.6 nm avec une distribution de taille du 11%. Les NPs utilisées dans le cadre de ces expériences proviennent du même lot pour éviter l'introduction de variables supplémentaires. Les spectres Raman sont assez similaires (Figure 5.7). On observe un léger décalage du pic quadrupolaire qui passe de 9.2 cm^{-1} (pour l'échantillon polycristallin) à 9.6 cm^{-1} pour l'échantillon monocristallin (Tableau 5.1), cette faible variation est en accord avec la réduction de 0,5 nm du diamètre des nanoparticules observées par Lisiecki lors du recuit.

- la largeur à mi-hauteur passe de 3.2 cm^{-1} à 3.7 cm^{-1} , un changement comparable à la résolution du spectromètre ($\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$) mais l'observation de la forme du spectre est en accord avec un éclatement. La deconvolution du pic quadrupolaire présentée (Figure 5.7 insert) montre deux composantes à 8.0 et 9.2 cm^{-1} . L'éclatement de 1.1 cm^{-1} serait alors la levée de dégénérescence des NPs monocristallines hcp. La déconvolution en tenant compte d'un seul pic nous confirme ce que a été dit.

- on observe aussi que le recuit a provoqué une augmentation de la signature ro-vibrationnelle de N_2 (mode principal à 62 cm^{-1} et bandes accessoires régulièrement espacées de part et d'autre). L'observation de cette signature indique la présence de multi-réflexions entre surfaces réfléchissantes (les surfaces des NPs métalliques a priori) ce qui indiquerait une perte partielle de l'habillage lors du recuit. Toutes ces remarques ne sont valables que dans l'hypothèse que les effets thermiques sur les échantillons soient identiques.

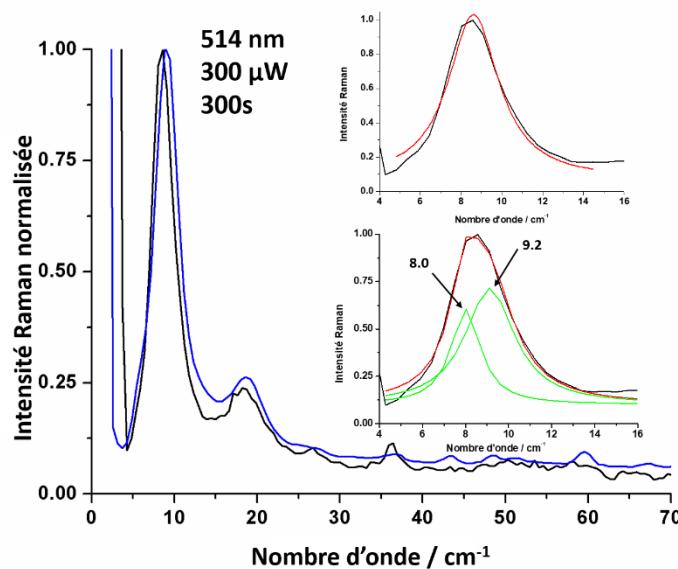


Figure 5.7. Comparaison des spectres Raman enregistré sur un échantillon de NPs de Co natives et après recuit de cristallisation. Les décompositions du mode quadrupolaire sont données en insert).

L'observation de cette signature indique la présence de multi-réflexions entre surfaces réfléchissantes (les surfaces des NPs métalliques a priori) ce qui indiquerait une perte partielle de l'habillage lors du recuit. Toutes ces remarques ne sont valables que dans l'hypothèse que les effets thermiques sur les échantillons soient identiques.

Echantillon	$\nu_{\text{quad}} / \text{cm}^{-1}$	Largeur / cm^{-1}
Supercristal natif	$9.2 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$
Supercristal recuit	$9.6 \pm 0,2$ (8.0 et 9.2 cm^{-1})	$3,5 \pm 0,2$
Amas natif	$10.0 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$

Tableau 5.1. Position et largeur du mode quadrupolaire mesuré sur amas ou sur supercristal.

5.1.3.2 Effet de la supercristallinité sur la signature vibrationnelle.

Certains des modes acoustiques d'un supercristal de Co ont été déjà étudiés par Lisiecki *et al.* en utilisant le spectroscopie acoustique picoseconde de pompe-sonde.²⁶³ Ces modes acoustiques ne peuvent pas être étudiés avec notre appareillage^{264–266} car les bandes caractéristiques de ces vibrations acoustiques qui se propagent dans le supercristal ont des nombres d'onde trop bas (2 - 5 cm^{-1}) et l'absence de couplage avec un plasmon de surface comme dans le cas de métaux comme l'or et l'argent rend cette étude difficile en diffusion de la lumière. Une influence sur la largeur des modes de Lamb ainsi que sur les ailes de la raie Rayleigh (intégrant sans les résoudre les composantes de très faible énergie) est peut être détectable comme cela a été fait par Courty *et al.*^{7,18} sur des NPs d'argent, mais avec des modes 500 fois plus intenses.³⁰

Dans la figure 5.8 nous montrons un spectre enregistré sur un échantillon composé par un assemblage ordonné de NPs d'un film poly-domaine dont la surface de chaque domaine est de l'ordre $200 \mu\text{m}^2$, et un spectre d'un échantillon composé par un assemblage désordonné de NPs. Le degré d'ordre a été mis en évidence par des mesures SAXS: la figure 5.8 en insert montre les images de diffraction SAXS du supercristal ordonné (voir détails dans le Chapitre 3) et d'un amas sans ordre à longue distance. L'absence de tache se superposant à l'anneau diffus de diffraction témoigne de la faible organisation topologique de l'amas.

Nous avons comparé les signatures Raman de ces objets, il faut rappeler que ces mesures restent délicates car nous sommes aux limites instrumentales. En particulier on doit s'assurer d'un bon réglage du système des filtres de Bragg pour que le filtrage de la raie Rayleigh soit bien symétrique. On note clairement une influence de la cristallinité sur la largeur des bandes Raman et surtout de l'aile de la raie Rayleigh, information très sensible à la qualité du réglage. Par exemple, le spectre du dépôt désordonné dans la figure 5.8 présente un épaulement important coté anti-Stokes attribué à l'élargissement de la raie Rayleigh et/ou de la bande Raman du mode quadrupolaire ainsi qu'à un léger default de réglage qui maximise l'aile de Rayleigh anti-Stokes au dépend de l'aile Stokes.

L'échantillon "supercristallin" présente une largeur du mode quadrupolaire inférieure de $1,0 \text{ cm}^{-1}$ à celle du mode quadrupolaire de l'échantillon désordonné (*Tableau 5.1*). Après avoir constaté que nous ne chauffons pas significativement l'échantillon (la position et la largeur des modes de Lamb ne changeaient pas après plusieurs mesures dans les même conditions d'analyses), on peut attribuer l'élargissement à une distribution de tailles moins bien définie. En effet, empiriquement on constate que les supercristaux se forment lorsque la distribution de taille des NPs est

inférieure à 13%^{214,267} ou mieux inférieure à 10%. Ces résultats sont en accord avec ceux de Courty *et al*²⁴⁵ concernant des NPs d'argent qu'avait observé une largeur inférieure du pic quadrupolaire lorsque les analyses étaient faites sur des supercristaux et non sur des amas de NPs.

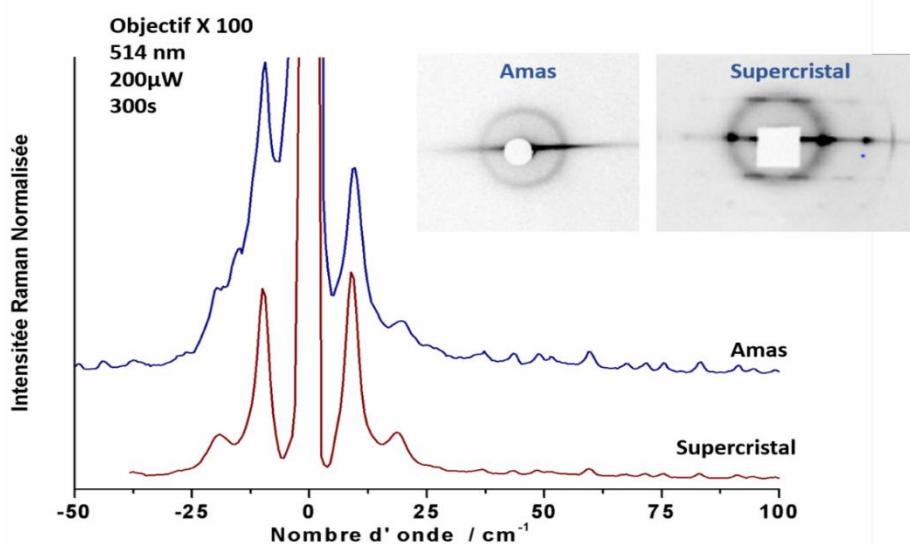


Figure 5.8. Application à la mesure de diamètre des NPs de Co.

5.1.4 Mesure de taille

Les spectres Raman de NPs de tailles différentes présentés en Figure 5.9a mettent en évidence le déplacement linéairement du nombre d'onde des modes en fonction de l'inverse du diamètre des NPs. Par exemple, pour les NPs de 3.8 nm le mode quadrupolaire est pointé à 15 cm^{-1} et le mode sphérique est pointé à 25 cm^{-1} , en revanche, pour les NPs de 9.3 nm, les modes pointent respectivement à 8 et 15 cm^{-1} . Le pic quadrupolaire présente une largeur de 3.5 cm^{-1} pour les tailles de 3.8, 7.7 et 9.1 nm. La faible distribution de taille de la série analysée est confirmée par la faible largeur du mode quadrupolaire (3.2 cm^{-1}), la largeur du pic pouvant aller dans certains échantillons

à

7

cm^{-1} .

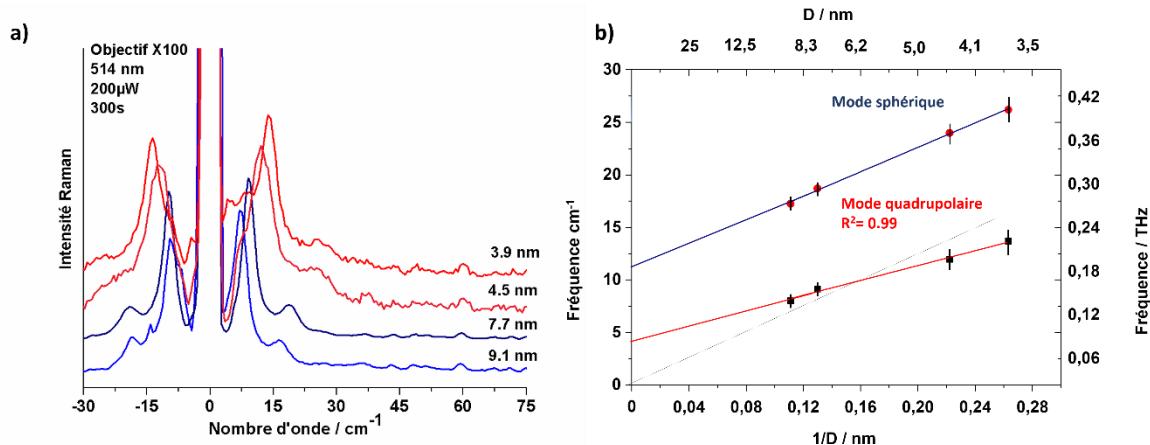


Figure 5.9. Spectres Raman représentatifs de NPs de Co de différentes tailles, a) ; relation entre le nombre d'onde des modes sphériques (carrés) et quadrupolaire (cercles) en fonction de l'inverse du diamètre, b).

Les images MET (*Figure 5.9b*) montraient qu'une partie non négligeable de ces derniers NPs présentaient alors des défauts de sphéricité. Le spectre Raman enregistré sur cette population présente un épaulement en accord avec une perte de symétrie comme montré par Rosas.²⁶⁸ Cette observation confirme que la technique est très sensible à la régularité des nanoobjets.

Le Tableau 5.2 donne les paramètres qui décrivent la corrélation entre les diamètres des NPs et les centres de gravité des modes de Lamb.

Mode	Pente cm^{-1}/nm	Erreur cm^{-1}/nm	Ordonnée à l'origine cm^{-1}	Erreur cm^{-1}	R^2
Quadrupolaire	35,5	2,1	4,5	0,4	0,98
Sphériques	58,2	1,6	10,9	0,3	0,99

Tableau 5.2. Pente, interception et erreurs des paramètres décrivant la corrélation (*Figure 5.b*)

Selon l'équation 1.14 l'ordonnée à l'origine des droites décrivant la relation entre les modes de Lamb et l'inverse du diamètre devrait être nulle. Or, comme on peut voir dans le tableau 5.2, ces valeurs ne le sont pas. L'ajustement en fixant l'ordonnée à l'origine égale à zéro, nous donne un R^2 de 0.96 contrairement à celui montré dans la figure 5.4b dont le R^2 est égale à 0.99. Comme nous avons dit dans le paragraphe 1.6.5, le modèle de Lamb est strictement valable pour des « sphères » libres et isotropes (*stress free* comme mentionné par Katyar *et al.*²⁶⁹). Dans notre cas, les NPs de Co ne sont pas libres, mais sont plongées dans un réseau composé par les chaînes d'acide dodécanoïque, autrement dit on peut avoir un effet de la matrice qui fait que le comportement réel n'est pas parfaitement décrit par le modèle.²⁹ Morante *et al.*²⁷⁰ ont montré l'importance des conditions limites à appliquer pour la résolution des équations de Navier dans le cadre du modèle de Lamb. Ils ont montré la sensibilité du paramètre S (Equation 1.14) en fonction des conditions limites. En plus, comme montré dans la figure 1.18, quand la taille de l'objet vibrant diminue, la validité du modèle atteint ses limites, car nous ne pouvons plus parler d'homogénéité à cette échelle (3.8 et 4.5 nm) comme montré par Tamura *et al.*²⁷¹ De plus la diminution de la taille fait que les défauts présents dans la NPs font diminuer la longueur de cohérence des phonons, comme montré par Colomban *et al.*²⁷². Cet hypothèse est aussi confirmée par le fait que les barres d'erreurs augmentent pour les plus petites tailles.

On a ainsi une méthode alternative à la microscopie électronique à transmission pour mesurer le 'diamètre' moyen des NPs de cobalt. Cette technique couplée à des cartographies Raman permet de contrôler sur des surfaces étendues l'homogénéité du dépôt. Un exemple est montré Fig. 5.10 a où nous présentons une série de spectres dont l'intensité a été renormalisée aux bas nombres d'onde obtenu sur un supercristal de NPs de Co de 8.0 nm. Les spectres ont été réalisés en faisant un scan en x sur 200 μm (*Figure 5.10 b*). Les spectres montrent que la position des modes sphérique et quadrupolaire est quasi constante. Les fluctuations sont de l'ordre de 0.5 cm^{-1} , valeur proche à celle de la résolution du spectromètre. L'invariance du centre de gravité des pics montre la constance de la taille moyenne des NPs dans la zone analysée .

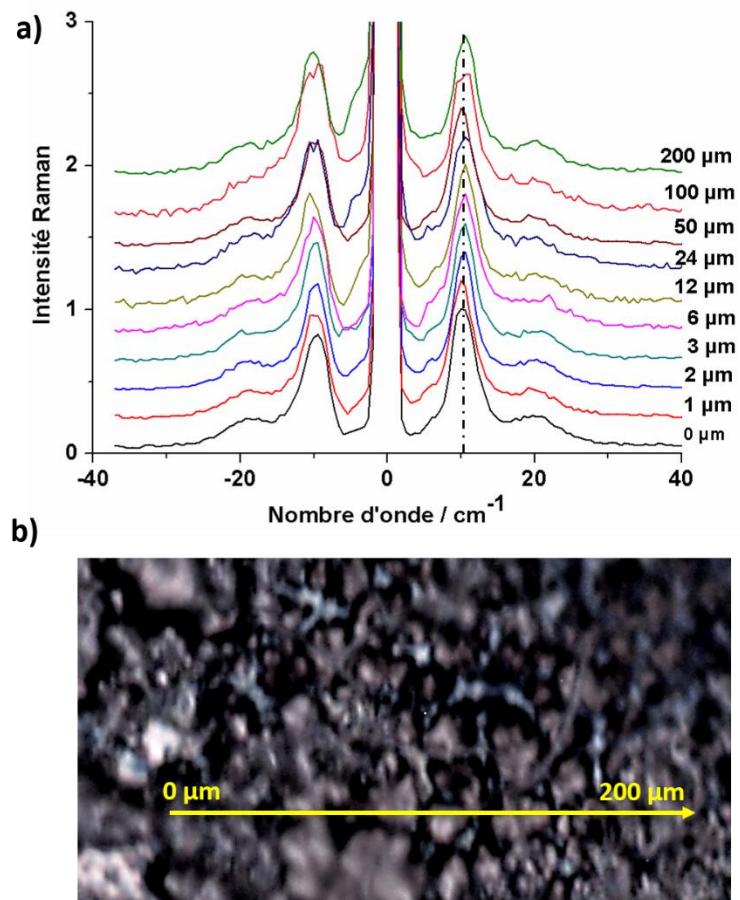


Figure 5.10. Spectres Raman enregistré aux bas nombres d'onde avec un pas croissant sur une ligne de 200 μm a) et zone analysée b).

5.1.5 Caractérisation de l'habillage de NPs de Co de 7.7 nm par spectroscopie IR

Des mesures d'absorption IR ont été faites sur des dépôts de NPs de Co afin d'étudier l'interaction entre les molécules de l'habillage et les particules métalliques ainsi que leur évolution après recuit et oxydation contrôlée de la surface.

Les spectres d'absorption IR sur les NPs de Co 'habillée' ont été obtenus en déposant la solution colloïdale sur une face monocrystalline de CsI qui a été laissée sécher pendant une nuit dans un dessicateur contenant de l'anhydride phosphorique pour maintenir une atmosphère ultra sèche. Le spectre est comparé à celui de l'acide dodécanoïque solubilisé en hexane et évaporé sur le même support.

Dans la figure 5. 11 nous présentons en rouge les spectres obtenus sur les NPs de Co, et en noir celui de l'acide dodécanoïque. Dans la figure 5.11a est montré l'ensemble du spectre (600-3600 cm^{-1}) et deux agrandissements mettent en évidence les régions les plus caractéristiques vers 600-2000 cm^{-1} (Fig 5.11b) et 2000-3600 cm^{-1} (Fig 5.11c). Aux plus hautes énergies on observe une bande large culminant à 3480 cm^{-1} indicatrice de la présence d'eau ou de groupes hydroxyle.

L'exposition pendant 24 h à P_2O_5 et la manipulation rapide à l'air permet d'exclure la présence d'eau.

Nous attribuons donc cette bande à des groupes OH⁻ en interaction avec la surface des NPs de cobalt.^{273,274} Notons que la synthèse est faite dans un milieu organique qui contient une grande quantité d'eau apportée par le réducteur (voir chapitre II).

La présence des chaînes de l'acide dodécanoïque sur les NPs est évidente. Dans la région des élongations des CH et CH₂ nous observons la signature vibrationnelle d'une chaîne alkyle ancrée à une surface métallique

Les valeurs des nombres d'onde des ν_{as} et ν_s (*Tableau 5.3*) de l'acide dodécanoïque libre en solution sont décalées vers les hautes nombres d'onde comparées à celles enregistrées sur le spectre des NPs (2962 cm⁻¹ → 2959 cm⁻¹; 2925 cm⁻¹ → 2921 cm⁻¹), c'est indicatif d'un directionnel des chaînes alkyle sur la surface comme montré par Ben-aissa et Courty pour des NPs de cuivre et pour des NPs d'argent.^{218,219,222} Une autre preuve du greffage de l'acide dodécanoïque sur la surface métallique est donnée par la disparition de la bande à 1702 cm⁻¹ caractéristique du groupement carboxyle -COOH.

Echantillon	ν_{OH}	ν_{s-CH_2}	$\nu_{as\ CH_3}$	$\nu_{C=O}$	ν_{asC-O}	ν_{sc-O}
Acide dodécanoïque		2962	2925	1702	--	--
Co NPs (AL)	3480	2959	2921	-	1560	1433

Tableau 5.3 Nombres d'onde des vibrations d'élongation de l'acide laurique et de NPs de Co passivées à l'acide dodécanoïque déposées sur face de CsI

La disparition de cette bande prouve que nous n'avons plus d'acide libre, comme déjà mis en évidence par Nianquiang *et al.* pour des nanoparticules de Co dispersé dans une pastille de KBr.²²¹ En effet lorsque le groupe carboxyle interagit avec la surface métallique des NPs de Co deux bandes dues aux élongations symétriques et asymétriques du groupe *carboxylate* apparaissent à 1560 cm⁻¹ et 1433 cm⁻¹. Nous observons une différence de 130 cm⁻¹ entre ces deux composantes indicatrices d'une géométrie de coordination bidentate²²⁰ comme montré dans le schéma (Fig 5.12). Ces bandes sont cependant inhabituellement larges. Cela peut provenir d'une distribution de configurations d'accrochage mais aussi de la présence de groupements de type HCO₃ comme montré par Colombari *et al.*¹⁷⁰ pour des oxydes ayant été exposés à de l'eau ou de l'air humide.

