HAL
open science

Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés

Diane Ung

To cite this version:

Diane Ung. Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés. Matériaux. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2005. Français. NNT : . tel-00202393

HAL Id: tel-00202393

https://theses.hal.science/tel-00202393v1

Submitted on 6 Jan 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Denis-Diderot Paris 7

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université Paris 7

Spécialité : Chimie Physique

Diane UNG

Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés.

Soutenue le 4 Novembre 2005 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Mme. BEGIN Sylvie
	M. JOUINI Nouréddine
Examinateurs :	Mme. CABUIL Valérie
	M. FIEVET Fernand
	M. RESPAUD Marc
	M. VIAU Guillaume
Invité :	M. TONEGUZZO Philippe

Directeur de thèse : FIEVET Fernand
Co-directeur : VIAU Guillaume

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier Fernand Fiévet de m'avoir permise d'effectuer cette thèse dans l'équipe de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse. Je remercie Michel Delamar de m'avoir accueillie au laboratoire Interface Traitement Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) de l'Université Paris 7-Denis-Diderot.

Je suis infiniment reconnaissante à Guillaume Viau d'avoir dirigé ce travail durant ces trois dernières années. Ses compétences scientifiques et son enthousiasme pour la recherche ont été des moteurs continuels. Ce travail n'aurait pu être mené a bien sans son entière implication, sa patience et sa gentillesse.
La rédaction de ce manuscrit n'a pas été aisée, je remercie Guillaume Viau et Fernand Fiévet pour l'aide qu'ils m'ont apportée et du temps qu'ils ont consacré malgré les vacances et les week-ends.

Un grand Merci à Sylvie Begin et Nouréddine Jouini d'avoir assumé la difficile tâche de rapporteurs. Je remercie aussi particulièrement Valérie Cabuil, Marc Respaud et Philippe Tonéguzzo, d'avoir accepté de faire parti du jury de cette thèse.

De nombreuses personnes ont participé à ce travail et permis son aboutissement. Je tiens à leur exprimer ma gratitude. Je remercie particulièrement les microscopistes, dont notamment Fabienne Warmont (laboratoire de Réactivité de Surface) pour les merveilleuses images de microscopie électronique à transmission ainsi que les analyses EDX, Vincent Richard (LMPTM-Paris 13) pour l'imagerie EELS, Annie Richard (CME-Orléans) pour les images MEBFEG et Christian Ricolleau (Matériaux et Phénomènes Quantiques-Paris7) pour les analyses en microscopie haute résolution. Je remercie Stéphanie Lam (ITODYS) pour les études préliminaires en AFM. Je tiens à remercier nos supers ingénieurs polyvalents Marie-Joseph Vaulay et Frédéric Herbst pour les clichés MEB, les analyses EDX, les analyses des images HRMET mais aussi pour les expériences ATD/ATG et d'avoir toujours fait tourner impeccablement le labo. Un grand Merci à Patrick Gredin (laboratoire de Cristallochimie du Solide) pour la réalisation des mesures de diffraction des rayons X. Je remercie Françoise Vincent-Fiévet pour son aide lors de l'analyse des diffractogrammes. Je remercie également Jean-Yves Piquemal pour son aide pour la DRX avec D8, l'UV en température et les traitements thermiques.

Ces années se sont déroulées dans un environnement agréable et chaleureux et je remercie l'ensemble de l'équipe : Souad Ammar pour son amitié et son soutien, Roberta Brayner pour sa bonne

humeur, Alain Ensuque pour sa gentillesse, Lorette Sicard, François Bozon-Verduraz, Annie-Claude Naquin et biensûr tous ceux déjà cités : Marie-Joseph, Frédéric, Jean-Yves et Françoise. Je remercie également d'autres membres de l'ITODYS que j'ai côtoyés.

Je souhaiterais exprimer un vive remerciement à tous ceux que j'ai rencontrés et qui ont contribués à rendre ces années inoubliables : tout d'abord Nassira Chakroune, Delphine Veautier, Zied Beji, Ivan Shupyk, Mostafa Taibi, Kaoutar El-Kabouss et les nombreux stagiaires. Je souhaite un très bonne continuation aux arrivants : Yaghoub, Céline, Mathieu, Mickael.

Merci à mes amis de m'avoir toujours encouragée et supportée (dans les deux sens du termes) ces dernières années et mille pardons d'avoir été parfois si peu présente.

Pour leurs encouragements et leurs soutiens sans faille, je serais éternellement reconnaissante à toute ma famille : mes parents (Jean-Pierre et Christine), mes frères (Thomas et Anthony, NB : moi au moins je te cite !), ma grand- mère, mes tantes et mes oncles. Une mention spéciale à Pim's.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : ETAT DE L'ART

Nanoparticules : Présent et Avenir

I.1. Propriétés des nanoparticules anisotropes 6

I.1.1. Quelques particularités des particules nanométriques 6

I.1.2. Propriétés magnétiques : Particules monodomaines 7

I.1.3. Propriétés Optiques : Résonance plasmon ..... ….11

I.1.4. Organisation des particules – Assemblage 12

I.2. Quelques applications 13

I.3. Synthèse 15

I.3.1. Méthodes physiques 16

I.3.2. Méthodes chimiques 17

I.3.2.1.Utilisation d'un template 17

I.3.2.2. Orientation de la croissance en solution 18

I.3.2.2.1. Croissance en milieu aqueux 18

a) Synthèses en présence de surfactants 19

b) Synthèse sans utilisation de surfactants 22

I.3.2.2.2. Décomposition thermique d'organométalliques 23

I.3.2.2.3. Réduction en milieu polyol 25

I.3.2.2.5. Bilan 27

I.4. Conclusion 27

Références bibliographiques du chapitre I 29

Chapitre II

PARTICULES ANISOTROPES DE COBALT-NICKEL

II.1. Introduction 36

II.2. Synthèse de nanoparticules de cobalt-nickel par le procédé polyol 37

II.2.1. Présentation du procédé polyol 37

II.2.2. Etudes antérieures sur les particules magnétiques de cobalt-nickel 41

II.2.2.1. Contrôle de la taille 41

II.2.2.2. Contrôle de la structure 43

II.3. Schéma de l'étude 45

II.3.1. Paramètres étudiés 45

II.3.2. Protocole expérimental 46

II.4. Morphologie des particules de cobalt-nickel synthétisées en milieu polyol basique ... 49

II.4.1. Influence de la composition 49

II.4.1.1. Cobalt pur 49

II.4.1.2. Variation de la composition 51

II.4.2. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 55

II.4.2.1. Caractérisation de la morphologie des fils de $Co_{80}Ni_{20}$ 56

II.4.2.2. Influence de la concentration d'hydroxyde de sodium 59

II.4.3. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ 63

II.4.3.1. Influence de la concentration d'hydroxyde de sodium 63

a) Fils 63

b) Particules de forme hybride 65

c) Plaquettes 68

II.4.3.2. Bilan de l'évolution de la morphologie 70

II.4.4. Cas des particules de composition $Co_{30}Ni_{70}$ 72

II.5. Influence des autres paramètres expérimentaux de la réduction 73

II.5.1. Influence de la nucléation hétérogène 73

a) Taux de nucléation 73

b) Nature des germes 74
II.5.2. Influence de la concentration des sels métalliques 75
II.5.3. Influence du taux d'hydrolyse 77
II.5.4. Influence de la température 78
II.5.5. Nature du polyol 79