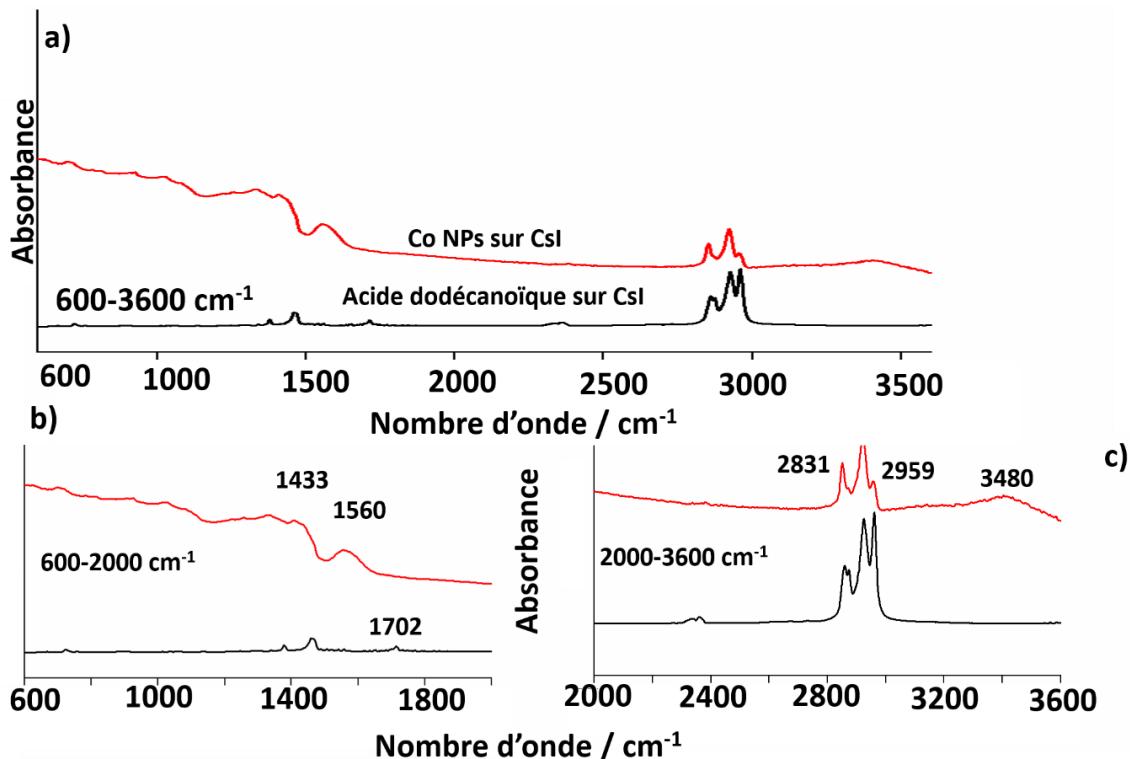


Figure 5.11. Spectres IR d'un dépôt de NPs de Co passivées avec l'acide dodécanoïque sur face de CsI, régions de 600-3600 cm⁻¹ a), 600-2000 cm⁻¹ b) et 2000-3600 cm⁻¹ c).

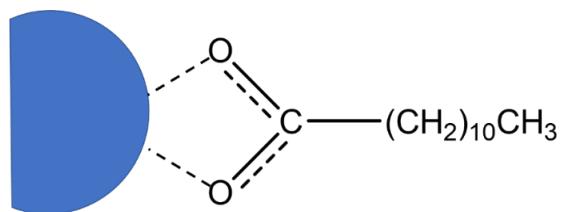


Figure 5.12. Schéma d'une molécule d'acide dodécanoïque liée à la surface d'une NPs de Co.

5.2 Analyses vibrationnelles de NPs de Co@CoO

Les études de ces composés sont peu nombreuses en raison de la difficulté de préparation des nanoparticules stables. La figure 5.13 présente l'ensemble du spectre, depuis les bas nombres d'onde que nous avons déjà discuté au paragraphe précédent jusqu'aux domaines caractéristiques des vibrateurs légers X-H.

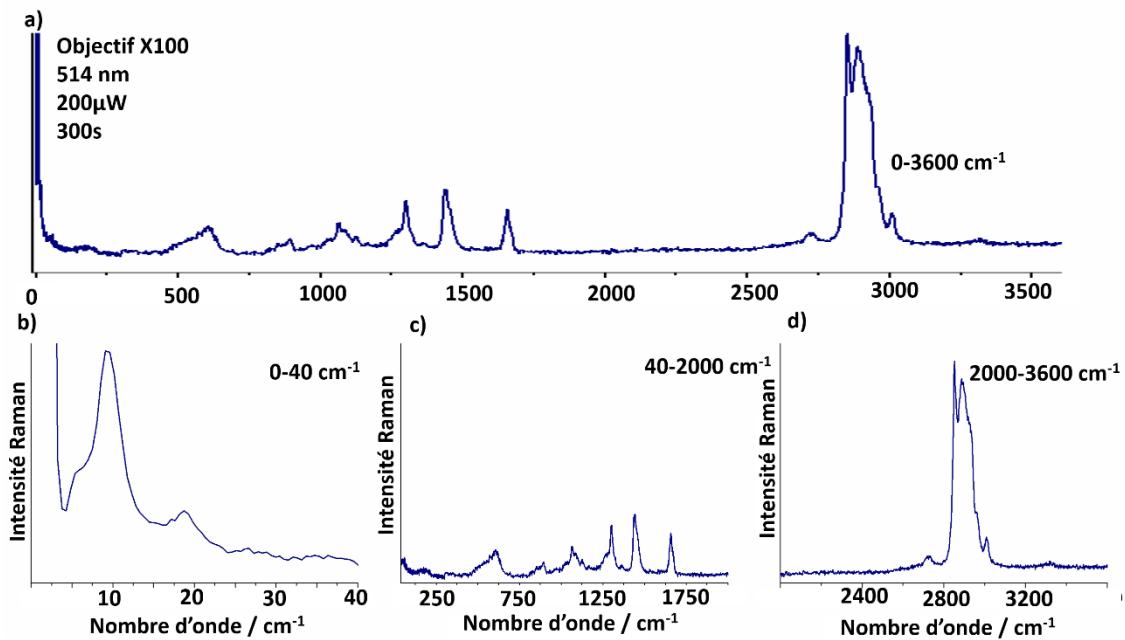


Figure 5.13. Spectre Raman de NPs de Co@CoO de 9.6 nm, dans la fenêtre $0\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Conditions expérimentales dans la figure.

Par rapport à un spectre de NPs de Co sans coquille on observe des bandes d'une certaine largeur (40 cm^{-1}) entre 400 et 800 cm^{-1} comme attendue pour un oxyde peu ou mal cristallisé. On observe aussi des pic plus fin entre 1000 et 1800 cm^{-1} d'une part et vers 2900 cm^{-1} , caractéristique de composés organique.

5.2.1 Spectroscopie Raman aux bas nombre d'onde

Nous nous intéresserons d'abord aux bas nombres d'onde d'un assemblage composé par de NPs de Co@CoO. La littérature sur de tels systèmes est quasi nulle car l'attention a été concentrée sur les propriétés magnétiques de ces objets. Après la synthèse de NPs de Co de taille de 7.7 nm avec une distribution de taille du 11%, une partie a été utilisée pour la préparation de l'échantillon de référence et l'autre a été oxydé de façon contrôlée (*cf. Chapitre 4*). Les solutions ont été déposées sur un substrat d'HOPG (*cf. Chapitre III*) et analysées dans les mêmes conditions expérimentales. Le spectre rouge de la figure 5.14 montre la signature vibrationnelle des NPs de Co de 7.7 nm et l'histogramme correspondant (*Figure 5.14b*). Le spectre noir est la signature vibrationnelle des NPs de Co@CoO, dont les histogrammes sont montrés dans la figure 5.14c. Ces NPs sont caractérisées par une taille globale de $8.7 \pm 0.1\text{ nm}$, avec un cœur de $5.6 \pm 0.1\text{ nm}$ et une épaisseur de la coquille de $1.5 \pm 0.1\text{ nm}$ (*Tableau 5.4*). Comme nous pouvons voir, le spectre présente un pic principal correspondant au mode quadrupolaire à 10.5 cm^{-1} . La position du pic quadrupolaire se déplace de 9 cm^{-1} pour les NPs métalliques à 10.5 cm^{-1} pour les NPs oxydées. Vu que nous sommes en conditions de mesure où on peut considérer que le chauffage est minimal, la variation de la position du pic associé au mode quadrupolaire est attribuée au changement de la taille du cœur métallique suite à l'oxydation contrôlée. La taille déduite de la corrélation Raman établie au § 5.1.5 est en accord avec celle mesurée au chapitre 4 par TEM (*Tableau 5.4*).

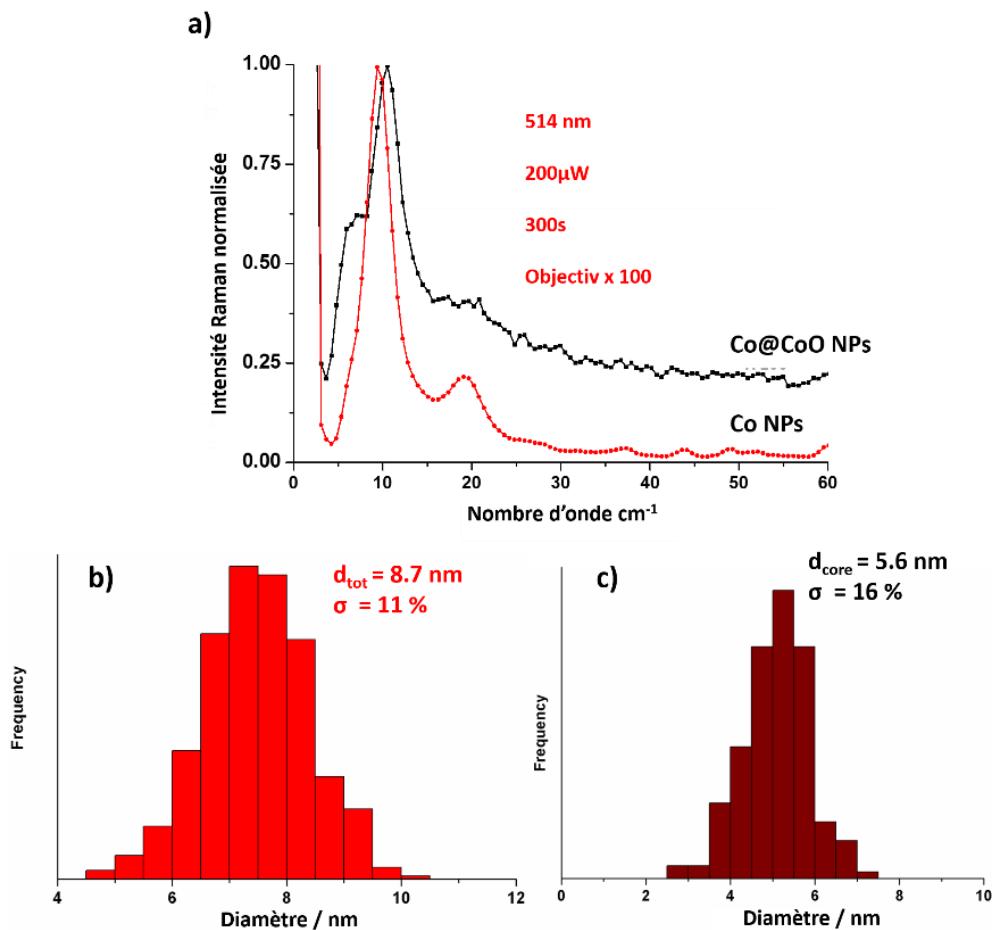


Figure 5.14 Superposition des spectres Raman de NPs Co@CoO **a)**, Histogramme de taille de NPs Co pur, **b)** Histogramme de taille de cœur de NPs Co@CoO **c)**.

Diamètre MET du cœur / nm	Diamètre Raman / nm	Echantillon
$5,6 \text{ nm} \pm 0,1$	5,5	Co@CoO
$7,7 \text{ nm} \pm 0,1$	7,6	Co

Tableau 5.4. Comparaison du diamètre moyen du cœur métallique des NPs de Co et Co@CoO mesuré par MET et par spectroscopie Raman.

La signature vibrationnelle des NPs Co@CoO aux bas nombres d'onde n'a pas changé sensiblement comparée à celle de NPs de Co non oxydées. Ce résultat s'explique par l'absence du couplage mécanique entre le cœur métallique et la coquille de CoO. Les deux matériaux ont un module de Young qui diffère de près de deux ordres de grandeur (200GPa pour le CoO et 2 GPa pour le Co),^{137,275} ce qui rend le couplage acoustique-mécanique très faible.

Le mode sphérique s'observe à 22 cm⁻¹. De plus, la distribution de taille des NPs de Co@CoO n'est pas aussi étroite que celles des NPs de Co pure, et en conséquence les modes sont élargis.^{197,202} Nous observons également un épaulement près du pic central Rayleigh. Il n'est pas exclu que ce soit associé à un défaut de réglage des filtres car nous sommes à la limite de l'appareillage.

5.2.2 Caractérisation de l'habillage de NPs de Co@CoO

5.2.2.1 Analyse infrarouge de l'habillage.

Dans le paragraphe 5.1.6, nous avons montré que la spectroscopie IR nous a donné des informations intéressantes concernant l'habillage des NPs de cobalt "non oxydées", en mettant en évidence la présence de l'acide laurique greffé. Nous avons aussi détecté des groupements hydroxyle malgré un traitement de déshydratation drastique sous P_2O_5 .

L'acquisition des spectres infrarouge des NPs Co@CoO est effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites pour le dépôt de NPs métallique. Dans la figure 5.15a-c nous comparons les spectres des NPs de Co et de Co@CoO. La région entre 3600-3000 cm^{-1} montre la disparition de la bande à 3480 cm^{-1} attribuée à la présence de groupes OH, témoignant qu'ils ont été consommés lors de l'oxydation. La présence résiduelle de groupements C-H est confirmée par les bandes associées aux stretchings CH_2 et CH_3 (Tableau 5.5). Dans le paragraphe 5.3 nous avons vu que le carboxylate avait deux fréquences d'élongation pointant à 1560 et 1433 cm^{-1} . Nous retrouvons ces fréquences décalées vers les nombres d'onde inférieurs : 1477 et 1377 cm^{-1} . Dans le cadre de l'approximation harmonique, il est bien connu que les nombres d'onde des modes normaux de vibration sont directement liés à la constante de force de la liaison chimique. Les décalages vers les basses valeurs sont correspondant à une diminution de la constante de force quand les masses vibrantes restent inchangées. Lorsque nous oxydons les NPs de Co la liaison chimique entre l'acide dodécanoïque et la surface de la particule est donc affaiblie, sans doute du fait que le pontage ne se fait plus avec la surface métallique, mais la surface d'oxyde. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de l'instabilité des NPs observée en microscopie MET (*Figure 4.1*).

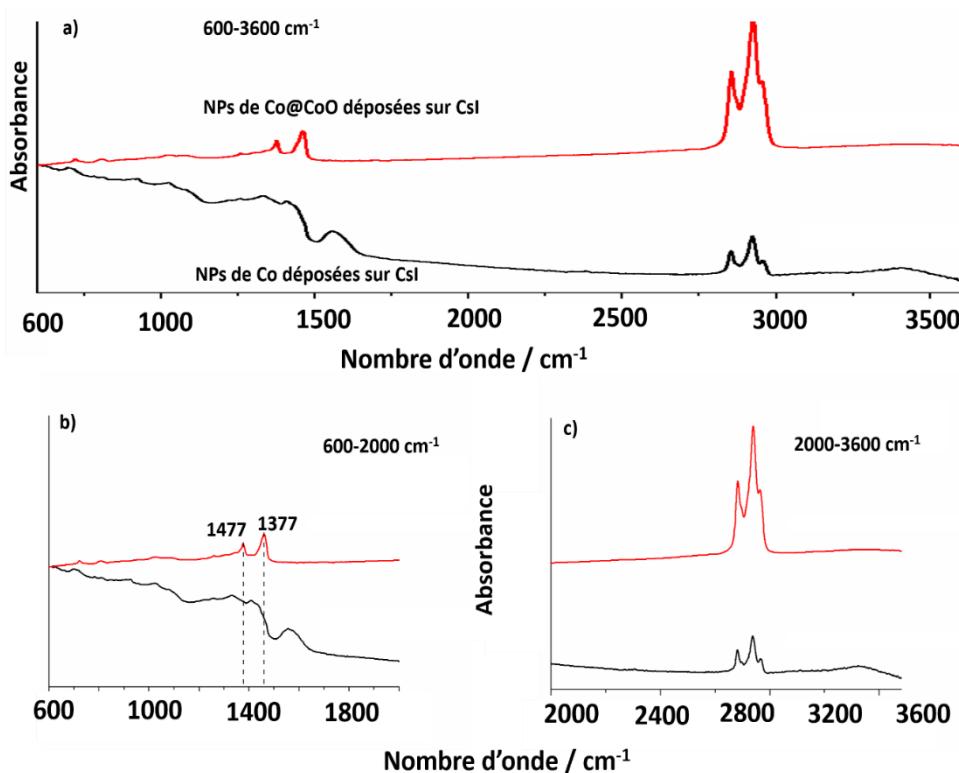


Figure 5.15. Spectres IR de NPs de Co et de Co@CoO passivées avec l'acide dodécanoïque, vue globale de 3600 à 600 cm^{-1} a), 600-2000 cm^{-1} b) et 2000-3600 cm^{-1} c).

Échantillon	ν_{OH}	$\nu_{\text{s-CH}_2}$	$\nu_{\text{as CH}_3}$	$\nu_{\text{as CH}_3}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{asC-O}}$	$\nu_{\text{asC-O}}$
Acide dodécanoïque	--	2962	2925	--	1720	--	--
Co NPs (AL)	3480	2959	2921	--	-	1560	1433
Co@CoO (AL)	--	2954	2923	2854	--	1477	1377

Tableau 5.5. Nombres d'onde d'élongation C-H₂; CH₃ de l'acide dodécanoïque, et de NPs de Co et Co@CoO passivées avec l'acide dodécanoïque déposées sur facette de CsI

La disparition ou du moins l'affaiblissement des composantes large à 1560 est 1433 cm⁻¹ peut aussi s'expliquer par la disparition des espèces inorganiques de type HCO₃ discutées précédemment du fait de la formation d'une couche continue d'oxyde (*cf.* § 5.1.5).

5.2.2.3 Analyse Raman de l'habillage.

L'étude de la phase organique a été menée avec un laser à 514 nm, en déposant 50 µL de la solution colloïdale sur une plaque de verre recouverte d'or afin de maximiser le signal dans la configuration retro-Raman utilisée et pour garantir un bon thermostat. Les bandes attribuables à des composés organiques sont listées dans le Tableau 5.6 et sont comparées avec celles des réactifs, le docusate de sodium et l'acide dodécanoïque (*Figure 5.16*).²⁷⁶⁻²⁷⁸ Les structures des molécules sont présentées dans la figure 5.17.

La présence de bandes caractéristiques des habillages organiques (élongations C=C 1458 cm⁻¹; torsion CH₂ 1244-1292 cm⁻¹) (*Figure 5.16 et Tableau 5.6*) nous confirment la nature de l'habillage détecté en IR (§ 5.1.6). La bande faible à 1063 cm⁻¹ est attribuée à des traces du précurseur de cobalt, le docusate de cobalt utilisé pour la synthèse des NPs du métal pur. Les décalages des fréquences observés entre les spectres des molécules libres et celles observées sur le spectre de NPs Co@CoO confirme une interaction avec la NP.²⁷⁹

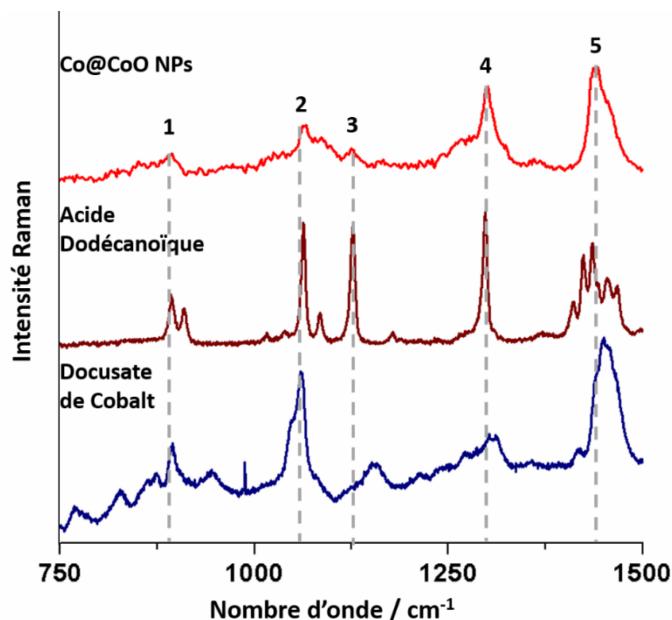


Figure 5.16. Spectre des références chimiques organiques utilisés dans la synthèse comparées au spectre obtenu avec les NPs Co@CoO.

Indice	Acide dodécanoïque	Docusate de cobalt	Co@ CoO	Attribution
	cm^{-1}			
5		1451	1439	ν S=O
4	1296	1294	1296	δ CH ₂ & torsion
3	1127		1127	ν C-C
2	1063	1060	1063	ν C-C
1	893	892	892	ρ CH ₂ balancement

Tableau 5.6. Nombres d'onde des composantes observés pour l'acide dodécanoïque, le docusate de Cobalt et comparaison avec les bandes observées pour les NPs de Co@CoO

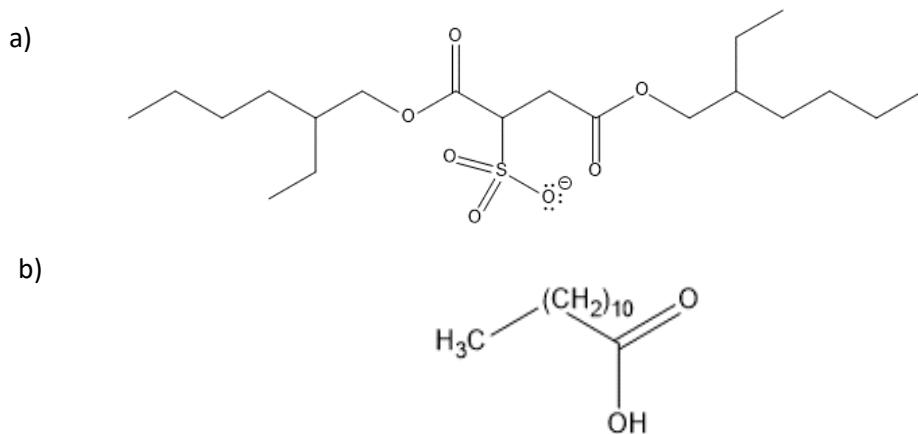


Figure 5.17 Structures de la molécule de docusate de sodium a) et de l'acide dodécanoïque b)

Le spectre de diffusion dans la zone des élongations CH (*Figure 5.18*), nous montre la présence de composantes caractéristiques des liaisons C-H de molécules habillant les NPs en particulier à 2846 et 2879 et 2879 cm⁻¹ (élongations $\nu_{\text{s-as}}$ des groupes CH₂).^{276,277}

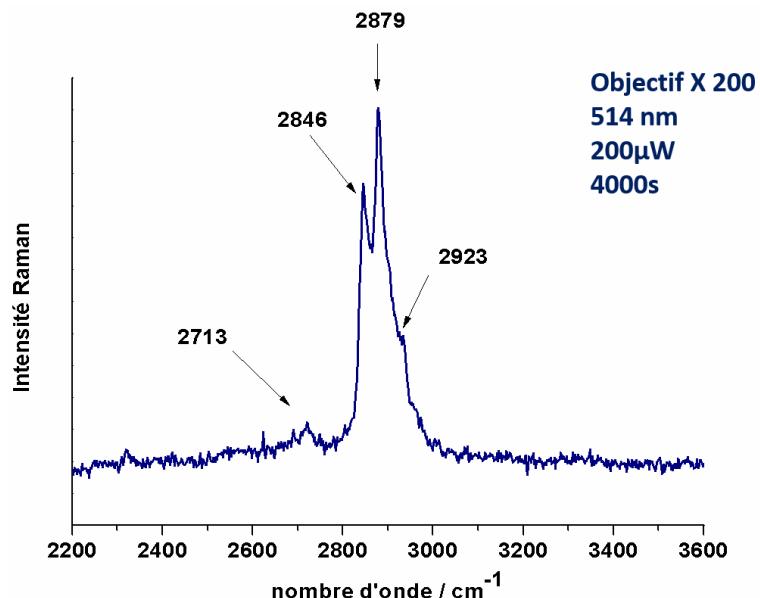


Figure 5.18. Spectre de NPs de Co@CoO dans la zone des élongations C-H.

5.2.3 Caractérisation Raman de la coquille oxyde des NPs Co@CoO

La comparaison du spectre de la région des modes de vibration d'oxydes avec ceux de poudres commerciales des oxydes attendus, à savoir CoO (Sigma Aldrich, grains <10µm) et Co₃O₄ (Sigma Aldrich, grains <10µm), déposées sur une plaque de verre recouverte d'or. Une solution colloïdale (50 µL) de NPs de Co@CoO a été déposée sur la même plaquette et observée dans les mêmes conditions. Les spectres, comme tous ceux qui suivront ont été enregistrés avec une excitation à 457 nm et un objectif x200 à longue distance de travail (13 mm) et ouverture numérique de 0.62, le diamètre du spot laser dans le plan xy est alors de l'ordre de 0.5µm, à la limite de diffraction, et une longueur de pénétration sans doute du même ordre ou même inférieure du fait de l'absorption de l'échantillon. Cela permet de minimiser le volume sondé et donc d'approcher les conditions permettant une comparaison des intensités diffusées.

Rappelons qu'en l'absence de phénomène de résonance, pour des matériaux ayant déjà une bonne section efficace Raman, une épaisseur de 500 nm est nécessaire pour obtenir un spectre. Dans notre cas, un spectre significatif sera un indicateur de conditions résonnantes, soit du fait de l'absorption UV-visible, soit du fait de l'exaltation provoquée par le substrat métallique.

Le spectre du produit commercial Co₃O₄ montre la signature vibrationnelle rapportée par Virgilov²¹² caractéristique d'une phase spinelle. Le spectre de la référence CoO, montre deux composantes à 480 et 679 cm⁻¹ comme observé par Simard²¹¹(Figure 5.19). Aucun trace de la phase wurtzite se caractérisant par des bandes à 447, 479, 516, 565, 663 et 687 cm⁻¹ n'est détectée.²⁰⁶ Une bande large à 1060 cm⁻¹ est observée. Sa largeur et sa position sont incompatibles avec un mode de vibration et sans doute résulte d'une contribution de fluorescence liées à la présence de défauts actifs. , Li²¹⁷ a documenté cette bande comme provenant par les phénomènes *du Raman de deuxième ordre*.

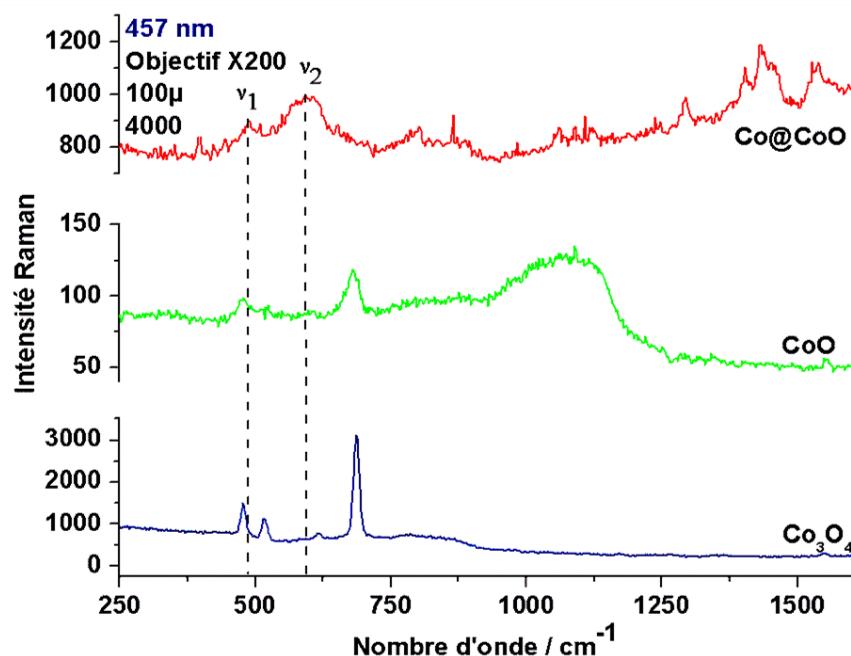


Figure 5.19. Spectres Raman sous excitation de 457 nm de références commerciales CoO et Co₃O₄ (sigma, graines < 10µm) et de NPs de Co@CoO déposé sur plaque de verre d'orée .

Les spectres de la figure 5.19 de NPs Co@CoO diffèrent des spectres de référence. Deux bandes larges à 487.5 (largeur 43.5 cm^{-1}) et à 592 cm^{-1} (largeur 87.5 cm^{-1}) sont observées (Tableau 5.7). La phase présente est donc différente et la largeur des composantes est en accord avec une phase amorphe comme mis en évidence par les mesures de MET.

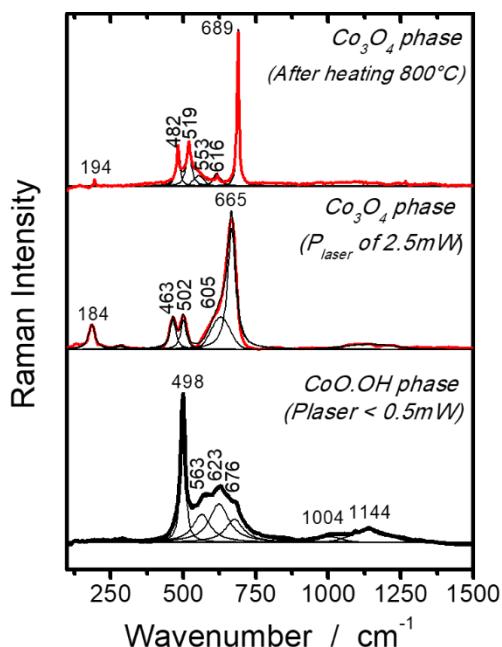
Il n'est pas exclu que la composante à 487 cm^{-1} résulte d'un début de formation de CoO cristallisé, soit intrinsèque au processus de synthèse, soit du fait de l'échauffement sous le laser. Le déplacement en position peut aussi résulter d'une mise en compression par le substrat. (Figure 5.18).

En général la diminution de la fréquence des modes vibrationnels quand on passe du massif à l'échelle nanométrique est documentée dans la littérature. Le shift vers les basses fréquences serait attribuable à une diminution de la constante de force décrivant la liaison entre les atomes composants la NPs. Persans *et al* a montré ce résultat pour des NPs de Si et GaAs.²⁸⁰

CoO 457 nm	Position (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)	Co@CoO 457 nm	Position (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)
v₁	480	26	v₁	487	43
v₂	679	28	v₂	592	87

Tableau 5.7.. Positions, largeur et rapport d'intensité des modes vibrationnels des composants références et des NPs de Co@CoO sous excitation 457 nm (objectif x200, puissance de $100\text{ }\mu\text{W}$ et temps d'acquisition de 4000 s).

La phase dont le spectre Raman présente le plus de similitude est celui de CoOOH, un composé complexe pouvant former des polytypes. Le spectre de ce composé et sa transformation sous l'effet du faisceau laser est présenté (Figure 5.20) par Upasen *et al.*²⁸¹



d'après Upasen *et al.*²⁸¹

D'autres pics relativement fins sont observés, pour certains échantillons, en particulier vers 1450 cm^{-1} , domaine caractéristiques de phases organiques comme on a vu dans le paragraphe précédent. Dans certains spectres, sans doute où l'illumination laser a provoqué une dégradation de l'habillage organique résiduel et sa transformation en noir de carbone on peut observer le faibles harmoniques à $2\nu_1$ et $3\nu_1$ respectivement à 984 cm^{-1} et 1476 cm^{-1} (*Figure 5.21*).

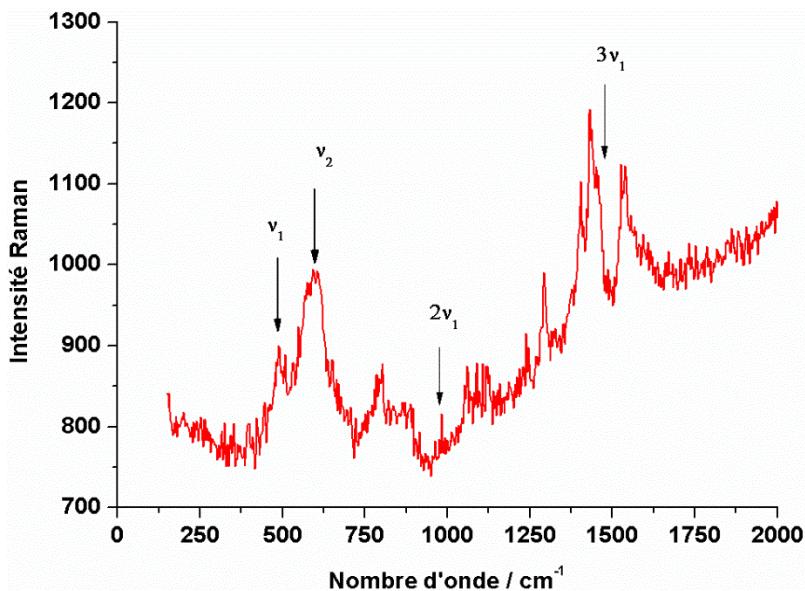


Figure 5.21. Spectre Raman de NPs de Co@CoO sur plaque d'orée. Les flèches mettent en évidence les positions où sont attendue les harmoniques.

Si on suppose que le volume de matière analysée présente une densité comparable et que le volume analysé soit le même pour les deux échantillons, la quantité de CoO provenant de NPs est au moins de 30 % inférieurs à celle vue dans l'échantillon référence. (*Figure 5.22*). Si l'on considère que la pénétration de la lumière dans le cobalt métallique est limitée (un champ électrique ne pénètre un métal que dans la peau, cette peau étant d'autant plus mince que la conductivité du métal est élevée), le volume d'oxyde analysé est de quelques dizaines de nm et donc le spectre Raman devrait être caractérisé par une très faible intensité dans ces conditions.

La comparaison des intensités Raman met donc en évidence une augmentation d'un facteur significatif entre les intensités de la bande d'elongation Co–O ν_1 de la référence et celles de l'échantillon. L'augmentation du signal observé comme l'observation d'harmoniques à $2\nu_1$ et $3\nu_1$ est en accord avec un phénomène de Raman résonnant pour l'excitation à 457 nm.

Si l'on considère le spectre d'absorption UV-VIS d'une solution de NPs de Co@CoO (*Figure 5.23*) deux absorptions à 400 et 700 cm^{-1} sont observées et attribuées à des transitions LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*)

La formation de la couche d'oxyde induit des changements dans les propriétés optiques de NPs de Co, car le système montre maintenant une absorption de la lumière que le métal pur ne montrait pas.

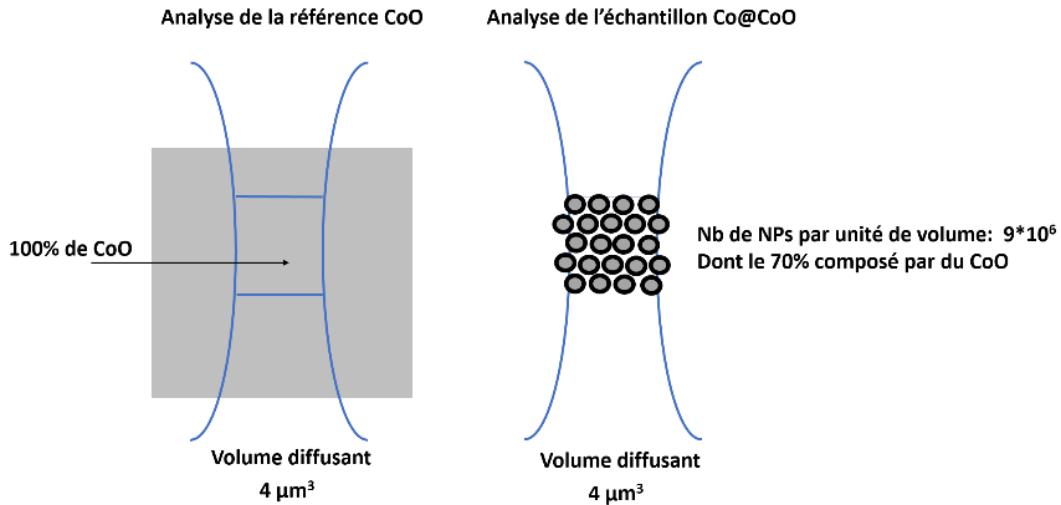


Figure 5.22 Schéma montrant la différence de CoO analysé dans le cas de l'échantillon référence et des NPs Co@CoO.

5.2.4.2 Analyse Raman sous excitation à 514 nm (vert)

Sous cette excitation le spectre obtenu aussi diffère de celui des composés CoO et Co_3O_4 de la littérature et se rapproche de celui de CoOH. Les analyses avec la longueur d'onde excitatrice de 514 nm sont présentées Figure 5.24. Les spectres des références montrent un mode à 687 cm^{-1} . De la fluorescence cache l'autre bande reportée dans la littérature à 455 cm^{-1} comme mis en évidence par Tang²⁸² (excitation à 780 nm).

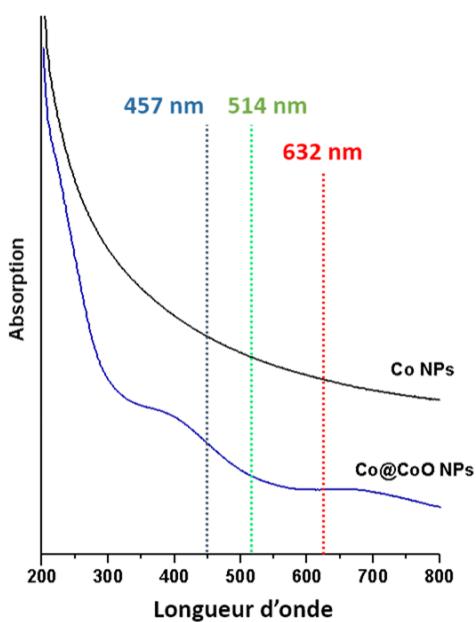


Figure 5.23. Spectre UV-VIS en transmission d'une solution hexane de NPs de Co@CoO de 8.6 nm et d'une solution hexane de NPs de Co de 7.6 nm à la concentration de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en atomes de Co. Les longueurs d'onde que nous avons utilisées pour les analyses Raman sont indiquées : 457, 514 et 632 nm

Dans la figure 5.24 le spectre de NPs de Co@CoO montre une bande à 608 cm^{-1} avec un épaulement vers 497 cm^{-1} . (Tableau 5.8) L'impossibilité de constater la présence des deux pics séparés comme montré par, Tang et Murias (530 et 680 cm^{-1})²¹⁰, pourrait s'expliquer avec la

largeur du mode à plus hauts nombre d'onde. Li aussi avait obtenu un seul mode pointé à 500 cm^{-1} .

La forte largeur de cette bande est en accord avec un oxyde amorphe. En étant à une longueur d'onde que ne présente pas un pic d'absorption dans le spectre UV-VIS, aucune caractéristique claire de résonance est détectée, mais l'intensité importante de la contribution organique masque d'éventuelles harmoniques. La signature de l'habillage apparaît lui anormalement intense.