II.6. Conclusion 81

Références bibliographiques du chapitre II 83

Chapitre III

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MAGNETIQUE DES PARTICULES ANISOTROPES DE COBALT-NICKEL

III.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE 88
III.1.1. Caractérisation structurale 88
III.1.1.1. Diffraction des rayons X 88
III.1.1.2. Analyses par DRX des particules de composition cobalt-nickel 90
a) Particules de cobalt 90
b) Particules de nickel 91
c) Particules de compositions Co_xNi_{100-x} 92
III.1.1.3. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 95
a) Etudes en microscopie haute résolution des fils de $Co_{80}Ni_{20}$ 95
c) Influence de l'hydroxyde de sodium sur la structure des particules de $Co_{80}Ni_{20}$ 96
III.1.1.4. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ 100
a) Diffraction des rayons X 100
b) Etudes en microscopie haute résolution des particules hybrides de $Co_{50}Ni_{50}$. 103
c) Conclusion 105

III.1.2. Composition locale des particules 106
III.1.2.1. Analyse locale des fils de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 106

III.1.2.2. Analyse de la composition des particules hybrides de $Co_{50}Ni_{50}$ 108
a) Analyses EDX locales 108
b) Analyses EELS 109
III.1.2.3. Conclusions sur les analyses locales 110

III.1.3. Conclusion sur les études structurales et la répartition des éléments cobalt et nickel..... 111

III.2. PROPRIETES MAGNETIQUES 112
III.2.1. Cycles d'hystérésis et propriétés magnétiques des particules 112
III.2.1.1. Cycles d'hystérésis 112
III.2.1.2. Origine du phénomène 113
III.2.1.3. Processus d'aimantation 114
III.2.1.4. Modèle de Stoner et Wolhfart 115
III.2.1.5. Aimantation rémanente d'un système de particules aléatoirement orientées.... 117
III.2.1.6. Influence de la concentration volumique 118

III.2.2. Aimantation à saturation 118

III.2.3. Courbes d'aimantation 120
III.2.3.1. Influence de la composition 120
III.2.3.2. Propriétés magnétiques des particules riches en cobalt 123
III.2.3.2.1. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 123
III.2.3.2.2. Particules de Cobalt 124
III.2.3.3. Cas des particules hybrides 126
III.2.3.3.1. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ 126
III.2.3.3.2. Particules de composition $Co_{30}Ni_{30}$ 129
III.2.3.4. Champ d'anisotropie Ha 130
III.2.3.5. Confrontation avec le modèle de Stoner et Wohlfarth 132

III.2.4. Anisotropie d'échange 133

III.2.5. Conclusion sur les propriétés magnétiques 136

III.3. CONCLUSION DU CHAPITRE 137

Références bibliographiques du chapitre III 138

Chapitre IV

ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES PARTICULES

IV.1. Analogie de forme 141

IV.1.1. Particules de ZnO 141

IV.1.2. Cristaux de neige 143

IV.2. Etude du système avant la réduction 145

IV.2.1. Présentation du système 145

IV.2.2. Protocole d'étude 146

IV.2.3. Analyse des espèces métalliques en solution 148

IV.2.3.1. Composition Cobalt pur 148

IV.2.3.2. Composition Nickel pur 150

IV.2.3.3. Composition $Co_{80}Ni_{20}$ 151

IV.2.3.4. Composition $Co_{50}Ni_{50}$ 154

IV.2.3.5. Conclusion sur les espèces en solution 155

IV.2.4. Analyse de la phase solide intermédiaire 156

IV.2.4.1. Phase solide intermédiaire de cobalt 156

a) Phases solides du cobalt(II) précédemment préparées en milieu polyol 156

b) Analyse du précipité obtenu avec 0,2 M de NaOH 158

c) Analyse du précipité obtenu avec 0,025 M de NaOH 160

d) Conclusion 162

IV.2.4.2. Phase solide intermédiaire de nickel 163

IV.2.4.3. Phase solide intermédiaire de la composition $Co_{80}Ni_{20}$ 166

IV.2.4.4. Phase solide intermédiaire de la composition $Co_{50}Ni_{50}$ 168

a) Phase violette 169

b) Phase kaki 170

IV.2.4.5. Conclusion sur les phases solides intermédiaires 173

IV.3. Discussion générale 174

Références bibliographiques du chapitre IV 178

Chapitre V
SYNTHESE DE FILS D'ARGENT

V.1. Introduction 181

V.2. Présentation du système 183

V.2.1. Les alcanethiolates d'argent 183

V.2.2. La phase lamellaire 183

V.2.3. La phase hexagonale colonnaire 184

V.3. Réduction en phase solide 185

V.3.1. Protocole 185

V.3.2. Analyse des produits 186

V.3.3. Conclusion 189

V.4. Réduction en phase liquide 190

V.4.1. Présentation du système et descrisption du protocole 191

V.4.2. Résultats 193

V.4.2.1. Solution dans la phase toluène 193

V.4.3. Etudes des paramètres expérimentaux 199

V.4.3.1. Le rapport R= [Thiol]/[Ag] 199

V.4.3.2. Longueur de la chaîne alkyl du thiol 200

V.4.3.3. Effet de la nature du milieu 201

V.4.3.4. Température et vieillissement en solution 202

a) Influence du traitement en température 202

b) Mise en évidence d'une nouvelle phase lamellaire 203

V.4.4. Discussion sur la formation des fils 206

V.5. Conclusion 207

Références bibliographiques du chapitre V 208

CONCLUSION GENERALE 209

ANNEXE 213

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Difficile d'échapper à la vague déferlante de la nanotechnologie. La possibilité d'observer, de manipuler et d'élaborer des objets à l'échelle du nanomètre et d'exploiter leurs propriétés offre des perspectives dans de nombreux disciplines telles que l'électronique, le stockage d'information, les télécommunications, les sciences des matériaux, le monde du vivant. Son avènement aura un impact incontestable sur notre environnement et notre mode de vie. Sur le plan expérimental, un effort important est dirigé vers la fabrication et l'étude de systèmes à l'échelle nanométrique pour répondre aux besoins futurs. Ces dernières années, la recherche sur les nanomatériaux a notamment connu des avancées significatives avec l'amélioration des technologies de pointes qui ont permis de sonder et de manipuler la matière à l'échelle atomique. C'est le début d'un tournant qui ouvre la voie à des études à des échelles insoupçonnables auparavant sur les matériaux. Des propriétés nouvelles jusqu'ici inimaginables ont pu être mises en évidence et elles ont entraîné des mutations conceptuelles importantes. Pour former des nanomatériaux avec des propriétés ajustables, il est nécessaire d'avoir un contrôle précis des mécanismes de synthèse mis enjeu. Le contrôle de la forme des particules à des dimensions nanoscopiques est devenu un défit majeur. Il permettra de fournir des matériaux modèles pour comprendre l'influence de la morphologie sur les propriétés. De nombreuses équipes s'y sont attelées. L'intérêt des synthèses par voie chimique, outre leur simplicité de mise en œuvre, est la possibilité de moduler les formes et de contrôler l'assemblage.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrôle de la morphologie de particules métalliques par réduction chimique et de la compréhension des propriétés qui en résultent. Nous nous sommes spécialement intéressés à la formation des particules anisotropes métalliques. Deux voies différentes ont été étudiées pour viser la formation de fils.

Le manuscrit suivant se divise en 5 chapitres :

Dans le chapitre I, nous commencerons par citer quelques propriétés apparues avec la diminution de taille des particules. En étayant deux phénomènes bien connus, la formation de particules monodomaines en magnétisme et l'apparition de phénomènes de résonance

plasmon de surface en optique, nous verrons que la morphologie des particules peut aussi être à l'origine de propriétés nouvelles remarquables. Des différentes propriétés des nanoparticules anisotropes, de nombreuses applications sont attendues et certaines offrent déjà des perspectives prometteuses. Puis nous présenterons les différentes méthodes de synthèse, par voie physique mais plus particulièrement par voie chimique. Nous essayerons d'en déduire les principales idées forces pour obtenir des nanofils. Cette étude bibliographique sur les méthodes de synthèse des particules anisotropes, nous a amené à élaborer deux différentes stratégies dans l'objectif d'obtenir des nanofils. La première implique l'exaltation d'une croissance anisotrope des particules magnétiques de cobalt-nickel, tandis que la deuxième est plus exploratoire et à pour ambition de former des fils d'argent en milieu organisé.

Nous présenterons d'abord l'étude réalisée sur le contrôle morphologique des particules métalliques de cobalt-nickel synthétisées en milieu polyol. Dans les trois chapitres suivants, nous étudierons les conditions d'obtention de particules anisotropes (oursins, fils, plaquettes, etc…), leurs caractéristiques physico-chimiques et magnétiques, et le mécanisme de croissance à l'origine de leur morphologie.

- Plus précisément dans le chapitre II, nous présenterons d'abord la méthode de synthèse utilisée, le procédé polyol, et nous résumerons les études antérieures réalisées sur les particules de cobalt-nickel. Un schéma d'étude pour les synthèses est ensuite établi. Avec la formation de formes originales, une part importante est consacrée à l'analyse morphologique des particules de compositions variables cobalt-nickel préparées en milieu basique. Nous présenterons ensuite l'influence de certains paramètres expérimentaux sur le contrôle morphologique des particules.
- La singularité des différentes formes obtenues, nous a amené à réaliser une caractérisation physico-chimique et magnétique plus poussée des échantillons dans le chapitre III. Une analyse structurale des poudres est effectuée par diffraction des rayons X. Une analyse locale des particules est réalisée à l'aide de la microscopie électronique en transmission à haute résolution. Nous avons complété ces études par une analyse de la répartition cobalt-nickel localement dans ces particules bimétalliques. Dans la deuxième partie de ce chapitre, notre intérêt s'est porté sur l'influence de la forme et de la structure de ces particules sur leurs propriétés magnétiques.
- Le chapitre IV est consacré à la compréhension du mécanisme à l'origine de la formation des particules. Nous avons d'abord recherché des similitudes de formes obtenues dans la littérature. Puis une analyse du système avant la réduction est effectuée sur les espèces en

solution et sur la nature des phases solides intermédiaires non réduites formées. Les résultats obtenus, combinés aux études morphologiques et physico-chimiques, nous ont permis d'avoir des éléments pour comprendre le mécanisme de formation des particules.

Le dernier chapitre V, fait l'objet d'un travail plus exploratoire où nous avons recherché à favoriser la formation de fils d'argent métalliques dans des templates organiques. Nous présentons d'abord le système d'étude choisi, les thiolates d'argent. Puis les produits obtenus par la réduction en phase solide sont analysés. La réduction par voie liquide est plus détaillée car nous allons voir qu'elle a permis d'obtenir des résultats plus prometteurs. Nous avons ensuite essayé d'interpréter ces résultats pour proposer un mécanisme possible pour la formation des fils.

L'aboutissement de ce travail est résumé par une conclusion générale sur l'originalité des particules formées et des méthodes de synthèse.

Chapitre I :

ETAT DE L'ART
Nanoparticules : Présent et Avenir

Chapitre I : ETAT DE L'ART

Nanoparticules : Présent et Avenir

I.1. Propriétés des nanoparticules anisotropes 6

I.1.1. Quelques particularités des particules nanométriques 6

I.1.2. Propriétés magnétiques : Particules monodomaines 7

I.1.3. Propriétés Optiques : Résonance plasmon ..... ….11

I.1.4. Organisation des particules – Assemblage 12

I.2. Quelques applications 13

I.3. Synthèse 15

I.3.1. Méthodes physiques 16

I.3.2. Méthodes chimiques 17

I.3.2.1.Utilisation d'un template 17

I.3.2.2. Orientation de la croissance en solution 18

I.3.2.2.1. Croissance en milieu aqueux 18

a) Synthèses en présence de surfactants 19

b) Synthèses sans utilisation de surfactants 22

I.3.2.2.2. Décomposition thermique d'organométalliques 23

I.3.2.2.3. Réduction en milieu polyol 25

I.3.2.2.5. Bilan 27

I.4. Conclusion 27

Références bibliographiques du chapitre I 29

Chapitre I : ETAT DE L'ART

Nanoparticules : Présent et Avenir

La recherche à l'échelle du milliardième de mètre (10^{-9}m), le nanomètre, est très intensive ces dernières années. Elle est actuellement considérée comme un thème majeur. La preuve en est une littérature très florissante. Ces matériaux ouvrent en effet de nouvelles perspectives d'application dans tous les domaines (médical, technologique, environnement). Le champ de recherche des nanomatériaux est tellement vaste qu'il est indispensable dans ce travail de cibler le domaine d'étude. Nous allons principalement nous intéresser aux **nanoparticules métalliques de forme anisotrope**. Le domaine de taille défini est le suivant : les dimensions doivent être au moins supérieures à 1 nm et une des dimensions de la particules doit au moins être inférieure à 100 nm. Les agrégats de plus faibles tailles, constitués de plusieurs dizaines d'atomes, ne sont pas considérés dans cette étude, ils présentent encore d'autres caractéristiques qui leur sont propres.

Nous présenterons d'abord quelques unes des nombreuses propriétés des nanoparticules dues à leur taille et à leur morphologie. Puis nous montrerons le potentiel de ces particules en citant quelques exemples d'applications possibles. Après avoir montré l'intérêt particulier présenté par les particules anisotropes, nous analyserons enfin les différentes méthodes de synthèse permettant de contrôler la forme des particules dans le domaine nanométrique.

I.1. Propriétés des nanoparticules anisotropes

I.1.1. Quelques particularités des particules nanométriques

Les particules dans le domaine nanométrique présentent des propriétés qui peuvent être radicalement différentes de celles des matériaux massifs[1]. Deux effets en sont à l'origine.

Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface. Pour les matériaux massifs, elle est négligeable. Pour les particules nanométriques, comme elles sont constituées de peu d'atomes, elles présentent des taux de surface élevés par rapport au volume. Ce taux peut atteindre jusqu'à 50% des atomes pour les particules métalliques de 2 nm. Avec des

contraintes énergétiques différentes, il en résulte des changements dans leurs propriétés structurales. On observe alors selon la nature des interactions entre les plus proches voisins, des distances atomiques légèrement supérieures ou inférieures à celles des matériaux massifs. Les nanoparticules d'or ou d'argent de 5 nm voient par exemple une diminution de leurs paramètres cristallins de 2 à 4 %. Leur grande réactivité fait apparaître des structures cristallines inhabituelles quasi-périodiques avec des symétries d'ordre 5 tels que des cristaux de formes décaèdres ou icosaèdre, et stabilise des phases métastables originales comme la phase ε-Co du cobalt. Les nanoparticules présentent des énergies de surfaces élevées, il en résulte une grande activité catalytique et des changements de propriétés intrinsèques. La température de fusion des nanoparticules d'or de moins de 10 nm est inférieure à celle de l'or massif. Les propriétés mécaniques sont aussi affectées avec la présence plus importante de défauts dans la structure.