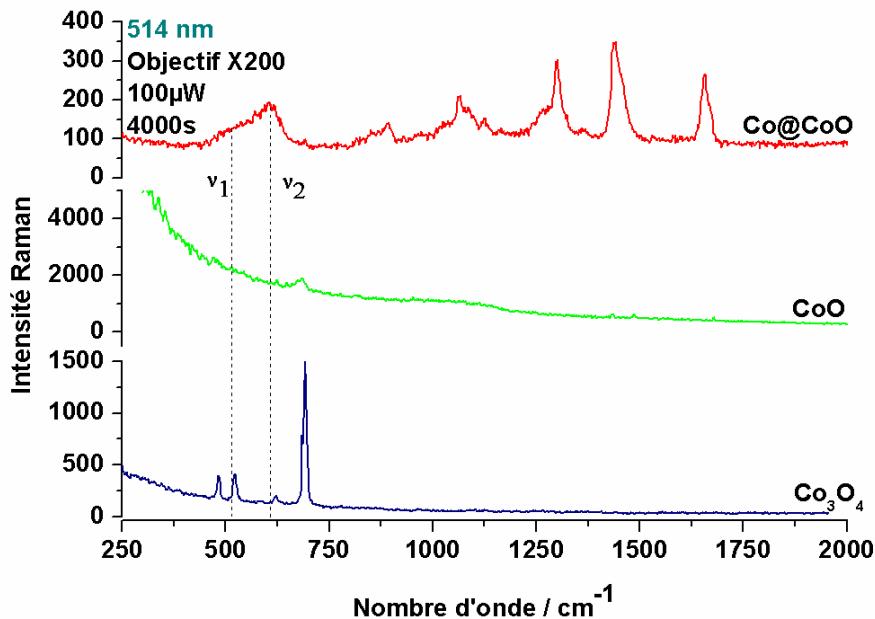


Figure 5.24. Spectres Raman de références commerciales CoO et Co_3O_4 (Sigma, grains < 10 µm) et de NPs de Co@CoO déposé sur plaque de verre dorée.

CoO 514nm	Position (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)	Co@CoO 457nm	Position (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)
v ₁			v ₁	497	43
v ₂	680	28	v ₂	608	87

Tableau 5.8. Position, largeur et rapport d'intensité des modes des composants références et des NPs de Co@CoO (objectif x200, puissance de 100µW et temps d'acquisition de 4000s).

5.2.3.1 Effet de vieillissement sur les NPs de Co@CoO

Un autre mesure faite sur un échantillon vieilli de deux mois (*Figure 5.25*) montre une bande large à 530 cm^{-1} et un faible signal de résonance à 1260 cm^{-1} . La poursuite de l'analyse sur le même spot dans les mêmes conditions nous a donné une transformation partielle en Co_3O_4 signalée par la présence des deux pic à 558 (\mathbf{v}_1) et 702 (\mathbf{v}_2) ainsi que d'un pic intermédiaire à 602 cm^{-1} . Des harmoniques à 1116 ($2\mathbf{v}_1$) et 1404 ($2\mathbf{v}_2$) sont clairement visibles. Le spectre Raman montre aussi la formation de carbone (doublet) ~ 1350 et 1600 cm^{-1} du fait de la dégradation thermique de l'habillage.

Comme mis en évidence dans le Chapitre IV, les NPs habillées du seul acide dodécanoïque présentent une tendance à coalescer. On peut supposer que cette coalescence augmente l'épaisseur de la coquille, et ainsi la proportion de CoO analysée par le laser et donc les intensités.

Le chauffage induit (transformation en carbone de l'habillage) explique le décalage vers de plus bas nombre d'onde par rapport aux NPs analysé précédemment. La formation de la phase spinelle est aussi explicable du fait du chauffage induit.

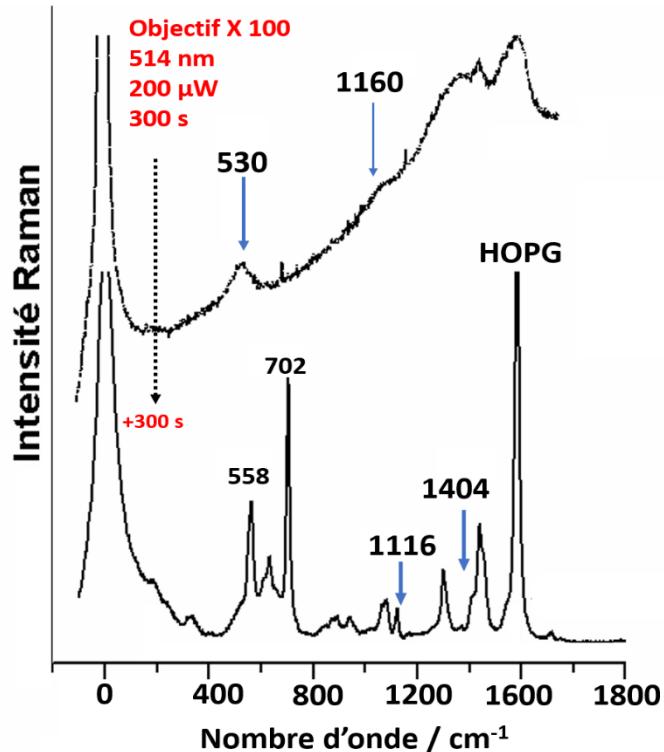


Figure 5.25. Spectres Raman enregistrés sur un échantillon de NPs de Co@CoO vieilli de deux mois en montrant les effets du rayonnement laser sur la signature vibrationnelle.

La présence de la coalescence est confirmée par les analyses aux bas nombres d'onde du même échantillon (*Figure 5.26*) : la largeur du pic quadrupolaire passe de 3.2 cm^{-1} pour un échantillon de NPs qui ne présente pas de coalescence à l'échantillon qui en présente. L'analyse du même lot de NPs après totale précipitation montre un affaiblissement des intensités des modes de Lamb suite à l'augmentation de la taille des objets vibrants ainsi qu'une augmentation de la polydispersité en taille. La présence des bandes ro-vibrationnelles de l'azote (62 cm^{-1}) confirme la perte d'agent de passivation (cf §5.1.3).

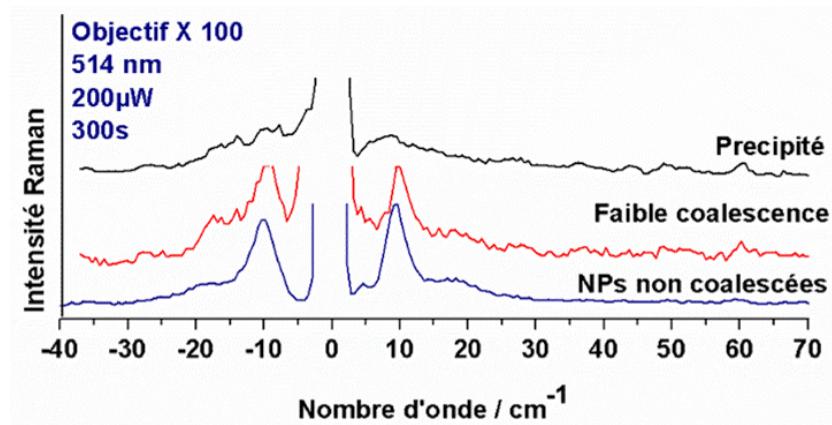


Figure 5.26. Spectre Raman aux bas nombres d'onde enregistrés sur le même échantillon de la figure 5.23.

5.2.4.3 Analyse Raman sous excitation à 632 nm (rouge)

Nous présentons Figure 5.27 le spectre du même échantillon enregistré avec une longueur d'onde excitatrice de 632 nm. Cette fois l'objectif est un x100 courte distance (1 mm) et avec une large ouverture numérique (0.9). La taille du spot laser dans le plan xy était de ~1.2 μm .

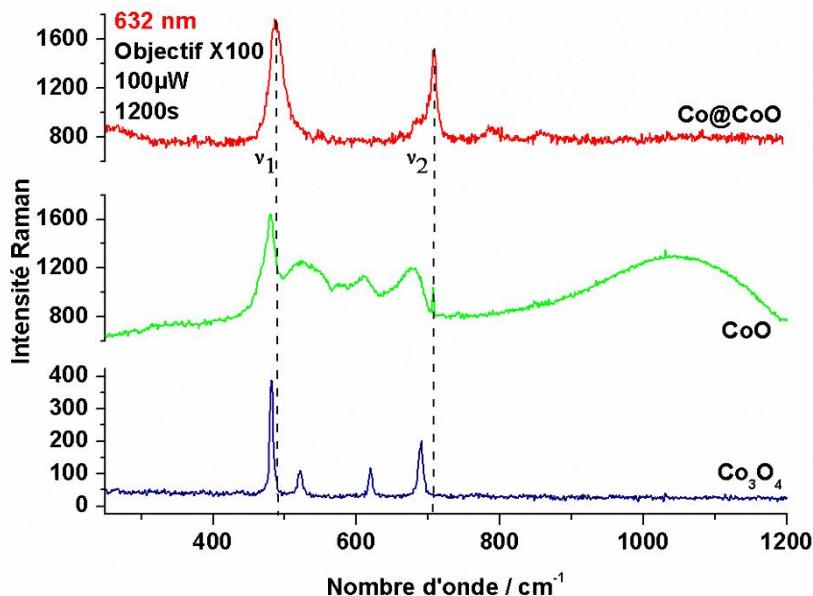


Figure 5.27. Spectres Raman de références commerciales CoO et Co_3O_4 (Sigma, grains < 10 μm) et de NPs de Co@CoO déposé sur plaque de verre d'orée.

Les spectres de la Figure 5.27 comparent la signature vibrationnelle des références à cette longueur d'onde excitatrice. Il est intéressant de remarquer que le spectre de CoO est plus intense comparée aux autres longueurs d'onde. Pour un temps d'exposition plus petit qu'avant (1200 s) et à la même puissance, nous observons l'émergence de deux bandes à 529 et 608 cm^{-1} indicatives de la formation de la phase spinelle. Donc, en ces conditions, nous provoquons une transformation et cristallisation du CoO en Co_3O_4 sous le laser. Le spectre de l'échantillon de NPs de Co@CoO met en évidence la présence de deux bandes à 489 et 708 cm^{-1} , dont la largeur est respectivement de 21.0 et 9.6 cm^{-1} (Tableau 5.8). Ces relativement faibles largeurs nous indiquent que l'illumination a favorisé la cristallisation de la couche d'oxyde. Le déplacement du centre de gravité de 10 cm^{-1} des pics par rapport aux spectres de références est probablement due dans ce cas aussi à l'effet thermique plus peut être à une mise en compression de la coquille d'oxyde, le coefficient de dilatation d'un oxyde étant toujours inférieur à celui du métal. La détection des signatures de la couche d'oxyde (~2 nm) et des monocouches de passivation pour les échantillons de Co@CoO indiquerait un effet de résonance.

CoO 632 nm	ν (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Co@CoO	ν (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
	478.6	19.6		488	21
	529.1	76.5		688	
	608.5	54.33		703	9.6
	676.1	42.1			

Tableau 5.9. Position, largeur des modes vibrationnels des composants références et des NPs de Co@CoO (objectif x100, puissance de 100 μW et temps d'acquisition de 1200s).

Avec ces analyses sous différentes longueur d'onde nous avons mis en évidence des modifications du signal Raman, plus particulièrement lorsque nous utilisons une fréquence de 457 nm. Cette fréquence est proche à celle du pic d'absorption montré dans le spectre UV-VIS. Sur la base de ces considérations nous avons tracé une courbe du rapport des aires de la bande d'élongation ν_1 Co—O entre les NPs et la référence contre la longueur d'onde d'analyse (Figure 5.28). La figure met en évidence l'exaltation du signal que nous avons à 457 nm.

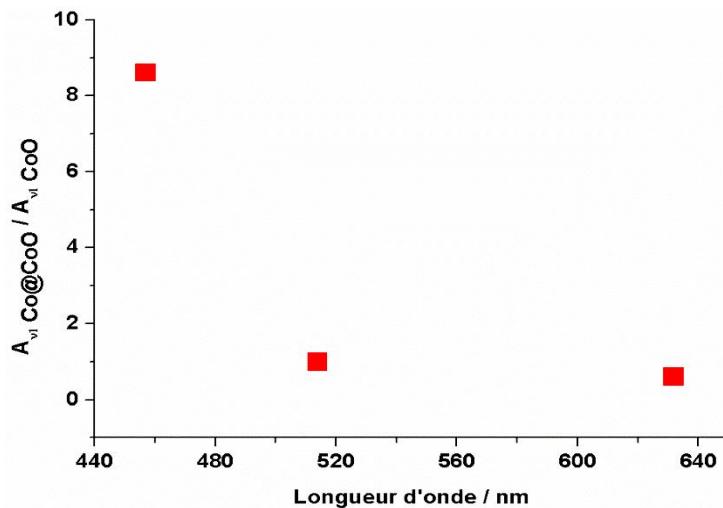


Figure 5.28. Variation du rapport des aires entre ν_1 des NPs de Co@CoO et ν_1 du composé référence en fonction de la longueur d'onde utilisée.

Conclusions

La maîtrise de la synthèse des particules de cobalt et cœur-coquille Co@CoO et de leurs assemblées organisées a permis une étude originale des signatures vibrationnelles. Cependant les objets étudiés requièrent une attention toute particulière pour éviter toute modification induite par le laser d'excitation. Nous avons mis en évidence les modes de Lamb de ces nanoparticules et proposé une mesure alternative de la taille à partir de la position en nombre d'onde de ces modes. Le profil du principal mode semble sensible non-seulement à la sphéricité/homogénéité des particules de cobalt mais aussi à la qualité de l'organisation, un léger éclatement due à la levée de dégénérescence étant observée pour les supercristaux 3D, confirmant les résultats attendus mais nous sommes aux limites instrumentales et il est difficile d'être quantitatif.

La coquille d'oxyde formé autour du cœur métallique est une phase originale très désordonnée ou amorphe d'oxyde de cobalt qui présente une signature Raman proche de CoOOH. Une étude originale en fonction de la longueur d'onde d'excitation a mis en évidence des phénomènes de résonances, dont la nature exacte reste à préciser. Cela explique la relative forte intensité du signal d'oxyde malgré la faible quantité de matière présente dans le volume d'analyse, l'utilisation d'un objectif x200 nous permettant de travailler aux limites de la diffraction. Une variabilité importante dans les intensités et les positions des signatures vibrationnelles des oxydes de cobalt a été observées qui nécessitent de mettre à profit les outils de cartographie et d'analyse chimiométriques pour mieux comprendre les objets dans leur ensemble.

Les caractérisations infrarouge ont permis de comprendre les variations de nature de la liaison entre la surface métallique ou la surface d'oxyde et l'agent passivant et ont mis en évidence la présence de groupements hydroxyles de surface qui semblent jouer un rôle crucial lors de l'oxydation contrôlée des nanoparticules. Là aussi le signal des chaînes organiques de passivation peut être assez intense, beaucoup plus qu'attendu en accord avec une possible résonance dont l'origine reste à préciser (effet d'interface métal/oxyde, transfert de charge ?).

Le principal apport des spectroscopies vibrationnelles est de pouvoir accéder à une vue représentative de la variabilité intrinsèque à la fois de la NP de cobalt mais aussi de son habillage et des couches de passivation ou d'oxyde formées.

CONCLUSION GENERALE
&
PERSPECTIVES

Ce travail de thèse avait pour double objectif le contrôle de la croissance multi-échelles de nanoparticules de cobalt métallique et oxydées et l'exploration de l'apport de la spectroscopie vibrationnelle dans la caractérisation de ces objets complexes.

Dans la première partie de cette étude, nous avons repris et développé un protocole des NPs de cobalt issu des réductions en micelles inverses d'AOT mises au point autrefois au laboratoire. Des particules sphériques ayant des diamètres de 3,8 nm à 9,1 nm, caractérisées par une faible polydispersité de taille et de forme ont été préparées. Ce contrôle de la croissance des NPs métalliques, inédit pour le cobalt par voie micellaire, est obtenu en utilisant une stratégie basée sur la modification des interactions ligand-ligand, contrôlées par le solvant, suivant la modélisation de la solubilité par Hansen. Un mécanisme réactionnel expliquant la croissance des NPs métalliques est proposé pour la première fois à l'échelle atomique. Ce résultat pourrait contribuer à guider efficacement les chercheurs dans le choix des solvants nécessaires pour contrôler la taille des NPs, quel que soit le matériau considéré. Par ailleurs, l'approche que nous utilisons permet d'obtenir pour la première fois, différents diamètres de NPs de cobalt, sans modifier la nature de l'agent passivant, l'acide dodécanoïque, un composé qui favorise une grande stabilité des NPs vis-à-vis des processus d'oxydation et de coalescence. La cristallinité des NPs obtenues est polycristalline cfc.

Dans la seconde partie, nous utilisons ces NPs calibrées de cobalt, passivées par une (monocouche) d'acide dodécanoïque, comme unités de construction pour favoriser des assemblées organisées à 2D et 3D. Résultant de la faible polydispersité de taille des NPs et de la combinaison des interactions dipolaires et de van der Waals, l'organisation spontanée est obtenue sur des dizaines de µm, une distance longue pour ce type d'assemblée de particules nanométriques. L'étude en microscopie électronique à transmission (MET) des monocouches ordonnées selon un réseau hexagonal montre que la distance inter-particules dépend des interactions de van der Waals entre les cœurs métalliques, c'est-à-dire est fonction de la taille des NPs. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) démontrent que quelle que soit leur taille, ces NPs s'organisent à 3D pour former des supercristaux de structure cubique à faces centrées (fcf). En contrôlant la vitesse de diffusion des NPs sur le substrat (croissance hétérogène), c'est-à-dire en contrôlant la taille des NPs, nous contrôlons la morphologie de ces supercristaux qui s'obtiennent soit sous forme de film homogène, soit sous forme de structures ramifiées. Par ailleurs, l'utilisation partielle d'un « mauvais » solvant, l'éthanol, pendant la phase d'évaporation de la solution colloïdale favorise la « croissance » (homogène) de véritables cristaux colloïdaux de NPs de cobalt de forme hexagonale et triangulaire. La « croissance » des supercristaux est fonction d'une part de la taille des NPs de cobalt, et d'autre part des interactions entre le solvant et l'agent de passivation. Ce travail met en évidence le rôle clé de la solvatation des ligands dans les mécanismes réactionnels gouvernant la croissance à la fois des NPs métalliques et des supercristaux.

La troisième partie a été consacrée à l'élaboration de NPs multiphasées, un cœur de cobalt (ferromagnétique) et une coquille d'oxyde de Co (antiferromagnétique). Deux stratégies d'oxydation ont été utilisées, l'une dans la solution colloïdale "mère", l'autre à sec, les NPs étant déposées sur un substrat. Des recuits réalisés soit après le processus d'oxydation c'est-à-dire directement sur les NPs cœur (Co)/coquille (CoO), soit sur les NPs de Co natives modifient la

cristallinité du cœur de Co. Les deux protocoles permettent de favoriser des NPs Cohcp@CoO, homogènes en taille, dont le cœur cobalt cristallise dans une structure monocrystalline hcp. Ces NPs sont stables permettant un auto-assemblage à 2D et 3D.

Une étude préliminaire des propriétés magnétiques montre l'effet de la cristallinité du cœur métallique sur la température de blocage. Quelle que soit la cristallinité du cœur métallique, l'interface Co/CoO favorise une interaction d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique, modérée. L'absence d'interaction d'échange importante est attribuée à la faible anisotropie magnétocrystalline de la coquille d'oxyde qui est amorphe.

L'étude concernant l'élaboration des supercristaux de NPs de cobalt, a permis d'obtenir des cristaux colloïdaux dont le mécanisme de croissance est également basé sur la modulation des interactions ligand-ligand, contrôlées par le solvant. Jusqu'à ce jour, très peu d'études ont été menées sur ces systèmes constitués de NPs magnétiques et l'étude quantitative relative à la solvatation des ligands reste à développer. Par ailleurs, ces supercristaux magnétiques isolés ont un intérêt tout particulier dans le domaine supermagnétique, ils constituent de très bons candidats pour étudier le superferromagnétisme dipolaire, état inédit jusqu'à ce jour.

L'optimisation du processus d'oxydation des NPs de cobalt sera poursuivie dans le but de moduler précisément les phases formées et leur cristallinité prérequis à la compréhension de l'interaction d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique. L'obtention d'une phase amorphe CoO ayant une structure proche de CoOOH est a priori aussi favorable à l'obtention de phases plus complexes en mettant la coquille en présence d'ions stabilisant des structures à propriétés d'intercalation comme des cobaltites.