Le deuxième effet lié à la réduction de taille est dû au petit volume de matière. Le confinement des particules élémentaires (électrons, photons, magnons) sur des distances comparables à leur longueur d'onde quantique induit des comportements nouveaux, appelés effets quantiques de taille. Par exemple le confinement quantique des électrons fait disparaître la structure électronique en bandes d'énergie au profit de niveaux électroniques discrets et conduit ainsi à des propriétés électroniques et optiques différentes de celles connues pour les matériaux massifs. Les nanoparticules d'or et d'argent perdent leurs propriétés de conduction lorsqu'elles ont une taille inférieure à 5 nm. D'autres phénomènes nouveaux sont aussi apparus pour les particules de tailles nanométriques. Nous en présenterons deux, l'un dans le domaine du magnétisme et l'autre dans le domaine optique. Mais nous nous attacherons surtout à illustrer l'apport de l'anisotropie de forme sur ces propriétés.

I.1.2. Propriétés magnétiques : Particule monodomaine

- Configuration en domaine magnétique

Les matériaux massifs ferromagnétiques présentent en l'absence d'un champ magnétique une aimantation inférieure à celle attendue, qui est l'aimantation à saturation. Weiss a expliqué ce phénomène par l'existence de plusieurs domaines au sein du matériau où l'aimantation locale est saturée mais de directions différentes[2]. Sous l'effet des champs dipolaires internes, la plupart des matériaux magnétiques se divisent spontanément en

nombreux domaines magnétiques séparés par des parois. La forme et la taille d'équilibre des domaines résultent d'une compétition entre l'énergie d'échange, qui provient d'une interaction effective favorisant un alignement parallèle des spins des électrons et qui tend à limiter le nombre de parois et donc augmenter la tailles des domaines, et l'énergie dipolaire qui favorise au contraire une subdivision fine en domaines (figure I-1). L'agencement de ces domaines pour diminuer l'énergie dépend de la symétrie cristalline des matériaux.

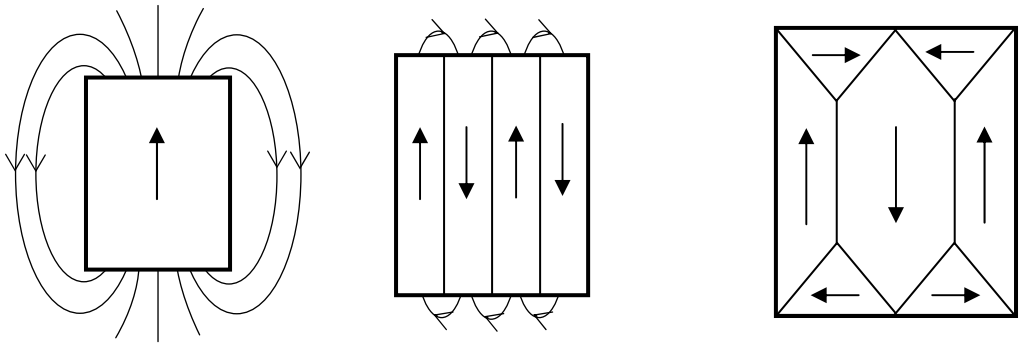


Figure I-1 : Diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines

- Particules monodomaines

Avec la réduction de taille des matériaux, il est possible d'obtenir des particules monodomaines ayant une aimantation spontanée supérieure à celle du matériau massif. En effet, en dessous d'une taille critique, la formation des parois séparant les domaines devient plus coûteuse en énergie que la diminution de l'énergie magnétostatique obtenue. La taille critique Dc au-delà de laquelle on passe vers une configuration bidomaine de la particule dépend de la nature du matériau et de sa structure. Elle est donnée par la relation (1), où A est la constante d'échange, K la constante d'anisotropie et M_s l'aimantation à saturation [3].

$$D_c = \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_S^2} \qquad (1)$$

- Superparamagnétisme

La diminution de taille des particules s'accompagne aussi d'une diminution de l'énergie d'anisotropie liée au volume de la particule. On définit alors une barrière d'énergie, E_B, au dessus de laquelle une particule pourra facilement basculer d'une orientation à l'autre. Si cette barrière d'énergie, qui diminue avec la taille des particules, devient inférieure à

l'agitation thermique, on se retrouve dans une situation de paramagnétisme, avec des moments magnétiques portés par des nanoparticules, donc plus important que ceux portés par des molécules ou des ions individuels, on parle alors de superparamagnétisme. La taille D_s en dessous de laquelle le phénomène de superparamagnétisme intervient dépend de la nature du matériau et de la température, et du temps d'observation considéré, elle est donnée par la relation (2) pour un temps d'observation d'une année et la relation (3) pour une temps d'une seconde [3] :

$$D_S = \sqrt[3]{\frac{10k_BT}{K}} \qquad (2) \qquad\qquad D_S = \sqrt[3]{\frac{6k_BT}{K}} \qquad (3)$$

Les tailles critiques D_C et D_S dépendent aussi de la structure cristalline, puisque K la constante d'anisotropie en dépend.

- Energie d'anisotropie

Pour garder les propriétés de ferromagnétisme des nanoparticules à température ambiante, il est possible d'augmenter cette énergie barrière E_B en augmentant l'anisotropie magnétique des particules. Il existe différentes sources d'anisotropie dont celle provenant de la structure des particules dite anisotropie magnétocristalline, celle induite par la forme dite anisotropie magnétostatique et l'anisotropie de surface.

Anisotropie magnétocristalline

Pour un cristal ferromagnétique, selon sa symétrie cristalline, par couplage spin-orbite, les spins des atomes le constituant s'orientent de façon à induire sur certains axes cristallographiques des directions d'aimantation privilégiées dites directions de facile aimantation (figure I-2). Pour le cobalt en symétrie hexagonale, l'axe de facile aimantation est suivant la direction [0001] tandis que pour le nickel en symétrie cubique, les directions <111> sont les directions de facile aimantation. L'énergie relative à la direction de l'aimantation dans un cristal est appelée énergie magnétocristalline. Pour une anisotropie uniaxiale (cas du cobalt hexagonal), la densité d'énergie E_m qui résulte d'une rotation de l'aimantation d'un angle θ par rapport à son axe c s'écrit :

$E_m = K_{1u} \sin^2\theta + K_{2u} \sin 4\theta + \ldots$

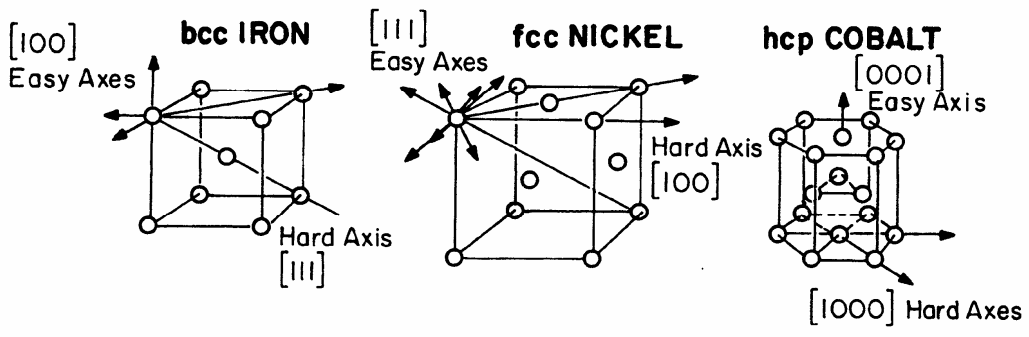


Figure I-2 : Axes de facile aimantation du cobalt hexagonale, du nickel cubique faces centrées et du fer cubique centré.