La dernière partie de ce travail est dédiée à l'analyse vibrationnelle de ces objets. La combinaison de la spectroscopie Raman et infrarouge visualise la présence de l'habillage d'acide dodecanoïque ainsi que les modifications de sa liaison avec la surface métallique lors du processus contrôlé d'oxydation. Nous avons mis en évidence une hydroxylation de la surface. La spectroscopie Raman a aussi mis en évidence les changements de la structure vibrationnelle de l'habillage suite à la passivation de la surface métallique et son comportement en température. La spectroscopie Raman aux bas nombre d'onde est une méthode non-invasive de mesure de la taille des NPs grâce au travers du décalage des modes de Lamb et informe sur la distribution de taille et de forme des NPs. Les études en fonction de la cristallinité sont en accord avec les résultats attendus mais il est difficile d'être quantitatif car nous sommes aux limites instrumentales de notre dispositif.

Une étude des spectres de diffusion Raman en fonction de la longueur d'onde d'excitation des particules oxydées met en évidence un comportement résonnant des signatures de la coquille d'oxyde et de l'habillage organique dont la nature reste à préciser. Ceci ouvre la voie à des étude de l'homogénéité des matériaux par cartographie Raman.

Les résultats de ce travail permettent d'envisager une série d'études comprenant la compréhension des interactions entre différents tensioactifs et la surface métallique pour en moduler les niveaux d'oxydation. Les études originelles menées sur la coquille d'oxydes, pourront être utilisés pour examiner le phénomène d'oxydation *in operando*.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- (2) Matijevic, E. Monodispersed Colloids: Art and Science. *Langmuir* **1986**, *2*, 12–20.
- (3) M. Balesse Ph. Colomban. *Regards Croisés: Quand Les Sciences Archéologiques Rencontrent L'innovation*; 2016; Vol. 14.
- (4) Sanders, J. V. Diffraction of Light by Opals. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 427–434.
- (5) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- (6) Korgel, B. A.; Fullam, S.; Connolly, S.; Fitzmaurice, D. Assembly and {Self}-{Organization} of {Silver} {Nanocrystal} {Superlattices}: {Ordered} ,{Soft} {Spheres},. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8379–8388.
- (7) Lisiecki, I.; Bjoerling, M.; Motte, L.; Ninham, B.; Pileni, M. P.; Bjoerling, M. Synthesis of Copper Nanosize Particles in Anionic Reverse Micelles: Effect of the Addition of a Cationic Surfactant on the Size of the Crystallites. *Langmuir* **1995**, *11*, 2385–2392.
- (8) Mésoscopiques, M.; Pierre, U. The Role of Soft Colloidal Templates in Controlling the Size and Shape of Inorganic Nanocrystals. **2003**, *2*, 145–150.
- (9) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles. *Langmuir* **2003**, *19*, 9486–9489.
- (10) Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M. P. Synthesis of Highly Monodisperse Silver Nanoparticles from AOT Reverse Micelles : A Way to 2D and 3D Self-Organization. **1997**, *4756*, 950–959.
- (11) Puntes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, P. Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Behavior of a Two-Dimensional Superlattice of Single-Crystal ε -Co Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2187–2189.
- (12) Sun, S.; Murray, C. B. Synthesis of Monodisperse Cobalt Nanocrystals and Their Assembly into Magnetic Superlattices (Invited). *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- (13) Park, J. Il; Kang, N. J.; Jun, Y. W.; Oh, S. J.; Ri, H. C.; Cheon, J. Superlattice and Magnetism Directed by the Size and Shape of Nanocrystals. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 543–547.
- (14) Dinega, D.; Bawendi, M. A Solution-phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt. *Angew. Chemie Int. ...* **1999**, *1788*–1791.
- (15) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Long-Range 2D and 3D Self-Organizations of Co Nanocrystals: A New Challenge for a New Physics. *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12*, 235–246.
- (16) Lisiecki, I.; Salzemann, C.; Parker, D.; Albouy, P.; Pileni, M.; Marie, P.; Lisiecki, I.; Salzemann, C.; Pileni, M.; Curie, M. Emergence of New Collective Properties of Cobalt Nanocrystals Ordered in Fcc Supracrystals : I , Structural Investigation. **2007**, *12625*–12631.
- (17) Lisiecki, I.; Nakamae, S. Crystalline Order Effects on the Magnetic Properties of Superlattices Made of Cobalt Nanocrystals. *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, *521*, 12007.
- (18) Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 1222–1244.

- (19) Skumryev, V.; Stoyanov, S.; Zhang, Y.; Hadjipanayis, G.; Givord, D.; Nogues, J. Beating the Superparamagnetic Limit with Exchange Bias. *Nature* **2003**, *423*, 850–853.
- (20) Nogu??s, J.; Skumryev, V.; Sort, J.; Stoyanov, S.; Givord, D. Shell-Driven Magnetic Stability in Core-Shell Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*.
- (21) Johnston-Peck, a C.; Wang, J. W.; Tracy, J. B. Synthesis and Structural and Magnetic Characterization of Ni(Core)/NiO(Shell) Nanoparticles. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1077–1084.
- (22) Kechrakos, D. Ā.; Trohidou, K. N.; Vasilakaki, M. Magnetic Properties of Dense Nanoparticle Arrays with Core/shell Morphology. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *316*, 291–294.
- (23) Pendashteh, A.; Palma, J.; Anderson, M.; Marcilla, R. Nanostructured Porous Wires of Iron Cobaltite: Novel Positive Electrode for High-Performance Hybrid Energy Storage Devices. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16849–16859.
- (24) Wang, J.; Wu, Z.; Han, L.; Lin, R.; Xin, H. L.; Wang, D. Hollow-Structured Carbon-Supported Nickel Cobaltite Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions. **2016**, *736–742*.
- (25) Zhang, J.; Liu, F.; Cheng, J. P.; Zhang, X. B. Binary Nickel – Cobalt Oxides Electrode Materials for High- Performance Supercapacitors : In Fl Uence of Its Composition and Porous Nature. **2015**.
- (26) Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; Fujii, M.; Hayashi, S.; Fatti, N. Del; Vallée, F.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Resonant Raman Scattering by Breathing Modes of Metal Nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3444–3447.
- (27) Portales, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Yang, P.; Sirotkin, S.; Duval, E.; Mermet, A.; Pileni, M.-P. P.; Portalès, H.; Goubet, N.; *et al.* Crystallinity Dependence of the Plasmon Resonant Raman Scattering by Anisotropic Gold Nanocrystals. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3489–3497.
- (28) Colomban, P. Raman Spectroscopy of Nanostructures and Nanosized Materials To Cite This Version : Raman Spectroscopy of Nanostructures and Nanosized Materials. **2007**.
- (29) Gouadec, G.; Colomban, P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 1–56.
- (30) Simon, G.; Meziane, L.; Courty, A.; Lisiecki, I. Low Wavenumber Raman Scattering of Cobalt Nanoparticles Self-Organized in 3D Superlattices far from Surface Plasmon Resonance. **2015**.
- (31) Gangopadhyay, P.; Ravindran, T. R.; Nair, K. G. M.; Kalavathi, S.; Sundaravel, B.; Panigrahi, B. K. Raman Scattering Studies of Cobalt Nanoclusters Formed during High Energy Implantation of Cobalt Ions in a Silica Matrix. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 63108.
- (32) Faraday, M. AuNP117-The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- (33) Liu, H.; Ā, T. J. W. Nanomedicine for Implants : A Review of Studies and Necessary Experimental Tools. **2007**, *28*, 354–369.
- (34) Iablokov, V.; Beaumont, S. K.; Alayoglu, S.; Pushkarev, V. V; Specht, C.; Gao, J.; Alivisatos, a P.; Kruse, N.; Somorjai, G. a. Size-Controlled Model Co Nanoparticle Catalysts for CO₂ Hydrogenation: Synthesis, Characterization, and Catalytic Reactions. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3091–3096.

- (35) Guo, S.; Zhang, S.; Wu, L.; Sun, S. Co/CoO Nanoparticles Assembled on Graphene for Electrochemical Reduction of Oxygen. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 11770–11773.
- (36) Pimpin, A.; Srituravanich, W. Reviews on Micro- and Nanolithography Techniques and Their Applications. *Eng. J.* **2012**, *16*, 37–55.
- (37) Seisyan, R. P. Nanolithography in Microelectronics: A Review. *Tech. Phys.* **2011**, *56*, 1061–1073.
- (38) Dupuis, V.; Perez, J. P.; Tuailon, J.; Paillard, V.; Mélinon, P.; Perez, A.; Barbara, B.; Thomas, L.; Fayeulle, S.; Gay, J. M. Magnetic Properties of Nanostructured Thin Films of Transition Metal Obtained by Low Energy Cluster Beam Deposition. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 6676–6678.
- (39) Chien, C. L.; Xiao, Gang; Liou, S. H. MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALS OF Fe. *J. Phys. Colloq.* **1988**, *49*, C8-1821-C8-1822.
- (40) Harfenist, S. A.; Wang, Z. L.; Whetten, R. L.; Vezmar, I.; Alvarez, M. M. Three-Dimensional Hexagonal Close-Packed Superlattice of Passivated {Ag} Nanocrystals. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 817–822.
- (41) Molares, M. E. T.; Buschmann, V.; Dobrev, D.; Neumann, R.; Scholz, R.; Schuchert, I. U.; Vetter, J. Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track Membranes. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 62–65.
- (42) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- (43) Duval, E.; Portales, H.; Saviot, L.; Fujii, M.; Sumitomo, K.; Hayashi, S. Spatial Coherence Effect on the Low-Frequency Raman Scattering from Metallic Nanoclusters. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 075405/1–6.
- (44) Mukherjee, S.; Das, P.; Sen, R. Towards Commercial Production of Microbial Surfactants. *Trends Biotechnol.* **2006**, *24*, 509–515.
- (45) Johannsen, M.; Gneveckow, U.; Eckelt, L.; Feussner, A.; WaldÖFner, N.; Scholz, R.; Deger, S.; Wust, P.; Loening, S. A.; Jordan, A. Clinical Hyperthermia of Prostate Cancer Using Magnetic Nanoparticles: Presentation of a New Interstitial Technique. *Int. J. Hyperth.* **2005**, *21*, 637–647.
- (46) Ferrier, G. G.; Berzins, A. R.; Davey, N. M. Production of Palladium Powders for Electronic Applications: Reaction Conditions Determine Surface Character. *Platin. Met. Rev.* **1985**, *29*, 175–179.
- (47) Puntes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science (80-)* **2001**, *291*, 2115–2117.
- (48) Puntes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. Synthesis of Hcp-Co Nanodisks. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12874–12880.
- (49) Puntes, V.; Krishnan, K.; Alivisatos, A. Synthesis of Colloidal Cobalt Nanoparticles with Controlled Size and Shapes. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 145–148.
- (50) Murray, C. B.; Sun, S.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. a.; Kagan, C. R. Colloidal Synthesis of Nanocrystals and Nanocrystal Superlattices. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47–56.
- (51) Bao, Y.; Beerman, M.; Pakhomov, A. B.; Krishnan, K. M. Controlled Crystalline Structure and Surface Stability of Cobalt Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7220–7222.

- (52) Su, Y.; OuYang, X.; Tang, J. Spectra Study and Size Control of Cobalt Nanoparticles Passivated with Oleic Acid and Triphenylphosphine. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 2353–2356.
- (53) Osuna, J.; Caro, D. De. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor. *J. ...* **1996**, *100*, 0–3.
- (54) Zadoina, L.; Soulantica, K.; Ferrere, S.; Lonetti, B.; Respaud, M.; Mingotaud, a.-F.; Falqui, a.; Genovese, a.; Chaudret, B.; Mauzac, M. In Situ Synthesis of Cobalt Nanoparticles in Functionalized Liquid Crystalline Polymers. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6988.
- (55) Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Gérard, H.; Petit, C.; Petit, M. Hcp Cobalt Nanocrystals with High Magnetic Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis. *Nanoscale* **2016**, *8*, 18640–18645.
- (56) Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M. P. Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice : Synthesis , Characterization , and Magnetic Properties. **1999**, 1805–1810.
- (57) Costanzo, S.; Simon, G.; Richardi, J.; Colombari, P.; Lisiecki, I. Solvent Effects on Cobalt Nanocrystal Synthesis - A Facile Strategy to Control the Size of Co Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22054–22061.
- (58) Yang, H. T.; Shen, C. M.; Wang, Y. G.; Su, Y. K.; Yang, T. Z.; Gao, H. J. Stable Cobalt Nanoparticles Passivated with Oleic Acid and Triphenylphosphine. *Nanotechnology* **2003**, *15*, 70–74.
- (59) Luborsky, F. E. Development of Elongated Particle Magnets. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*.
- (60) Chakroune, N.; Viau, G.; Ricolleau, C.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F. Cobalt-Based Anisotropic Particles Prepared by the Polyol Process. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 312–318.
- (61) Cavalier, M.; Walls, M.; Lisiecki, I.; Pileni, M.-P. How Can the Nanocrystallinity of 7 Nm Spherical Co Nanoparticles Dispersed in Solution Be Improved? *Langmuir* **2011**, *27*, 5014–5020.
- (62) Parker, D.; Lisiecki, I.; Salzemann, C.; Pileni, M.; Curie, M. Emergence of New Collective Properties of Cobalt Nanocrystals Ordered in Fcc Supracrystals : II , Magnetic Investigation. **2007**, 12632–12638.
- (63) Yang, Z.; Wei, J.; Bonville, P.; Pileni, M.-P. Beyond {Entropy}: {Magnetic} {Forces} {Induce} {Formation} of {Quasicrystalline} {Structure} in {Binary} {Nanocrystal} {Superlattices}. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4487–4493.
- (64) Nogues; Josep; Sort, J.; Langlais, V.; Skumryev, V.; Suri??ach, S.; Mu??oz, J. S.; Bar??, M. D. Exchange Bias in Nanostructures. *Phys. Rep.* **2005**, *422*, 65–117.
- (65) Nogués, J.; Schuller, I. K. Exchange Bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *192*, 203–232.
- (66) Stamps, R. L. Mechanisms for Exchange Bias. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2001**, *34*, 444–444.
- (67) Berkowitz, A. E.; Takano, K. Exchange Anisotropy - a Review. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 552–570.
- (68) W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New Magnetic Anisotropy. *Phys. Rev. Lett.* **1957**, *105*, 904–913.
- (69) Phan, M.-H.; Alonso, J.; Khurshid, H.; Lampen-Kelley, P.; Chandra, S.; Stojak Repa, K.; Nemat, Z.; Das, R.; Iglesias, Ó.; Srikanth, H. Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems. *Nanomaterials* **2016**, *6*, 221.

- (70) Schuller, I. K. Unusual Phenomena in Exchange-Biased Nanostructures. *MRS Bull.* **2004**, *29*, 642–646.
- (71) Bobo, J. F.; Gabillet, L.; Bibes, M. Recent Advances in Nanomagnetism and Spin Electronics. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S471.
- (72) Tehrani, S.; Slaughter, J. M.; Deherrera, M.; Engel, B. N.; Rizzo, N. D.; Salter, J.; Durlam, M.; Dave, R. W.; Janesky, J.; Butcher, B.; *et al.* Magnetoresistive Random Access Memory Using Magnetic Tunnel Junctions. *Proc. IEEE* **2003**, *91*, 703–714.
- (73) Worledge, D. C.; Trouilloud, P. L. Magnetoresistance Measurement of Unpatterned Magnetic Tunnel Junction Wafers by Current-in-Plane Tunneling. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 84–86.
- (74) Sort, J.; Suriñach, S.; Muñoz, J. S.; Baró, M. D.; Nogués, J.; Chouteau, G.; Skumryev, V.; Hadjipanayis, G. C. Improving the Energy Product of Hard Magnetic Materials. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 174420.
- (75) Sort, J.; Nogués, J.; Suriñach, S.; Muñoz, J. S.; Baró, M. D.; Chappel, E.; Dupont, F.; Chouteau, G. Coercivity and Squareness Enhancement in Ball-Milled Hard Magnetic-Antiferromagnetic Composites. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1142–1144.
- (76) Eisenmenger, J.; Schuller, I. K. Magnetic Nanostructures: Overcoming Thermal Fluctuations. *Nat Mater* **2003**, *2*, 437–438.
- (77) Ivkov, R.; Goh, Y. W.; Ng, M. T.; Shen, Z.; Yun, S. L. J. Process for Making Iron Oxide Nanoparticle Preparations for Cancer Hyperthermia, 2015.
- (78) Rida, A. Tailored Magnetic Particles Comprising a Non-Magnetic Component and a Magnetic Core-Shell Component, and Method to Produce Same, 2012.
- (79) Martínez, B.; Obradors, X.; Balcells, L.; Rouanet, A.; Monty, C. Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in γ - Fe_2O_3 Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 181–184.
- (80) Biasi, E. De; Jr, E. L.; Vargas, J. M.; Zysler, R. D.; Arbiol, J.; Ibarra, A.; Goya, G. F.; Ibarra, M. R. Exchange Bias in Ferrite Hollow Nanoparticles Originated by Complex Internal Magnetic Structure. *Mater. Res. Express* **2015**, *2*, 1–11.
- (81) Tracy, J. B.; Bawendi, M. G. Defects in CoO in Oxidized Cobalt Nanoparticles Dominate Exchange Biasing and Exhibit Anomalous Magnetic Properties. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 1–11.
- (82) Tracy, J. B.; Weiss, D. N.; Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. Exchange Biasing and Magnetic Properties of Partially and Fully Oxidized Colloidal Cobalt Nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 1–8.
- (83) Inderhees, S. E.; Borchers, J. a.; Green, K. S.; Kim, M. S.; Sun, K.; Strycker, G. L.; Aronson, M. C. Manipulating the Magnetic Structure of Co Core/CoO Shell Nanoparticles: Implications for Controlling the Exchange Bias. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 117202.
- (84) Feygenson, M.; Yiu, Y.; Kou, A.; Kim, K.-S. S.; Aronson, M. C. Controlling the Exchange Bias Field in Co core/CoO Shell Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 195445.
- (85) Spasova, M.; Wiedwald, U.; Farle, M.; Radetic, T.; Dahmen, U.; Hilgendorff, M.; Giersig, M. Temperature Dependence of Exchange Anisotropy in Monodisperse Cobalt Nanoparticles with a Cobalt Oxide Shell. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272–276*, 1508–1509.

- (86) Giersig, M.; Hilgendorff, M. The Preparation of Ordered Colloidal Magnetic Particles by Magnetophoretic Deposition. *J. Phys. D-Applied Phys.* **1999**, *32*, 111.
- (87) Wiedwald, U.; Spasova, M.; Salabas, E.; Ulmeanu, M.; Farle, M.; Frait, Z.; Rodriguez, a.; Arvanitis, D.; Sobal, N.; Hilgendorff, M.; *et al.* Ratio of Orbital-to-Spin Magnetic Moment in Co Core-Shell Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 1–5.
- (88) Kalska, B.; Fumagalli, P.; Hilgendorff, M.; Giersig, M. Co/CoO Core-Shell Nanoparticles-Temperature-Dependent Magneto-Optic Studies. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 1129–1132.
- (89) Wiedwald, U.; Lindner, J.; Spasova, M.; Frait, Z.; Farle, M. Effect of an Oxidic Overlayer on the Magnetism of Co Nanoparticles. *Phase Transitions* **2005**, *78*, 85–104.
- (90) Chandra, S.; Khurshid, H.; Phan, M.-H. H.; Srikanth, H. Asymmetric Hysteresis Loops and Its Dependence on Magnetic Anisotropy in Exchange Biased Co/CoO Core-Shell Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 232405.
- (91) Khurshid, H.; Phan, M. H.; Mukherjee, P.; Srikanth, H. Tuning Exchange Bias in Fe/??-Fe₂O₃ Core-Shell Nanoparticles: Impacts of Interface and Surface Spins. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 2012–2017.
- (92) Srikala, D.; Singh, V. N.; Mehta, B. R.; Patnaik, S. Signatures of Spin-Glass Freezing in Co/CoO Nanospheres and Nanodiscs. *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 2512–2518.
- (93) Feygenson, M.; Formo, E. V.; Freeman, K.; Schieber, N.; Gai, Z.; Rondinone, A. J. Implications of Room Temperature Oxidation on Crystal Structure and Exchange Bias Effect in Co/CoO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 26219–26228.
- (94) Kumar, P. A.; Singh, G.; Glomm, W. R.; Peddis, D.; Wahlström, E.; Mathieu, R. Superspin Glass State and Exchange Bias in Amorphous Fe/Fe-O Core/shell Nanoparticles. *Mater. Res. Express* **2014**, *1*, 36103.
- (95) Lisiecki, I.; Walls, M.; Parker, D.; Pileni, M. P. 2D Self-Organization of Core / Shell Co Hcp / Co Nanocrystals. **2008**, 4295–4299.
- (96) Gangopadhyay, S.; Hadjipanayis, G. C.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. Exchange Anisotropy in Oxide Passivated Co Fine Particles. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 6964–6966.
- (97) Peng, D.; Sumiyama, K.; Konno, T.; Hihara, T.; Yamamuro, S. Characteristic Transport Properties of CoO-Coated Monodispersive Co Cluster Assemblies. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 2093–2100.
- (98) Dobrynin, A. N.; Temst, K.; Lievens, P.; Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Piscopiello, E.; Van Tendeloo, G. Observation of Co/CoO Nanoparticles below the Critical Size for Exchange Bias. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*.
- (99) Dobrynin, A. N.; Ievlev, D. N.; Hendrich, C.; Temst, K.; Lievens, P.; Hörmann, U.; Verbeeck, J.; Van Tendeloo, G.; Vantomme, A.; Hörmann, U.; *et al.* Influence of Finite Size Effects on Exchange Anisotropy in Oxidized Co Nanocluster Assembled Films. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 1–8.
- (100) Nogu??s, J.; Sort, J.; Langlais, V.; Skumryev, V.; Suri??ach, S.; Mu??oz, J. S.; Bar??, M. D.; Nogues; Josep; Sort, J.; *et al.* Exchange Bias in Nanostructures. *Phys. Rep.* **2005**, *422*, 65–117.
- (101) Yang, Z.; Walls, M.; Lisiecki, I.; Pileni, M. Unusual E Ff Ect of an Electron Beam on the Formation of Core/Shell (Co/CoO) Nanoparticles Di Ff Ering Their Crystalline Structures.