Anisotropie de forme

Le champ démagnétisant est le champ créé sur elle-même par l'aimantation du système considéré. L'énergie dipolaire E_D est issue de l'interaction entre le champ démagnétisant et la distribution d'aimantation. Elle dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme de l'échantillon: on parle d'anisotropie de forme. Dans tout système ouvert, non sphérique, et possédant une aimantation résultant non nulle, celle-ci tend à s'aligner selon la plus grande dimension[4].

Pour une ellipsoïde de révolution uniformément aimantée :

$$E_D = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2(N_a \cos^2\theta + N_b \sin^2\theta).V$$

Où M_s est l'aimantation à saturation, V le volume de la particule, N_a et N_b sont les coefficients de champ démagnétisant respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de facile aimantation.

Cette énergie est proportionnelle au carré de l'aimantation à saturation M_s^2, elle est souvent dominante par rapport aux autres sources d'anisotropie. Elle impose la direction de l'aimantation à l'équilibre en l'absence de champ extérieur.

Cet exemple montre l'importance de la forme des particules sur les propriétés magnétiques.

1.1.3. Propriétés Optiques : Résonance plasmon

Pour les métaux, la présence de résonances plasmon de surface caractérise les propriétés optiques à l'échelle nanométrique. Elle se manifeste par une bande d'absorption dont la largeur et la position dépendent des caractéristiques du métal, du milieu environnant, de la taille et la forme de la particule [5]. Pour les métaux nobles comme l'or, l'argent et le cuivre, cette absorption se situe dans le visible et est à l'origine des colorations des solutions colloïdales. Cette propriété est appliquée depuis l'antiquité, notamment pour la coloration des verres et les céramiques.

Le phénomène provient d'une polarisation des particules métalliques de tailles nanométriques sous une onde électromagnétique telle que la lumière. Elle entraîne des oscillations collectives des électrons de la bande de conduction, qui sont à l'origine de la résonance plasmon. La fréquence de résonance, c'est-à-dire la position de l'absorption en énergie, dépend de plusieurs facteurs dont la forme de la particule et le milieu extérieur.

En ce qui concerne la dépendance géométrique de la résonance plasmon, elle est régie par un facteur de dépolarisation L.

Pour les formes ellipsoïdales, la polarisabilité de la particule de constante diélectrique ε_1 dans un milieu de constante diélectrique ε_m est donné par (4)

$$\alpha_i = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{3[\varepsilon_m + (\varepsilon_1 - \varepsilon_m)L_i]} \qquad \text{avec i=x,y,z suivant les axes} \quad (4)$$

- Pour une sphère les facteurs de dépolarisation L_i dans les trois directions de l'espace sont tous égaux à 1/3. La condition de résonance est (5) :

$$\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m = 0 \qquad (5)$$

Il n'y a donc qu'une seule bande plasmon.

- Pour un cylindre (ellipsoïde allongé) ou un disque (ellipsoïde aplati), les facteurs de dépolarisation prennent deux valeurs. Elles sont liées aux rapports d'aspect c/a des éllipsoïdes. Ceci entraîne l'apparition de deux modes de résonance appelés longitudinal et transverse suivant que le champ électrique appliqué soit orienté selon le grand ou le petit axe de l'ellipsoïde (figure I-3). Les positions en énergie de ces deux modes sont déplacées l'un vers les hautes énergies et l'autre vers les basses énergies par rapport à la résonance de la sphère isolée.

Pour toutes les autres formes, seule une résolution numérique permet d'évaluer l'influence de la forme sur les résonances plasmon. Dans tous les cas la position des bandes dépend explicitement de la morphologie.

De plus pour des tailles supérieures à la longueur d'onde de la lumière, le champ électrique appliqué à la particule n'est plus homogène spatialement. La polarisation induite ne peut plus être représentée uniquement par une dipôle, des ordres multipolaires plus élevés sont nécessaires (quadripôle, octupôle). Les calculs numériques montrent ainsi l'apparition de plusieurs modes de résonances plasmon en fonction la taille et la forme des particules : trois modes pour un cube parfait [5], quatre pour un triangle aplati ou tronqué[6, 7]. Des modèles développés ont pu être expérimentalement vérifiés pour les cylindres [8, 9, 10], les formes triangulaires [11] et des pentagones [12].

Les résultats observés montrent l'importance de la forme sur les propriétés optiques des nanoparticules.

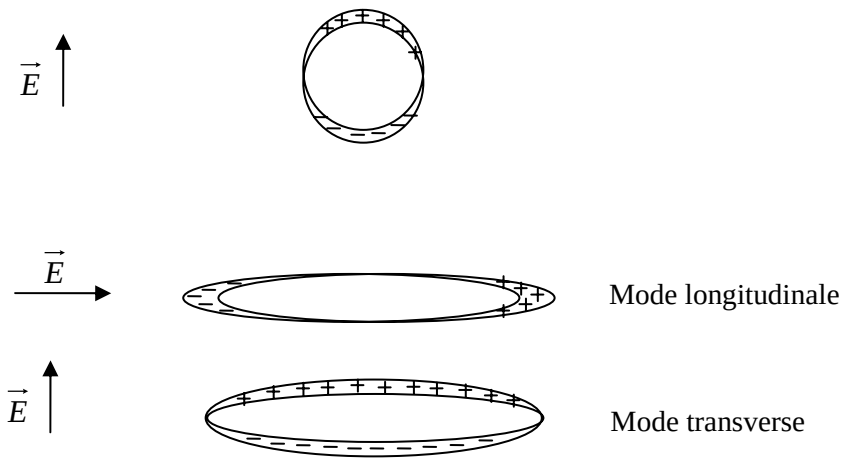


Figure I-3 : Les différents modes de résonance plasmon en fonction du champ électrique appliqué E.

1.1.4. Organisation des particules - Assemblage

Un autre point important justifiant l'intérêt d'avoir des particules de forme contrôlée concerne l'assemblage de ces particules qui permettrait d'obtenir des propriétés collectives et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu pour l'organisation.

L'assemblage des particules sphériques homogènes réalisé par l'équipe de Pileni ont permis des organisations 2D et 3D qui présentent des propriétés originales [13]. La compacité maximale pour des sphères homogènes en réseau cfc est de 0,74, alors qu'elle peut être

augmentée pour un arrangement de cubes. Les études de l'équipe de Chaudret sur les nanocubes de fer ont notamment mises en évidence la formation de réseaux de nanocubes organisés provenant d'un processus de cristallisation [14].

D'autres formes de particules ont permis d'induire des organisations originales. Pour les nanodisques de cobalt, l'équipe d'Alivisatos met en évidence l'apparition d'empilements de plaquettes en colonnes[15]. Pour les concentrations élevées de nanobâtonnets d'or, l'équipe de Murphy observe à l'aide d'un microscope polarisé la formation de phases avec une organisation de type cristal liquide qui dépend de la concentration des nanobâtonnets dans le milieu[16].

L'assemblage des particules anisotropes nanométriques n'en est encore qu'à ses débuts mais il promet dans l'avenir des architectures beaucoup plus complexes. L'utilisation de dendrimères ou des molécules biologiques pourraient apporter une contribution importante dans ce domaine.

I.2. Quelques applications

Les particules de morphologies variées sont principalement recherchées afin d'étudier leur comportement dans le domaine nanométrique. En effet les phénomènes à cette échelle sont encore dans une phase d'étude importante. Il est nécessaire d'affiner les concepts fondamentaux pour mieux comprendre les propriétés qui en résultent afin de viser des applications technologiques futures. Nous présenterons quelques unes des nombreuses possibilités d'utilisation des particules anisotropes.

Enregistrement magnétique

L'une des applications visées par la réduction de taille des particules métalliques est l'amélioration de la capacité de mémoire des disques durs. Une possibilité est de diminuer la taille des plots magnétiques pour augmenter la densité sans détériorer le rapport signal sur bruit. Cependant on se heurte au phénomène de superparamagnétisme. Pour palier à cette difficulté, l'une des méthodes préconisées est l'utilisation de matériaux magnétiques plus durs, c'est-à-dire avec une constante d'anisotropie la plus élevée possible et une résistance à l'oxydation. Les meilleurs candidats sont les particules d'alliage FePt et CoPt cristallisant dans la phase ordonnée $L1_0$ ($K= 5.10^6$ $J.m^3$)[17]. Une anisotropie de forme est aussi envisagée

avec des particules sous forme de bâtonnets. Le problème réside dans l'obtention de particules de quelques nanomètres cristallisant dans cette phase ordonnée L_{10} et capable de former un réseau 2D organisé et dense avec un alignement des axes de facile aimantation des particules. L'enregistrement magnétique perpendiculaire est aussi une autre voie à explorer. Il permettrait des densités de stockage plus importantes[18].

Spectroscopie Raman

Ces dernières années, des particules anisotropes d'or ou d'argent sont recherchées comme matériaux support pour mieux comprendre le phénomène S.E.R.S. (Surface Enhanced Raman Scattering). Cet effet d'exaltation (de 10^3 à 10^6) de l'intensité des spectres Raman pour des molécules adsorbées sur une surface rugueuse d'argent a été mis en évidence et a donné lieu à un ensemble d'interprétations théoriques. De plus il est apparu que des exaltations géantes (10^{14} à 10^{15}) peuvent être obtenues en des points très localisés « points chaud » de certains substrats formées de particules d'argent de formes variées[19]. La spectroscopie Raman offre d'intéressantes perspectives pour l'examen de phénomènes électrochimiques, de catalyse, ou de composés biologiques.

Template

Les particules anisotropes peuvent elles-mêmes servir de template pour former d'autres types de morphologie. L'équipe de Xia montre la possibilité d'utiliser les nanocubes d'argent pour former des cages d'or [20]et les fils d'argent pour obtenir des câbles de silice[21].

Capteur chimique :

Grâce à un rapport surface sur volume élevé, les modifications de surface des nanofils métalliques entraînent des variations de propriétés physiques importantes (conductivité,). Donc à partir des particularités de certains métaux, il est possible d'imaginer des systèmes servant de détecteurs chimiques. Par exemple, les fils de palladium sont sensibles à la présence d'hydrogène. Lorsque de l'hydrogène s'adsorbe à sa surface, sa conductivité augmente, alors qu'elle est très faible en l'absence d'hydrogène. Ceci a permis de mettre au point des systèmes de détection d'hydrogène [22].

De même la conductivité des nanofils de cuivre change en fonction de la nature des molécules adsorbées à leur surface [23]. L'analyse du signal permettrait non seulement de détecter la molécule mais aussi d'établir sa nature.

Application dans la biotechnologie

Les particules magnétiques jouent depuis quelques années un grand rôle dans la biologie. Ils sont utilisés dans des applications diagnostiques et thérapeutiques. Des études récentes ont montré que les nanofils de nickel pouvaient être utilisés pour la séparation cellulaire[24]. En effet ils sont compatibles avec les cellules vivantes et ne perturbent pas leur fonctionnement normal. Avec des interactions accepteur-récepteur adéquates, un tri cellulaire peut être mis en œuvre. Avec les nanofils de nickel, les rendements atteignent 85% de séparation avec une pureté de 80%, soient des performances quatre fois plus élevées qu'en utilisant des billes magnétiques habituellement utilisées constituées de particules de ferrite enrobées dans un matrice polymère. De plus il apparaît avec les fils, que les performances sont reliées au rapport entre le diamètre des fils et la taille de la cellule. Ceci suggère la possibilité avec des nanofils de diamètres contrôlés, des séparations de populations de cellules en fonction de leur taille.

De nombreuses applications sont imaginées et parfois déjà réalisables dans tous les domaines de la science. Ils indiquent ainsi la richesse des réalisations futures.

I.3. Synthèse

Dans l'objectif d'obtenir des particules métalliques de tailles nanométriques et de formes anisotropes, de nombreuses stratégies ont été mises en œuvre notamment ces dernières années[25]. Il existe deux approches principales : la première consiste à réduire les dimensions jusqu'à l'échelle nanométrique « top down », la seconde à former les matériaux par assemblage d'atomes « bottom-up ». C'est cette dernière approche qui nous intéresse. Nous allons principalement nous focaliser sur les méthodes permettant d'obtenir des particules métalliques. Nous évoquerons succinctement les méthodes physiques et nous nous intéresserons essentiellement aux méthodes de synthèses chimiques en solution. Car ces dernières permettent d'avoir une gamme de morphologies plus variées et sont plus facilement transposables à une échelle permettant d'obtenir des quantités importantes de matériau. Nous illustrerons quelques unes de ces méthodes par des exemples pris dans la littérature.

I.3.1. Méthodes physiques

L'utilisation de template est la stratégie la plus utilisée. Les principales techniques de fabrication sont les méthodes lithographiques que nous ne commenterons pas ici car elles sont nombreuses et font plutôt parti d'une approche « top-down ». Le lecteur intéressé pourra consulter les ouvrages de références[18, 1].

Surface organisé-vicinale

Dans l'approche « bottom up », une méthode template consiste à utiliser les surfaces structurées qui fourniront des sites privilégiés d'adsorption pour la croissance des agrégats sous atmosphère contrôlée. La difficulté réside à trouver et former ces surfaces.

Il existe des surfaces pré-structurées naturellement qui présentent une reconstruction cristalline unidirectionnelle. Cependant pour pouvoir servir de template ces surfaces doivent maintenir ce caractère lors de l'adsorption et la croissance. Très peu de systèmes présentent cette fonctionnalité. Pour palier à cette difficulté, les défauts naturels sont utilisés, les plus connus étant les bords de marche. Ces derniers présentent l'avantage d'une forte réactivité, d'être unidirectionnels, de s'étendre sur des grandes distances et d'être présents sur tous les types de surface. L'orientation du cristal lors du traitement thermique pour créer ces surfaces dites vicinales va déterminer le nombre et la répartition des marches.