2013.

- (102) Bi, H.; Li, S.; Jiang, X.; Du, Y.; Yang, C. Magnetic Anisotropy in Carbon Encapsulated Co/CoO “lines” with Large Exchange Bias. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **2003**, *307*, 69–75.
- (103) In, P. No Title. **1993**, *1*, 449–456.
- (104) Sumiyama, K.; Hihara, T.; Liang Peng, D.; Katoh, R. Structure and Magnetic Properties of Co/CoO and Co/Si Core–shell Cluster Assemblies Prepared via Gas-Phase. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, *6*, 18–26.
- (105) Peng, D. L.; Sumiyama, K.; Hihara, T.; Yamamuro, S. Enhancement of Magnetic Coercivity and Macroscopic Quantum Tunneling in Monodispersed Co/CoO Cluster Assemblies. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3856.
- (106) Dobrynin, A. N.; levlev, D. N.; Temst, K.; Lievens, P.; Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Zhou, S. Q.; Vantomme, A.; Piscopiello, E.; *et al.* Critical Size for Exchange Bias in Ferromagnetic-Antiferromagnetic Particles. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 2–5.
- (107) Liu, X.; Pichon, B. P.; Ulhaq, C.; Lefèvre, C.; Grenèche, J.-M.; Bégin, D.; Bégin-Colin, S. Systematic Study of Exchange Coupling in Core–Shell Fe_{3–δ}O₄@CoO Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4073–4081.
- (108) Kirkendall, A. D. S. and E. O. A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, “Zinc Diffusion in Alpha Brass,” Transactions of AIME, Vol. 171, 1947, Pp. 130-142. *Trans. AIME* **1947**, *171*, 130–142.
- (109) An, K.; Hyeon, T. Synthesis and Biomedical Applications of Hollow Nanostructures. *Nano Today* **2009**, *4*, 359–373.
- (110) Zhang, Q.; Wang, W.; Goebel, J.; Yin, Y. Self-Templated Synthesis of Hollow Nanostructures. *Nano Today* **2009**, *4*, 494–507.
- (111) Wang, X.; Tian, W.; Zhai, T.; Zhi, C.; Bando, Y.; Golberg, D. Cobalt(II,III) Oxide Hollow Structures: Fabrication, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23310–23326.
- (112) El Mel, A. A.; Nakamura, R.; Bittencourt, C. The Kirkendall Effect and Nanoscience: Hollow Nanospheres and Nanotubes. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1348–1361.
- (113) He, Q.; Wu, Z.; Huang, C. Hollow Magnetic Nanoparticles: Synthesis and Applications in Biomedicine. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 2943–2954.
- (114) Hu, J.; Chen, M.; Fang, X.; Wu, L. Fabrication and Application of Inorganic Hollow Spheres. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev* **2011**, *40*, 5472–5491.
- (115) Alivisatos, A. P.; Cabot, A.; Puntes, V. F. V. F.; Balcells, L. L.; Iglesias, Ò.; Labarta, A. A.; Alivisatos, A. P.; Puntes, V. F. V. F.; Balcells, L. L.; Iglesias, Ò.; *et al.* Magnetic Domains and Surface Effects in Hollow Maghemite Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 94419.
- (116) Yang, Q.; Han, D.; Yang, H.; Li, C. Asymmetric Catalysis with Metal Complexes in Nanoreactors. *Chem. - An Asian J.* **2008**, *3*, 1214–1229.
- (117) Arruebo, M.; Fernández-Pacheco, R.; Ibarra, M. R.; Santamaría, J. Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery. *Nano Today* **2007**, *2*, 22–32.
- (118) Etheridge, M. L.; Jordan, A.; Bischof, J. C. Magnetic Nanoparticles for Cancer Therapy. *Phys. Therm. Ther.* **2012**, *17*:1-25.

- (119) Wenelska, K.; Michalkiewicz, B.; Gong, J.; Tang, T.; Kaleńczuk, R.; Chen, X.; Mijowska, E. In Situ Deposition of Pd Nanoparticles with Controllable Diameters in Hollow Carbon Spheres for Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 16179–16184.
- (120) Valencia, F. J.; González, R. I.; Tramontina, D.; Rogan, J.; Valdivia, J. A.; Kiwi, M.; Bringa, E. M. Hydrogen Storage in Palladium Hollow Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23836–23841.
- (121) Guan, X.; Nai, J.; Zhang, Y.; Wang, P.; Yang, J.; Zheng, L.; Zhang, J.; Guo, L. CoO Hollow Cube/reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Lithium Storage Capability. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5958–5964.
- (122) Yin, Y.; Rioux, R. M.; Erdonmez, C. K.; Hughes, S.; Somorjai, G.; Alivisatos, A. P. Formation of Hollow Nanocrystals through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science* **2004**, *304*, 711–714.
- (123) Cabot, A.; Puntes, V. F.; Shevchenko, E.; Yin, Y.; Balcells, L.; Marcus, M. A.; Hughes, S. M.; Alivisatos, A. P. Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10358–10360.
- (124) Peng, S.; Sun, S. Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow Fe₃O₄ Nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 4155–4158.
- (125) Doan, N.; Kontturi, K.; Johans, C. Directing Oxidation of Cobalt Nanoparticles with the Capping Ligand. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 126–131.
- (126) Lisiecki, I.; Walls, M.; Parker, D.; Pilani, M. P. 2D Self-Organization of Core/shell Co(hcp)/Co Nanocrystals. *Langmuir* **2008**, *24*, 4295–4299.
- (127) Latham, A. H.; Williams, M. E.; Park, U. V; Pennsyl, V. Transmission Electron Microscope-Induced Structural Evolution in Amorphous Fe, Co, and Ni Oxide Nanoparticles Transmission Electron Microscope-Induced Structural Evolution in Amorphous Fe, Co, and Ni Oxide Nanoparticles. **2008**, *14*195–14202.
- (128) Khurshid, H.; Li, W.; Tzitzios, V.; Hadjipanayis, G. C. Chemically Synthesized Hollow Nanostructures in Iron Oxides. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 265605.
- (129) Lima Jr, E.; Vargas, J. M.; Zysler, R. D.; Rechenberg, H. R.; Cohen, R.; Arbiol, J.; Goya, G. F.; Ibarra, A.; Ibarra, M. R. Single-Step Chemical Synthesis of Ferrite Hollow Nanospheres. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 45606.
- (130) de Kruif, C. G.; Rouw, P. W.; Jansen, J. W.; Vrij, A.; de Kruif, C. G.; Rouw, P. W.; Jansen, J. W.; Vrij, A. HARD SPHERE PROPERTIES AND CRYSTALLINE PACKING OF LYOPHILIC SILICA COLLOIDS. *J. Phys. Colloq.* **1985**, *46*, C3-295-C3-308.
- (131) JONES, J. B.; SANDERS, J. V; SEGNIT, E. R. Structure of Opal. *Nature* **1964**, *204*, 990–991.
- (132) Bentzon, M. D.; van Wonterghem, J.; Mørup, S.; Thölén, A.; Koch, C. J. W. Ordered Aggregates of Ultrafine Iron Oxide Particles: “Super Crystals.” *Philos. Mag. Part B* **1989**, *60*, 169–178.
- (133) Bentzon, M. D.; Thölén, A. R. Phase Contrast from a Regular Stacking of Equally Sized Iron-Oxide Spheres. *Ultramicroscopy* **1991**, *38*, 105–115.
- (134) Motte, L.; Billoudet, F.; Lacaze, E.; Douin, J.; Pilani, M. P. Self-Organization into 2D and 3D Superlattices of Nanosized Particles Differing by Their Size. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 138–144.

- (135) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- (136) Lisiecki, I.; Albouy, P. -a.; Pileni, M.-P. Face-Centered-Cubic “Supracrystals” of Cobalt Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 712–716.
- (137) Gauvin, M.; Yang, N.; Barthel, E.; Arfaoui, I.; Yang, J.; Albouy, P. A.; Pileni, M. P. Morphology, Nanocrystallinity, and Elastic Properties of Single Domain ε Co Supracrystals. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7483–7490.
- (138) Courty, a. Silver Nanocrystals: Self-Organization and Collective Properties. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3719–3731.
- (139) Lisiecki, Albouy, Pileni - 2003 - Face-Centered-Cubic “Supracrystals” of Cobalt Nanocrystals.pdf.
- (140) Lisiecki, I.; Albouy, P. A.; Pileni, M. P. “Supra” crystal: Control of the Ordering of Self-Organization of Cobalt Nanocrystals at the Mesoscopic Scale. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20050–20055.
- (141) Park, J.; Kang, E.; Son, S. U.; Park, H. M.; Lee, M. K.; Kim, J.; Kim, K. W.; Noh, H. J.; Park, J. H.; Bae, C. J.; *et al.* Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 429–434.
- (142) Li, M.; Chen, Y.; Ji, N.; Zeng, D.; Peng, D. L. Preparation of Monodisperse Ni Nanoparticles and Their Assembly into 3D Nanoparticle Superlattices. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *147*, 604–610.
- (143) Dreyer, A.; Feld, A.; Kornowski, A.; Yilmaz, E. D.; Noei, H.; Meyer, A.; Krekeler, T.; Jiao, C.; Stierle, A.; Abetz, V.; *et al.* Organically Linked Iron Oxide Nanoparticle Supercrystals with Exceptional Isotropic Mechanical Properties. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 522.
- (144) Cheon, J.; Park, J.; Choi, J.; Jun, Y.; Kim, S.; Kim, M. G.; Kim, Y.-M. J.; Kim, Y.-M. J. Magnetic Superlattices and Their Nanoscale Phase Transition Effects. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 3023–3027.
- (145) Kekesi, R.; Royer, F.; Jamon, D.; Blanc Mignon, M. F.; Abou-Diwan, E.; Chatelon, J. P.; Neveu, S.; Tombacz, E. 3D Magneto-Photonic Crystal Made with Cobalt Ferrite Nanoparticles Silica Composite Structured as Inverse Opal. *Opt. Mater. Express* **2013**, *3*, 935.
- (146) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P. Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂. *Science (80-.)* **2004**, *303*, 821–823.
- (147) Shevchenko, E.; Talapin, D.; Kornowski, A.; Wieckhorst, F.; Kotzler, J.; Haase, M.; Rogach, A.; Weller, H.; Kotzler, J.; Haase, M.; *et al.* Colloidal Crystals of Monodisperse {FePt} Nanoparticles Grown by a Three-Layer Technique of Controlled Oversaturation. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 287--+.
- (148) Meng, L. -; Chen, W.; Tan, Y.; Zou, L.; Chen, C.; Zhou, H.; Peng, Q.; Li, Y. Fe₃O₄ Octahedral Colloidal Crystals. *Nano Res.* **2011**, *4*, 370–375.
- (149) B.D, C. Introduction to Magnetic Materials., 1972.
- (150) Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D. Magnetic and Thermal Behaviour of γ-Fe₂O₃ Fine Grains. *J. Magn. Magn. Mater.* **1988**, *71*, 246–254.

- (151) Theorie Du Magnétisme, INSTN, PUF, 1968.
- (152) Weiss, P. La Variation Du Ferromagnétisme Avec La Température. *Comptes Rendus*, 1906, 143, 1136.
- (153) Dorman. Rev. de Phys App, 1981, 275.
- (154) © 1930 Nature Publishing Group. **Group 1930**.
- (155) Onodera, H.; Yamaguchi, Y.; Yamamoto, H.; Sagawa, M.; Matsuura, Y.; Yamamoto, H. *Magnetic Properties of a New Permanent Magnet Based on a Nd-Fe-B Compound (Neomax). I. M??ssbauer Study*; 1984; Vol. 46.
- (156) Magnetism, Blundell.pdf.
- (157) Bradbury, A.; Chantrell, R. W.; O'Grady, K. Magnetic Size Determination for Interacting Fine Particle Systems. *IEEE Trans. Magn.* **1984**, 20, 1846–1848.
- (158) Luo, W.; Nagel, S. R.; Rosenbaum, T. F.; Rosensweig, R. E. Dipole Interactions with Random Anisotropy in a Frozen Ferrofluid. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2721–2724.
- (159) Tadić, M.; Panjan, M.; Marković, D.; Milošević, I.; Spasojević, V. Unusual Magnetic Properties of NiO Nanoparticles Embedded in a Silica Matrix. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 7134–7138.
- (160) Sztrum, C. G.; Rabani, E. Out-of-{Equilibrium} {Self}-{Assembly} of {Binary} {Mixtures} of {Nanoparticles}. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 565–571.
- (161) Parker, D.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Do 8 Nm Co Nanocrystals in Long-Range-Ordered Face-Centered Cubic (Fcc) Supracrystals Show Superspin Glass Behavior? *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 1139–1142.
- (162) Kittel. *Introduction to Solid State Physics*; Eighth edi.; 2004.
- (163) Colomban, P. How Raman Spectra of Nanomaterials Are Related to Disorder and Particle/Domain Size? An Overview. *Quantum Matter* **2014**, 3, 361–380.
- (164) Havel, M.; Colomban, P. Raman and Rayleigh Mapping of Corrosion and Mechanical Aging in SiC Fibres. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 353–358.
- (165) Ivanda, M.; Furić, K.; Musić, S.; Ristić, M.; Gotić, M.; Ristić, D.; Tonejc, A. M.; Djerdj, I.; Mattarelli, M.; Montagna, M.; et al. Low Wavenumber Raman Scattering of Nanoparticles and Nanocomposite Materials. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, 38, 647–659.
- (166) Sir Raman. A New Type of Radiation.
- (167) Long, D. A. *The Raman Effect*; 2002; Vol. 8.
- (168) Long, D. A. Handbook of Raman Spectroscopy. From the Research Laboratory to the Process Line. Edited by Ian R. Lewis and Howell G. M. Edwards. Marcel Dekker, New York and Basel, 2001. Price \$225. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 91.
- (169) Colomban, P. Proton Conductors-Solids, Membranes and Gels-Materials and Devices.
- (170) Colomban, P.; Romain, F.; Neiman, A.; Animitsa, I. Double Perovskites with Oxygen Structural Vacancies: Raman Spectra, Conductivity and Water Uptake. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 339–347.
- (171) Ph. Colomban and L. C. Prinsloo, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, 2009, 128–149.

- (172) Ehbrecht, M.; Kohn, B.; Huisken, F.; Laguna, M.; Paillard, V. Photoluminescence and Resonant Raman Spectra of Silicon Films Produced by Size-Selected Cluster Beam Deposition. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 6958–6964.
- (173) Arora, A. K.; Rajalakshmi, M.; Ravindran, T. R. Phonon Confinement in Nanostructured Materials Proof â€™ S Only. *2015*, *X*, 1–13.
- (174) Richter, H.; Wang, Z. P.; Ley, L. The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon. *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 625–629.
- (175) Arora, A. K.; Rajalakshmi, M.; Ravindran, T. R.; Sivasubramanian, V. Raman Spectroscopy of Optical Phonon Confinement in Nanostructured Materials. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 604–617.
- (176) Paillard, V.; Puech, P.; Laguna, M. a.; Carles, R.; Kohn, B.; Huisken, F. Improved One-Phonon Confinement Model for an Accurate Size Determination of Silicon Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1921.
- (177) Kosacki, I.; Petrovsky, V.; Anderson, H. U.; Colombari, P. Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *85*, 2646–2650.
- (178) Lamb, H. On the Oscillations of a Viscous Spheroid. *Proc. London Math. Soc.* **1881**, *s1-13*, 51–70.
- (179) Colombari, B. P. Analysis of Strain and Stress in Ceramic , Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy **. *2002*, *535–542*.
- (180) Duval, E. Far-Infrared and Raman Vibrational Transitions of a Solid Sphere: Selection Rules. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 5795–5797.
- (181) Portales, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Adichtchev, S.; Murray, D. B.; Mermet, A.; Duval, E.; Pileni, M. P. Probing Atomic Ordering and Multiple Twinning in Metal Nanocrystals through Their Vibrations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 14784–14789.
- (182) Fujii, M.; Kanzawa, Y.; Hayashi, S.; Yamamoto, K. Raman Scattering from Acoustic Phonons Confined in Si Nanocrystals. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, R8373–R8376.
- (183) Bischof, T.; Ivanda, M.; Lermann, G.; Materny, A.; Kiefer, W.; Kalus, J. Linear and Nonlinear Raman Studies on CdSxSe1-X Doped Glasses. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 297–302.
- (184) Saviot, L.; Champagnon, B.; Duval, E.; Kudriavtsev, I. a.; Ekimov, a. I. Size Dependence of Acoustic and Optical Vibrational Modes of CdSe Nanocrystals in Glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **1996**, *197*, 238–246.
- (185) Gotić, M.; Ivanda, M.; Sekulić, A.; Musić, S.; Popović, S.; Turković, A.; Furić, K. Microstructure of Nanosized TiO₂ Obtained by Sol-Gel Synthesis. *Mater. Lett.* **1996**, *28*, 225–229.
- (186) Montagna, M.; Moser, E.; Visintainer, F.; Ferrari, M.; Zampedri, L.; Martucci, A.; Guglielmi, M.; Ivanda, M. Nucleation of Titania Nanocrystals in Silica Titania Waveguides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 241–244.
- (187) Murray, D. B.; Saviot, L. Phonons in an Inhomogeneous Continuum: Vibrations of an Embedded Nanoparticle. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 94305.
- (188) Ivanda, M.; Musić, S.; Gotić, M.; Turković, A.; Tonejc, A. M.; Gamulin, O. The Effects of Crystal Size on the Raman Spectra of Nanophase TiO₂. *J. Mol. Struct.* **1999**, *480–481*, 641–644.