Les surfaces vicinales ont notamment permis d'obtenir des agrégats métalliques organisés mais aussi des fils et des bâtonnets assemblés de l'ordre de quelques nanomètres. On peut par exemple citer la formation de fils d'or, d'argent ou de cuivre sur les surfaces vicinales de silicium ou de platine [26, 27]; celle de bâtonnets et de fils de cobalt sur les surfaces vicinales d'or[28].

Méthode Vapeur-Liquide-Solide

L'une des premières techniques utilisées est la croissance VLS (Vapeur, Liquide, Solide). Elle consiste à faire croître des nanofils souvent à partir d'un nucléï, une gouttelette en fusion. Les nucléïs sont formés vers 900 °C. Ils sont sous forment liquides et constitués d'alliage d'un métal noble et du soluté que l'on veut faire croître. Disposés sur une surface, ils servent de sites de croissance. Les solutés en phase vapeur se déposent sur les nucléi entraînant une sursaturation en soluté dans la goutte liquide, qui est à l'origine de la précipitation du soluté à la base de la goutte. Par précipitation continuelle à la base, un fil du soluté peut être ainsi constitué. Le diamètre du fil dépend entièrement de celui de la

gouttelette de départ. Des fils organisés de 10 nm de diamètre et de plusieurs microns de longueur peuvent être fabriqués. La technique permet aussi de varier la composition à l'intérieur du nanofil en contrôlant la composition de la phase vapeur[18].

Les méthodes physiques permettent de contrôler parfaitement la forme et sont très reproductibles. Cependant elles nécessitent un appareillage lourd et la quantité produite est faible pour effectuer une production de masse.

I.3.2. Méthodes chimiques

Les méthodes dites chimiques sont souvent moins contraignantes et permettent des rendements plus élevés. Elles sont nombreuses. Il existe cependant plusieurs particularités communes dans certaines synthèses. Nous en présenterons quelques unes et nous les illustrerons par des exemples de formation de particules anisotropes qui nous paraissent significatives pour comprendre les différentes modes de croissance qui sont à l'origine de leur forme.

I.3.2.1.Utilisation d'un template

Matrice

Comme pour les méthodes physiques, des templates peuvent aussi être utilisés. En remplissant un substrat poreux constitué de trous cylindriques organisés de diamètre contrôlé, il est possible d'obtenir des nanofils de diamètres homogènes et alignés. Les substrats les plus couramment utilisés, disponibles dans le commerce, sont les membranes d'alumines poreuses obtenues par anodisation d'un film d'aluminium et les membranes polycarbonates dont les trous ont été faits par irradiation. La méthode la plus répandue pour remplir les pores de métaux est l'électrodéposition qui consiste à réduire les sels métalliques en solution à l'aide d'un courant électrique. Elle a permis de synthétiser des nanofils de nombreux métaux tels que l'or[29], l'argent[30, 31], le cuivre, le zinc[32], le cobalt, le nickel, le fer[33, 34], et bien d'autre, et aussi des nanofils d'alliages métalliques CoPt[35], FePt[36], FeCo[37], NiFeCo[38] . Ce type de synthèse a permis de fournir des nombreux nanofils comme matériaux modèles pour l'étude des propriétés physiques à l'échelle nanométrique, car il permet d'obtenir de manière aisée des fils de diamètre contrôlé dans une gamme très large allant d'une dizaine de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Des nanofils métalliques de diamètre plus fin ont aussi été préparés en choisissant d'autres matrices template comme les silices mésoporeuses [39, 40, 41](5 à 40 nm de diamètre) et les nanotubes de carbone [42, 43](1 à 2 nm de diamètre). Le principe reste le même mais pour remplir ces pores des méthodes diverses ont été mises en œuvres, les plus simples étant l'imprégnation en solution puis la réduction par décomposition thermique [43]ou la réduction en solution par chauffage en milieu réducteur[39].

Des matrices biologiques peuvent aussi être utilisées. En effet Knez al [44]ont montré que les canaux de 3 nm du virus mosaic tobaco pouvaient être choisis pour préparer des nanofils de cobalt et de nickel. L'ADN a aussi été proposé comme biotemplate[45].

Surface et interface

Une autre possibilité est de se servir de surface ou d'interface pour aligner les particules et permettre leur coalescence, ou organiser les précurseurs pour les réduire ensuite.

Wei et al [46]ont montré qu'il été possible d'obtenir des particules, des bâtonnets ou des fils d'argent sur une surface de mica, fonctionalisée par l'APTES pour être recouverte d'ADN. Dans une première étape, les ions Ag^+ s'adsorbent sur l'ADN. Ils sont ensuite réduits sous forme des nanoparticules d'argent dont la taille va dépendre de la concentration en ADN à la surface du mica et du temps de réduction. En effet le diamètre des pores de l'ADN dépend de sa concentration à la surface. Ces particules d'argent ne sont pas fixées, elles se déplacent le long de l'ADN et peuvent coalescer pour former des bâtonnets ou des fils.

I.3.2.2. Orientation de la croissance en solution

I.3.2.2.1. Croissance en milieu aqueux

De nombreuses synthèses de particules anisotropes ont été mises en œuvre en milieu aqueux. La majorité des méthodes fait appel à des surfactants pour orienter la croissance. On détaillera plus particulièrement la formation des bâtonnets d'or obtenus en présence de bromure de cétylméthylammonium (CTAB) qui a fait l'objet de nombreuses études et permis un contrôle morphologique remarquable.

a) Synthèses en présence de surfactants

Exemple des bâtonnets d'or en présence de CTAB

Wang et al [47, 10]ont mis au point une méthode de synthèse de bâtonnets d'or par réduction électrochimique. Une plaque d'or est utilisée comme anode sacrificielle, la cathode est une plaque de platine de même dimension. L'électrolyte est composé de CTAB et d'une petite quantité de bromure de tétradodécylammonium ($TC_{12}AB$). Pour former les bâtonnets d'or, la réduction est réalisée sous un courant de 3 mA pendant 30 minutes sous un bain d'ultrasons. Durant la synthèse, l'anode, la plaque d'or, est consumée pour former des ions $AuBr_4^-$ qui sont complexés par les surfactants cationiques. Le complexe migre vers la cathode où la réduction a lieu. Mais il n'a pas été déterminé si la réduction s'opère directement sur la surface de la cathode ou si elle se déroule à l'intérieur des micelles. Un facteur important est la présence d'une plaque d'argent métallique immergée dans l'électrolyte qui permet d'obtenir des ions Ag^+. Leur concentration détermine la longueur des bâtonnets. Cependant le mécanisme exact et notamment le rôle des ions Ag^+ restent encore à élucider.