- (189) Ristić, M.; Ivanda, M.; Popović, S.; Musić, S. Dependence of Nanocrystalline SnO₂ Particle Size on Synthesis Route. *J. Non. Cryst. Solids* **2002**, *303*, 270–280.
- (190) Bakumov, V.; Gueinzius, K.; Hermann, C.; Schwarz, M.; Kroke, E. Polysilazane-Derived Antibacterial Silver-Ceramic Nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 3287–3292.
- (191) Jiang, R.; Li, B.; Fang, C.; Wang, J. Metal/semiconductor Hybrid Nanostructures for Plasmon-Enhanced Applications. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5274–5309.
- (192) Qu, S.; Gao, Y.; Jiang, X.; Zeng, H.; Song, Y.; Qiu, J.; Zhu, C.; Hirao, K. Nonlinear Absorption and Optical Limiting in Gold-Precipitated Glasses Induced by a Femtosecond Laser. *Opt. Commun.* **2003**, *224*, 321–327.
- (193) Salzemann, C.; Lisiecki, I.; Brioude, A.; Urban, J.; Pilani, M.-P. Collections of Copper Nanocrystals Characterized by Different Sizes and Shapes: Optical Response of These Nanoobjects. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13242–13248.
- (194) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-Enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. *Plasmonics* **2007**, *2*, 107–118.
- (195) Tamura, A.; Higeta, K.; Ichinokawa, T. The Size Dependence of Vibrational Eigenfrequencies and the Mean Square Vibrational Displacement of a Small Particle. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1983**, *16*, 1585.
- (196) Del Fatti, N.; Voisin, C.; Chevy, F.; Vallée, F.; Flytzanis, C. Coherent Acoustic Mode Oscillation and Damping in Silver Nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11484.
- (197) Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; Gaudry, M.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Lerme, J.; Broyer, M. Resonant Raman Scattering by Quadrupolar Vibrations of Ni-Ag Core-Shell Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 1–5.
- (198) Duval, E.; Boukenter, A.; Champagnon, B. Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: By Very-Low-Frequency Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **1986**.
- (199) Carles, R.; Farcău, C.; Bonafos, C.; Benassayag, G.; Pécassou, B.; Zwick, A. The Synthesis of Single Layers of Ag Nanocrystals by Ultra-Low-Energy Ion Implantation for Large-Scale Plasmonic Structures. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 355305.
- (200) Courty, a.; Lisiecki, I.; Pilani, M. P. Vibration of Self-Organized Silver Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8074–8078.
- (201) Kaminskienė, Ž.; Prosyčėvas, I.; Stonkutė, J.; Guobienė, a. Evaluation of Optical Properties of Ag, Cu, and Co Nanoparticles Synthesized in Organic Medium. *Acta Phys. Pol. A* **2013**, *123*, 111.
- (202) Cazayous, M.; Langlois, C.; Oikawa, T.; Ricolleau, C.; Sacuto, A. Cu-Ag Core-Shell Nanoparticles: A Direct Correlation between Micro-Raman and Electron Microscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 1–4.
- (203) Guo, Q.; Mao, H.; Hu, J.; Shu, J.; Hemley, R. The Phase Transitions of CoO under Static Pressure to 104 GPa. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 11369–11374.
- (204) Gielisse, P. J.; Plendl, J. N.; Mansur, L. C.; Marshall, R.; Mitra, S. S.; Mykolajewycz, R.; Smakula, A. Infrared Properties of NiO and CoO and Their Mixed Crystals. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 2446–2450.
- (205) Hagelin-Weaver, H. A. E.; Hoflund, G. B.; Minahan, D. M.; Salaita, G. N. Electron Energy

- Loss Spectroscopic Investigation of Co Metal, CoO, and Co₃O₄ before and after Ar+ Bombardment. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *235*, 420–448.
- (206) Ravindra, a. V.; Behera, B. C.; Padhan, P. Laser Induced Structural Phase Transformation of Cobalt Oxides Nanostructures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 5591–5595.
- (207) Yang, J.; Liu, H.; Martens, W. N.; Frost, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodisks. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111–119.
- (208) Tang, C. W.; Wang, C. Bin; Chien, S. H. Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 68–73.
- (209) Johnson, S. H.; Johnson, C. L.; May, S. J.; Hirsch, S.; Cole, M. W.; Spanier, J. E. Co@CoO@Au Core-Multi-Shell Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 439–443.
- (210) Rivas-Murias, B.; Salgueiríño, V. Thermodynamic CoO-Co₃O₄ Crossover Using Raman Spectroscopy in Magnetic Octahedron-Shaped Nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.* **2017**.
- (211) Gallant, D.; Pézolet, M.; Simard, S. Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6871–6880.
- (212) Hadjiev, V. G.; Iliev, M. N.; Vergilov, I. V. The Raman Spectra of Co₃O₄. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1988**, *21*, L199–L201.
- (213) Fernández-Osorio, A.; Vázquez-Olmos, A.; Sato-Berru, R.; Escudero, R.; Fernandez-Osorio, A.; Fernández-Osorio, A.; Vázquez-Olmos, A.; Sato-Berru, R.; Escudero, R. HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Co₃O₄ NANO- OCTAHEDRA AND THEIR MAGNETIC PROPERTIES. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2009**, *22*, 60–66.
- (214) Goubet, N.; Richardi, J.; Albouy, P. A.; Pilani, M. P. Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media? *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2693–2704.
- (215) Yang, Z.; Cavalier, M.; Walls, M.; Bonville, P.; Lisiecki, I.; Pilani, M.-P. A Phase-Solution Annealing Strategy to Control the Cobalt Nanocrystal Anisotropy: Structural and Magnetic Investigations. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15723–15730.
- (216) López-Lorente, I.; Mizaikoff, B. Recent Advances on the Characterization of Nanoparticles Using Infrared Spectroscopy. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2016**, *84*, 97–106.
- (217) Li, Y.; Qiu, W.; Qin, F.; Fang, H.; Hadjiev, V. G.; Litvinov, D.; Bao, J. Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4511–4516.
- (218) Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Di Ff Erent Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14850–14857.
- (219) Ben Aissa, M. A.; Tremblay, B.; Andrieux-Ledier, A.; Maisonhaute, E.; Raouafi, N.; Courty, A.; Aissa, M. A. Ben; Tremblay, B.; Andrieux-Ledier, A.; Maisonhaute, E.; et al. Copper Nanoparticles of Well-Controlled Size and Shape: A New Advance in Synthesis and Self-Organization. *Nanoscale* **2015**, *7*, 3189–3195.
- (220) Ledo-Suárez, a.; Rodríguez-Sánchez, L.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. a. Electrochemical Synthesis and Stabilization of Cobalt Nanoparticles. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2006**, *203*, 1234–1240.
- (221) Wu, N.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, K. C.; Dravid, V. P. Interaction of Fatty Acid

- Monolayers with Cobalt Nanoparticles. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 383–386.
- (222) Andrieux-ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A. Stability of Self-Ordered Thiol-Coated Silver Nanoparticles: Oxidative Environment E Ff Ects. **2013**.
- (223) Shukla, N.; Svedberg, E. B.; Ell, J.; Roy, a. J. Surfactant Effects on the Shapes of Cobalt Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1950–1955.
- (224) Goubet, N.; Richardi, J.; Albouy, P. A.; Pileni, M. P. How to Predict the Growth Mechanism of Supracrystals from Gold Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 417–422.
- (225) Yang, N.; Yang, Z.; Held, M.; Bonville, P.; Albouy, P. A.; L??vy, R.; Pileni, M. P. Dispersion of Hydrophobic Co Supracrystal in Aqueous Solution. *ACS Nano* **2016**, *10*, 2277–2286.
- (226) Al, L. et. Mesostructured Fluids. 1. Cu(AOT)2-H2O-Isooctane in Oil Rich Regions I. **2009**, *46*, 2–5.
- (227) Microstructure, M. F.; Lisiecki, I.; Andre, P.; Filankembo, A.; Petit, C.; Tanori, J. Mesostructured Fluids. 2. Microstructure and Supra-Aggregation. **1999**, 9176–9189.
- (228) Nazario, L.; Hatton, M. M.; Crespo, J. P. S. Nonionic Cosurfactants in AOT Reversed Micelles: Effect on Percolation, Size, and Solubilization Site. *Langmuir* **1996**, *12*, 6326–6335.
- (229) Cason, J. P.; Roberts, C. B. Metallic Copper Nanoparticle Synthesis in AOT Reverse Micelles in Compressed Propane and Supercritical Ethane Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1217–1221.
- (230) Laboratoire, S. R. S. I.; October, R.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Microreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3887–3896.
- (231) Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P. Synthesis of Cadmium Sulphide in Situ in Reverse NIicelles . 2 . Influence of the Interface on the Growth of the Particles. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1598–1603.
- (232) Pileni, M. P.; Motte, L.; Petit, C. Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Reverse Micelles: Influence of the Preparation Modes on Size, Polydispersity, and Photochemical Reactions. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 338–345.
- (233) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Self-{Organization} of {CdSe} {Nanocrystallites} into {Three}-{Dimensional} {Quantum} {Dot} {Superlattices}. *Science (80-.).* **1995**, *270*, 1335–1338.
- (234) Tovstun, S. a; Razumov, V. F. Preparation of Nanoparticles in Reverse Microemulsions. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 953–969.
- (235) Lisiecki, I. Size, Shape, and Structural Control of Metallic Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12231–12244.
- (236) Robertus, C.; Philipse, W. H.; Joosten, J. G. H.; Levine, Y. K. Solution of the Percus–Yevick Approximation of the Multicomponent Adhesive Spheres System Applied to the Small Angle X-Ray Scattering from Microemulsions. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4482.
- (237) Eastoe, J.; Towey, T. F.; Robinson, B. H.; Williams, J.; Heenan, R. K. Structures of Metal bis(2-Ethylhexylsulfosuccinate) Aggregates in Cyclohexane. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1459–1463.
- (238) Pitre, F.; Regnaut, C.; Pileni, M. P. Structural Study of AOT Reverse Micelles Containing

- Native and Modified .alpha.-Chymotrypsin. *Langmuir* **1993**, *9*, 2855–2860.
- (239) Gutierrez, J. A.; Alejandra Luna, M.; Mariano Correa, N.; Silber, J. J.; Darío Falcone, R. The Impact of the Polar Core Size and External Organic Media Composition on Micelle–micelle Interactions: The Effect on Gold Nanoparticle Synthesis. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 8887–8895.
- (240) Lisiecki, I. Self-Organization and Nanocrystallinity Effects of 7 Nm-Co Nanoparticles on the Magnetic, Vibration Properties, and Oxidation Process. T MP0904 Action, Single and Multiphase Ferroics and Multiferroics with Restricted Geometries, Closing Conference and Fin, 2014.
- (241) Zeng, Q.; Jiang, X.; Yu, A.; Lu, G. M. Growth Mechanisms of Silver Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 35708.
- (242) Adhikari, N. P.; Peng, X.; Alizadeh, A.; Ganti, S.; Nayak, S. K.; Kumar, S. K. Multiscale Modeling of the Surfactant Mediated Synthesis and Supramolecular Assembly of Cobalt Nanodots. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1–4.
- (243) Hansen, C. M. Hansen’s Solubility Parameters: A User’s Handbook; 2000. CRC Press Boca Raton, FL **2000**.
- (244) Khan, S. J.; Pierce, F.; Sorensen, C. M.; Chakrabarti, A. Self-Assembly of Ligated Gold Nanoparticles: Phenomenological Modeling and Computer Simulations. *Langmuir* **2009**, *25*, 13861–13868.
- (245) Courty, A.; Mermet, A.; Albouy, P. A.; Duval, E.; Pilani, M. P. Vibrational Coherence of Self-Organized Silver Nanocrystals in F.c.c. Supra-Crystals. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 395–398.
- (246) Lin, X.; Sorensen, C.; Klabunde, K. J. Digestive Ripening, Nanophase Segregation and Superlattice Formation in Gold Nanocrystal Colloids. *J. Nanoparticle Res.* **2000**, *2*, 157–164.
- (247) Sukhanova, A.; Baranov, A. V.; Perova, T. S.; Cohen, J. H. M.; Nabiev, I. Controlled Self-Assembly of Nanocrystals into Polycrystalline Fluorescent Dendrites with Energy-Transfer Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 2048–2052.
- (248) Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Gaponik, N.; Haase, M.; Rogach, A. L.; Weller, H. A New Approach to Crystallization of CdSe Nanoparticles into Ordered Three Dimensional Superlattices. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868–1871.
- (249) Nagel, M.; Hickey, S. G.; Frömsdorf, A.; Kornowski, A.; Weller, H. Synthesis of Monodisperse PbS Nanoparticles and Their Assembly into Highly Ordered 3D Colloidal Crystals. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2007**, *221*, 427–437.
- (250) Rupich, S. M.; Shevchenko, E. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lee, B.; Talapin, D. V. Size-{Dependent} {Multiple} {Twinning} in {Nanocrystal} {Superlattices}. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 289–296.
- (251) Shibu, E. S.; Habeeb Muhammed, M. A.; Kimura, K.; Pradeep, T. Fluorescent Superlattices of Gold Nanoparticles: A New Class of Functional Materials. *Nano Res.* **2009**, *2*, 220–234.
- (252) Liao, C.-W.; Lin, Y.-S.; Chanda, K.; Song, Y.-F.; Huang, M. H. Formation of {Diverse} {Supercrystals} from {Self}-{Assembly} of a {Variety} of {Polyhedral} {Gold} {Nanocrystals}. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2684–2693.
- (253) Larcher, D.; Tarascon, J.-M. Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage. *Nat. Chem.* **2014**, *7*, 19–29.

- (254) Li, Y.; Afzaal, M.; O'Brien, P. The Synthesis of Amine-Capped Magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) Oxide Nanocrystals and Their Surface Modification for Aqueous Dispersibility. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2175–2180.
- (255) Chandra, S.; Khurshid, H.; Phan, M.; Srikanth, H.; Chandra, S.; Khurshid, H.; Phan, M.; Srikanth, H. Asymmetric Hysteresis Loops and Its Dependence on Magnetic Anisotropy in Exchange Biased Co / CoO Core-Shell Nanoparticles Asymmetric Hysteresis Loops and Its Dependence on Magnetic Anisotropy in Exchange Biased Co / CoO Core-Shell Nanoparticles. **2012**, *232405*, 8–13.
- (256) Seto, T.; Akinaga, H.; Takano, F.; Koga, K.; Orii, T. Magnetic Properties of Monodispersed Ni / NiO Core - Shell Nanoparticles. **2005**, *13403*–13405.
- (257) Duval, E.; Saviot, L.; Mermet, A.; Murray, D. B. Continuum Elastic Sphere Vibrations as a Model for Low Lying Optical Modes in Icosahedral Quasicrystals. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 3559.
- (258) Palpant, B.; Portales, H.; Saviot, L.; Lermé, J.; Prével, B.; Pellarin, M.; Duval, E.; Perez, A.; Broyer, M. Quadrupolar Vibrational Mode of Silver Clusters from Plasmon-Assisted Raman Scattering. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 17107–17111.
- (259) Colomban, P. Smart Raman and Rayleigh Spectroscopy for the Analysis of Nanomaterials Smart Raman and Rayleigh Spectroscopy for the Analysis of Nanomaterials. **2006**, *20*, 13–15.
- (260) Ahlawat, A.; Sathe, V. G. Raman Study of NiFe₂O₄ Nanoparticles, Bulk and Films: Effect of Laser Power. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1087–1094.
- (261) LaPlant, F.; Laurence, G.; Ben-Amotz, D. Theoretical and Experimental Uncertainty in Temperature Measurement of Materials by Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 1034–1038.
- (262) Polli, D.; Lisiecki, I.; Portalès, H.; Cerullo, G.; Pileni, M.-P. Low Sensitivity of Acoustic Breathing Mode Frequency in Co Nanocrystals upon Change in Nanocrystallinity. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5785–5791.
- (263) Lisiecki, I.; Polli, D.; Yan, C.; Soavi, G.; Duval, E.; Cerullo, G.; Pileni, M.-P. Coherent Longitudinal Acoustic Phonons in Three-Dimensional Supracrystals of Cobalt Nanocrystals. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4914–4919.
- (264) Grimsditch, M. H. Brillouin Scattering from Metallic Superlattices.
- (265) Ruello, P.; Ayouch, A.; Vaudel, G.; Pezeril, T.; Delorme, N.; Sato, S.; Kimura, K.; Gusev, V. E. Ultrafast Acousto-Plasmonics in Gold Nanoparticle Superlattices. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, 1–6.
- (266) Poyer, C.; Czerniuk, T.; Akimov, A.; Diroll, B. T.; Gaulding, E. A.; Salasyuk, A. S.; Kent, A.; Yakovlev, D.; Bayer, M.; Murray, C. B. Semiconductor Nanocrystal Superlattices Coherent Acoustic Phonons in Colloidal Semiconductor Nanocrystal Superlattices. **2015**.
- (267) Goubet, N.; Pileni, M.-P. Negative Supracrystals Inducing a {FCC}-{BCC} Transition in Gold Nanocrystal Superlattices. *Nano Res.* **2014**, *7*, 171–179.
- (268) Hernandez-Rosas, J.; Picquart, M.; Haro-Poniatowski, E.; Kanehisa, M.; Jouanne, M.; Morhange, J. F. Elastic Vibrations of Spheroidal Nanometric Particles. *J. Physics-Condensed Matter* **2003**, *15*, 7481–7487.
- (269) Yadav, H. K.; Gupta, V.; Sreenivas, K.; Singh, S. P.; Sundarakannan, B.; Katiyar, R. S. Low

- Frequency Raman Scattering from Acoustic Phonons Confined in ZnO Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 1–4.
- (270) Di??guez, A.; Romano-Rodr??guez, A.; Vil??, A.; Morante, J. R. The Complete Raman Spectrum of Nanometric SnO₂ Particles. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 1550–1557.
- (271) Tamura, A.; Higeta, K. Lattice Vibrations and Specific Heat of a Small Particle. *Physics (College. Park. Md.)*. **1982**, *15*, 4975–4991.
- (272) Kosacki, I.; Suzuki, T.; Petrovsky, V.; Anderson, H. U.; Colombari, P. Lattice Defects in Nanocrystalline CeO₂ Thin Films. *Radiat. Eff. Defects Solids* **2001**, *156*, 109–115.
- (273) Kretzschmar, K.; Sass, J. K.; Bradshaw, A. M.; Holloway, S. An IR Study of the Adsorption of Water on Ru(001). *Surf. Sci.* **1982**, *115*, 183–194.
- (274) Lavallee, J. C.; Bensitel, M.; Gallas, J. P.; Lamotte, J.; Busca, G.; Lorenzelli, V. FT-IR Study of the ??(OH) Mode of Surface Hydroxy Groups on Metal Oxides. *J. Mol. Struct.* **1988**, *175*, 453–458.
- (275) Yoshio SUMINO , * Mineo KUMAZAWA, * Osamu and Wolfgang PLUSCHKELL *** 1). THE ELASTIC CONSTANTS OF SINGLE CRYSTAL Fe_{1-x}O , MnO AND CoO , AND THE ELASTICITY OF STOICHIOMETRIC MAGNESIOWUSTITE Department of Earth Sciences Nagoya Nagoya , Japan Geological Survey of Japan Max-Planck-Institute for Metallforschung NISHIZAWA , ** Elast. Dep. Earth Sci. Nagoya Nagoya , Japan Geol. Surv. Japan Max-Planck-Institute Metallforsch. NISHIZAWA , ** Elast.
- (276) Hill, I. R.; Levin, I. W.; Hill, I. R.; Levin, I. W. Vibrational Spectra and Carbon – Hydrogen Stretching Mode Assignments for a Series of Nalkyl Carboxylic Acids Vibrational Spectra and Carbon-Hydrogen Stretching Mode Assignments for a Series of N -Alkyl Carboxylic Acids. **1979**, *842*.
- (277) Gelder, J. De; Gussem, K. De; Vandenabeele, P.; Moens, L. Reference Database of Raman Spectra of Biological Molecules. **2007**, *1133–1147*.
- (278) Moran, P. D.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L. Vibrational Spectra of Metal Salts of bis(2-Ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT). *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 295–302.
- (279) Ojamäe, L.; Aulin, C.; Pedersen, H.; Käll, P. O. IR and Quantum-Chemical Studies of Carboxylic Acid and Glycine Adsorption on Rutile TiO₂ Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 71–78.
- (280) Zhao, X. S.; Ge, Y. R.; Schroeder, J.; Persans, P. D. Carrier-Induced Strain Effect in Si and GaAs Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2033–2035.
- (281) Upasen, S.; Batocchi, P.; Mauvy, F.; Slodczyk, A.; Colombari, P. Chemical and Structural Stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Ceramic vs. Medium/high Water Vapor Pressure. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 14137–14147.
- (282) Tang, C. W.; Wang, C. Bin; Chien, S. H. Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 68–73.

ANNEXES

A1. La microscopie électronique.

A1.1 La microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission fut inventé en 1931 par Ernst Ruska qui reçut le prix Nobel pour ces travaux en 1986. Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électrons accélérés sous une différence de potentiel donnée pour produire une image agrandie de la matière. L'échantillon est traversé par un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde est de l'ordre du centième d'angström ce qui permet l'exploration de la matière à l'échelle atomique.

Les interactions des électrons avec la matière donnent lieu à différents phénomènes classifiables en deux catégories :

- 1) Les phénomènes élastiques sans perte d'énergie par les électrons. Il s'agit du faisceau transmis et diffracté par les plans cristallins de ou des matériaux qui composent l'échantillon.
- 2) Le processus inélastiques, correspondant aux processus avec perte d'énergie, conduisent à des pertes d'énergie des électrons transmis, à des transferts d'énergie produisant des électrons secondaires, des électrons Auger ou encore à des phénomènes de désexcitation produisant des photons X. Une technique utilisant ce phénomène est la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX).

La technique de microscopie électronique à transmission conventionnelle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous le faisceau d'électrons accélérés et au travers d'un système de lentille magnétiques de projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent afin de la transformer en image optique.

Formation de l'image selon le mode sélectionné :

A partir d'un MET conventionnel, il est possible d'obtenir la diffraction électronique du ou des matériaux continuant l'échantillon en se plaçant dans le plan focal du faisceau et non dans le plan image. On obtient ainsi les figures de diffraction qui nous permettent de caractériser les matériaux cristallins.

Champ clair : L'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. L'image est formée par les électrons non diffractés. En absence d'échantillon, 100 % du faisceau est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom champ clair.

Haute résolution : L'imagerie de l'échantillon est obtenue à partir de tous les faisceaux transmis et diffractés. Ceci est possible pour une ouverture beaucoup plus grande du diaphragme objectif ou directement sans aucun diaphragme. La haute résolution (plan atomiques) provient de l'interférence des faisceaux transmis et diffractés.

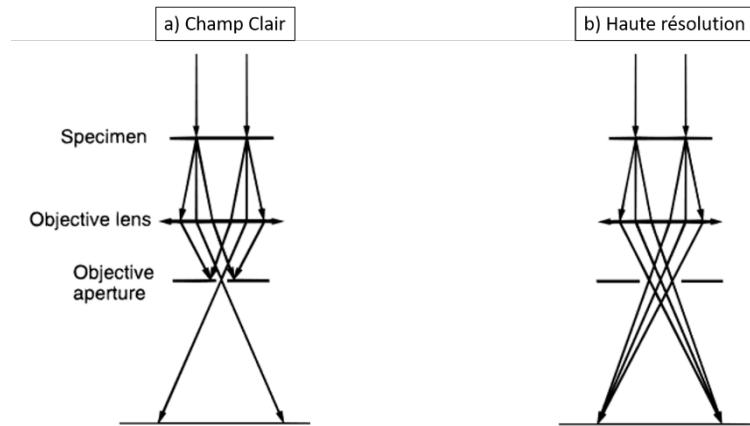


Schéma de formation des images de MET conventionnel simplifié à une seule lentille magnétique

A1.2 La microscopie électronique à balayage

Le principe de formation du faisceau électronique est sensiblement le même du MET, une source d'électrons est accélérée grâce à un système de lentilles. Cependant, inversement au MET, le faisceau d'électrons est réfléchi et non transmis. Le MEB ne permet que, donc, une reconstitution de la surface de l'échantillon. Les observations faites au MEB permettent donc de reconstituer une image de la surface, soit une cartographie de l'échantillon et/ou de déterminer la composition chimiques d'une surface donnée.

Dans le premier cas, sont les électrons secondaires émises par la surface de l'échantillon à être détecté et à reconstituer l'image superficielle.

Grâce au MEB il est possible de conduire des analyses chimiques en utilisant un spectromètre d'énergie dispersive (EDS). Ce ne sont pas des électrons à être détecté mais des Rayons X. Le phénomène qui permet cet analyse est très simple : le faisceau d'électrons éjecte un électron de cœur d'un atome, ce qu'a pour effet d'exciter l'atome. Ce dernier revient à son état fondamental, par des recombinaisons électroniques. L'énergie nécessaire à ces recombinaisons est libérée sous forme d'électrons Auger ou de Rayons-X. Chaque RX est indicatif d'un élément chimique de nombre atomique Z. En traçant une courbe de l'intensité en fonction de l'énergie on peut remonter à la nature chimique de la surface.



Dans l'image il est montré le MEB que nous avons au laboratoire et que nous a permis de conduire les analyses montrées dans le CHAPITRE III. Il est une machine JMS-5510LV.

A2. Diffusion des rayons-X à incidence rasante

Tout le monde connaît le phénomène de diffraction des rayons X par un cristal parfait qui conduit à des pics de forte intensité (pics de Bragg) et qui ressortent de l'échantillon avec des angles de plusieurs dizaines de degrés par rapport au trajet défini par le faisceau incident. L'angle de diffraction ϑn du n ème pic mesuré (ordre n) donne suivant la Loi de Bragg ($2 d \sin(\vartheta n) = n \lambda$) la distance d séparant les plans d'atomes diffractant un rayonnement ayant une longueur d'onde λ de l'ordre de l'angström. Cette loi indique simplement que plus les plans d'atomes diffusants sont proches (d petit) et plus ce signal diffusé est émis à des angles grands (comptés par rapport au trajet du faisceau tombant sur l'échantillon). On peut de même aller détecter un signal émis à des angles beaucoup plus faibles et qui émerge de l'échantillon pratiquement dans l'axe du faisceau incident. Ces signaux proviennent de fait de l'organisation à des échelles beaucoup plus grandes que celles séparant les atomes et les plans atomiques consécutifs, comme les distances interparticules dans un supercristal. La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, *Small Angle X-ray Scattering en anglais*) demande un instrument particulier puisque l'intensité diffusée est collectée très près du faisceau direct qui traverse l'échantillon sans déviation. Il faut notamment un faisceau X très intense et collimaté (divergence bien sous le milliradian). A des angles de diffusion si faibles, la modulation du signal X enregistré provient de l'organisation des NPs et des molécules sondée sur des échelles allant de la centaine de nanomètres au nanomètre.

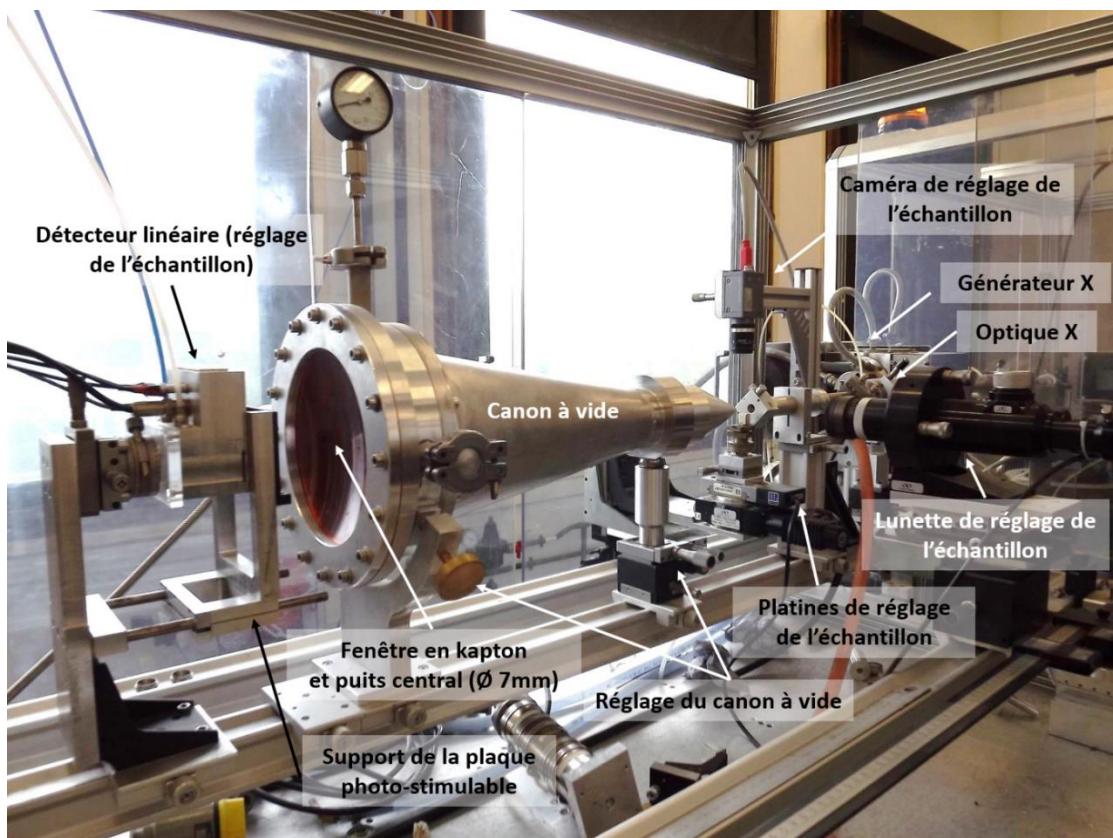


Schéma montrant les principaux composants de l'appareillage SAXS

- Vecteur d'onde minimal mesurable : 0.3nm^{-1} (des valeurs plus faibles sont atteignables au prix d'une certaine perte d'intensité).
- Lunette de réglage : permet de visualiser la position du faisceau incident sur l'échantillon (réglage de sa hauteur) ; c'est également une lunette auto-collimatrice, qui peut être utilisée pour régler l'orientation de l'échantillon)
- Caméra de réglage : elle permet de pré-régler rapidement le positionnement latérale de l'échantillon dans le faisceau ainsi que l'angle d'incidence de ce dernier.
- Canon à vide : il permet de supprimer une fraction importante du diffusé par l'air, particulièrement intense à petits angles.
- Détecteur linéaire : il permet de définir précisément les limites d'incidence du faisceau sur l'échantillon (les mesures en incidence rasante se font généralement en légère oscillation de l'échantillon).
- Le diagramme de diffraction final est enregistré sur une plaque photo-stimulable ; seul le support de cette plaque est visible sur la figure.

A3. Détermination de la structure supracristalline d'un supracristal de NPs de Co de 9 nm

Pour déterminer la structure supracristalline du supracristal composé par des NPs de Co de 9 nm di diamètre, nous avons comparé les d_{hkl} théoriques avec celles déterminées à partir du cliché de diffraction SAXS.

Une comparaison des diffractions observé est calculé et nous permet de distinguer la supracristallinité entre un réticule cfc par un hcp.

Dans l'espace réciproque, hkl , les réflexions sont localisées sur un cercle de rayon $q^y(hkl)$ et élévation $q^x(hkl)$, ces deux valeurs sont calculées à partir de la géométrie du réticule cfc :

$$q^y(hkl) = \frac{2\pi}{D} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2 hk + kl - hl}{3}}$$

$$q^x(hkl) = \frac{2\pi}{D} \left(\frac{h + k + l}{\sqrt{6}} \right)$$

Pour un réticule hcp :

$$q^y(hkl) = \frac{2\pi}{D} \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3}}$$

$$q^x(hkl) = \frac{2\pi}{D} \left(\frac{l}{\sqrt{3/8}} \right)$$

Dans le Tableauur sont montré les résultats des calculs faits en considérant une géométrie cfc pour les réflexions indexées comme 1,2,3,4 (Voir Chapitre III, figure 4d). Les distances d_{hkl} (nm) calculées sont comparées avec celles mesurées ainsi que les composantes du vectuers q (nm^{-1}):

index	q^x calculée	q^y calculée	q^x mesurée	q^x calculée	hkl	d_{hkl} (calculée)	d_{hkl} (mesurée)
1	0.63	0.30	0.61	0.32	111	9.96	9.97
2	1.24	0.62	1.22	0.60	222	4.98	4.59
3	0.63	0.664	0.60	0.60	-131	5.34	5.20
4	1.01	0.95	1.10	1.01	113	9.80	9.90

A4. Calcul du taux de couverture de NPs de Co de 7.7 nm en taille et de NPs de Co@CoO de 9.6 nm

Pour déterminer le taux de couverture (Γ) nous partons par l'assumption que toute la surface de la NPs soit couverte par des molécules d'acide dodécanoïque, donc nous assumons un taux du 100%.

$$S(7.7\text{nm}) = 4\pi\left(\frac{7.7}{2}\right)^2 = 186.2 \frac{\text{nm}^2}{\text{NPs}}$$

$$S(9.6\text{nm}) = 4\pi\left(\frac{9.6}{2}\right)^2 = 289.3 \text{ nm}^2$$

Pour calculer les molécules d'acide pour chaque NP de 7.7 nm :

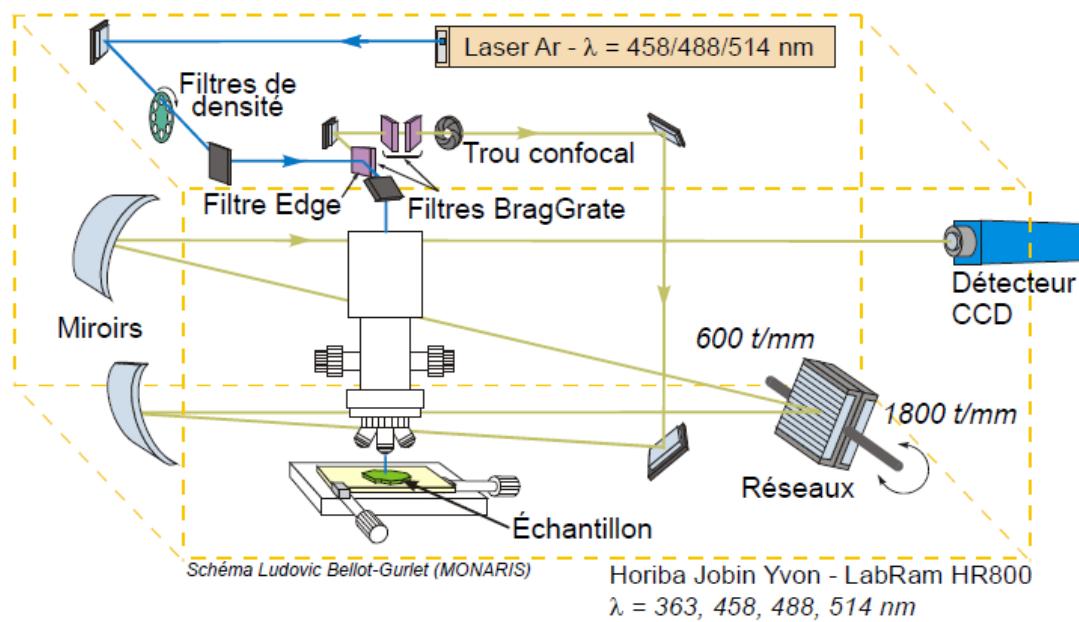
$$\frac{\text{molécules AL}}{\text{NPs}} = \frac{186.2 \frac{\text{nm}^2}{\text{NP}}}{0.37 \frac{\text{nm}^2}{\text{molécule AL}}} = 503 \frac{\text{molécules AL}}{\text{NP}}$$

$$\Gamma(7.7 \text{ nm}) = \frac{503 \frac{\text{molécules AL}}{\text{NP}}}{186 \frac{\text{nm}^2}{\text{NP}}} = 2.7 \frac{\text{molécules AL}}{\text{nm}^2}$$

$$\Gamma(9.6 \text{ nm}) = \frac{503 \frac{\text{molécules AL}}{\text{NP}}}{289.3 \frac{\text{nm}^2}{\text{NP}}} = 1.7 \frac{\text{molécules AL}}{\text{nm}^2}$$

A5. La spectroscopie Raman : le spectromètre Lab HR800

Le laboratoire est équipé d'un spectromètre HR800 produit par Horiba-Jobin Yvon. Ce dispositif a été le principal acteur des expériences Raman conduites durant cette thèse. La longueur d'onde qui permet l'accès aux basses fréquences est de 514 nm produite par un laser à Argon ionisé Cohérent 90C. Les analyses aux basses fréquences ont été conduites toujours avec un réseau 1800 traits, l'ouverture du trou confocal était de 150 μm permettant une résolution spectrale de 0.5 cm^{-1} . Pour la longueur d'onde excitatrice de 514 nm, la diffusion Rayleigh est filtrée par un filtre holographique inscrit en volume dans un verre ainsi autres deux filtres supplémentaires. Ces dispositives permettent d'obtenir une coupure ultra-étroite, c'est pour ça qu'il est appelé ULF (Ultra-Low-Frequency) et rende possible l'observation des basses fréquences à partir de 5 cm^{-1} . Un schéma du spectromètre est proposé dans la figure suivante.



A6. Magnétométrie SQUID

La magnétométrie à SQUID est un détecteur de champ magnétique très sensible et il s'impose depuis sa découverte comme la magnétomètre capable de mesurer des champs magnétiques remarquablement faibles. Il est basé sur un détecteur supraconducteur qui est nommé Super Quantum Intereference Device : détecteur supraconducteur à interférence quantique. Il s'agit d'un anneau superconducteur avec une ou deux zones normales de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteur du courant superconducteur (l'effet Josephnson) soumis un champ magnétique au travers de ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles). Cet anneau est un instrument capable de mesurer des champs magnétiques de l'ordre de 0.1 nOe en utilisant des bobines de détection de taille macroscopique. Il est possible de faire des mesures en fonction de la température, jusqu'à quelques kelvins seulement. En revanche il n'est pas possible de faire tourner l'échantillon ou le champ magnétique, et les mesures sont très lentes (il faut compter plusieurs heures pour un cycle d'hystérèse complet).

Dans le cadre de cette thèse un magnétomètre Cryogenic STD^{LTD} S600 a été utilisé. Dans la photo suivante on distingue nettement à gauche le cryostat, au centre le rack contenant l'électronique de commande et à droite l'ordinateur permettant de piloter l'ensemble de l'instrument.



Résumé

L'un des enjeux actuels dans le domaine de la chimie des nanomatériaux est de développer des stratégies visant à contrôler la synthèse, l'organisation et la réactivité de nanoparticules (NPs) métalliques, y compris sous forme cœur (métal)@coquille (oxyde(s)). Dans ce contexte, en revisitant la synthèse par voie micellaire, a été établi une stratégie basée sur la modification des interactions ligand-ligand contrôlées par le solvant, suivant la modélisation de la solubilité de Hansen, afin de contrôler de la taille des NPs de cobalt entre 3,8 nm et 9,1 nm (mesure MET). De l'acide dodécanoïque passive les NPs et protège de l'oxydation et de la coalescence (contrôle MET & SAXS). Des monocouches en réseau hexagonal et des supercristaux cubiques 3D à faces centrées ont été obtenus. En utilisant deux méthodes d'oxydation combinées à des recuits, par voie sèche et en solution, des NPs cœur/coquille [Co(ferro)@CoO(antiferromagnétique)] de taille uniforme ont été préparées avec un cœur métallique polycristallin cfc ou monocristallin hcp. L'étude préliminaire des propriétés magnétiques (mesures FC & ZFC entre 10 et 300K) montre que l'interface Co/CoO favorise une interaction d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique modérée. La spectroscopie Raman, méthode non-invasive, sous différentes excitations laser permet d'analyser simultanément la particule métallique (contrôle de la cristallinité et mesure non-invasive des diamètres à partir des modes de Lambs), l'agent passivant et son interaction avec la NP et les éventuelles coquilles d'oxyde (oxyde natif CoO /CoOH, CO₃O₄) ainsi que la dynamique des chaînes dodécanoates, montrant une réorganisation vers 320 K. L'analyse infrarouge indique une hydroxylation des NPs non oxydées. Les techniques vibrationnelles apparaissent bien adaptées au contrôle multi-échelle des assemblées et supracristaux de NPs.

Mots Clés : synthèse, nanoparticules, cobalt, structure, oxydation, cœur/coquille, propriétés magnétiques, microspectroscopie Raman, infrarouge.

Abstract

One of the present challenges in the field of nanomaterial chemistry is to develop strategies aimed at controlling not only the growth of metal nanoparticles (NPs), but also their long-distance organization. Another important goal is controlling the oxidation of NPs and especially the formation of complex oxides having a core (metal) @ shell (metal oxide) architecture. In this context, by revisiting micellar synthesis, a strategy based on the modification of solvent-controlled ligand-ligand interactions was established, following the modeling of the Hansen solubility, of controlling the size of cobalt NPs (3.8 nm to 9.1 nm, TEM measurement). Dodecanoic acid NPs passives and protects from oxidation and coalescence (TEM & SAXS control). Hexagonal lattice monolayers and face-centered 3D cubic supercrystals were obtained. Using two oxidation strategies combined with annealing, dry and in solution, core / shell NPs: Co (ferro) @CoO (antiferromagnetic)/ uniform size were prepared with a polycrystalline metal core cfc or monocristalline hcp. The preliminary study of the magnetic properties (FC & ZFC measurements between 10 and 300K) shows that the Co / CoO interface favors a moderate ferromagnetic / antiferromagnetic exchange interaction. Raman spectroscopy, a non-invasive method, under different laser excitations allows the simultaneous analysis of the metal particle (crystallinity control and non-invasive measurement of diameters from Lamb's modes), the passive agent and its interaction with the NP and the possible oxide shells (native oxide CoO / CoOH, CO₃O₄) as well as the dynamics of the dodecanoate chains, showing a reorganization towards 450 K. Infrared analysis indicates hydroxylation of the unoxidized NPs. The vibrational techniques appear well adapted to the multi-scale control of NPs assemblies and supracrystals.

Key words: synthesis, nanoparticles, cobalt, structure, oxidation, core/shell, magnetic properties, Raman microspectroscopy, infrared.