Kim et al [48] ont synthétisé des bâtonnets d'or en milieu CTAB en réduisant le sel d'or (HAuCl4) sous irradiation UV pendant 30 heures à une longueur d'onde de 254 nm en présence de nitrate d'argent. Le rapport d'aspect des bâtonnets (longueur/diamètre) dépend de la quantité de nitrate d'argent dans la solution et ne dépasse pas une valeur de 5. Les études préliminaires ont montré qu'il se forme au premier stade de la réduction des particules d'alliage or-argent. Cependant les analyses spectroscopiques n'ont pas décelé d'argent sur les bâtonnets d'or. Il semble que les agrégats d'argent peuvent se réoxider en partie pour former AgBr en présence d'ion $AuCl_4^-$. Cet équilibre doit jouer un rôle crucial dans le contrôle de la croissance des bâtonnets.

En solution aqueuse, l'équipe de Murphy, a synthétisé des nanobâtonnets d'or par la croissance de germes en présence d'un milieu micellaire concentré de CTAB[49]. La synthèse se déroule en deux étapes. Les étapes de nucléation et de croissance sont ainsi bien distinctes. D'abord des germes d'or de 4 nanomètres sont produits avec un réducteur puissant, le borohydure de sodium ($NaBH_4$), et en présence d'un stabilisant, le citrate de sodium. Ensuite une quantité de germes est incorporée dans une solution de croissance, constituée de CTAB, du sel d'or ($HAuCl_4$) et d'un réducteur doux (l'acide ascorbique). La croissance des particules

se réalise aussitôt pour former des bâtonnets et la solution se colore rapidement. Afin d'augmenter le rapport d'aspect des bâtonnets (diamètre/ longueur), on prend 1 mL de la solution que l'on injecte dans une nouvelle solution de croissance. Ceci peut être effectué deux fois. Cependant cette méthode ne permet pas un contrôle précis du rapport d'aspect des particules. De plus le rendement est faible et une série de centrifugations est nécessaire pour séparer les bâtonnets des sphères. Il semble qu'une augmentation de la proportion des bâtonnets est possible en élevant le pH du milieu [50] et une augmentation du rapport d'aspect est mise en évidence lorsque l'on augmente la chaîne alkyl du surfactant [51].

L'équipe de El-Sayed [8] a aussi notablement amélioré cette méthode en remplaçant pour la formation des germes l'agent stabilisant (le citrate de sodium) par le CTAB et en ajoutant du nitrate d'argent dans la solution de croissance. La concentration des ions Ag^+ favorise l'augmentation du rapport d'aspect dans un premier temps. Mais le fait le plus remarquable, c'est que la présence des ions Ag^+ augmente considérablement la proportion de bâtonnets. Ces derniers sont très homogènes en taille et forment avec quelques nanocubes presque entièrement la population de particules. Mais le rapport d'aspect des bâtonnets reste assez faible, inférieur à 5. Afin de l'augmenter, un mélange de tensioactifs, CTAB et BDAC (chlorure de benzyldimethylammonium), a été utilisé. Cependant le contrôle des dimensions de la particule reste difficile à maîtriser.

En ce qui concerne le mécanisme de formation, selon plusieurs études structurales, les nanobâtonnets se forment à partir d'un germe de forme décaèdrique. La croissance est privilégiée dans de la direction [100]. Ceci est dû à une absorption préférentielle des atomes sur les faces (111) [49, 52, 53](figure I-4a). Bien que différentes hypothèses aient été présentées pour déterminer le rôle du surfactant, celles-ci doivent encore être vérifiées. Les premières hypothèses suggèrent qu'il servirait de template en formant des micelles cylindriques en solution, mais ceci n'a, à notre connaissance, jamais été mis en évidence. La seconde idée est qu'il peut aussi s'adsorber sur certaines faces cristallines pour inhiber leur croissance, ce qui va permettre de favoriser une croissance unidirectionnelle [51](figure I-4b). Une autre suggestion sur le rôle du CTAB a été développée par l'équipe de Mulvaney[54]. Selon leurs études, en présence de CTAB, l'acide ascorbique réduit les ions Au^{III} en Au^{I} . Ces ions sont adsorbés à la surface de micelles de CTAB. La formation des bâtonnets a lieu via la réduction de ces ions $AuCl_2^-$ sur les germes. La croissance dépend de la fréquence des collisions de ces micelles avec le bâtonnet aussi enrobé de CTAB. La fréquence de collision est déterminée par le potentiel électrique à la surface de la particule. Les calculs de distribution de potentiel

indiquent qu'il décroît plus rapidement sur les extrémités pour des ellipsoïdes allongés. Ceci explique une croissance plus rapide des extrémités à l'origine de la forme anisotrope obtenue (figure I-4c).

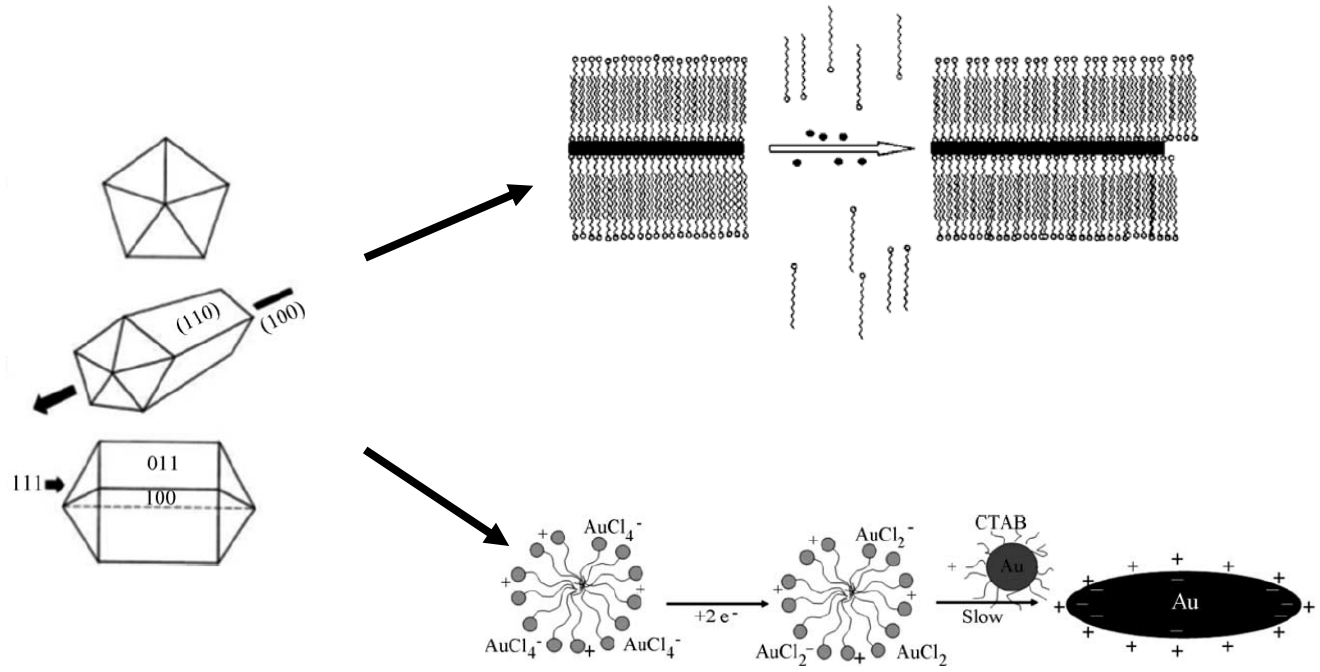


Figure I-4 : a) bâtonnets provenant d'une croissance unidirectionnelle à partir d'un germe décaèdriques
b) croissance unidirectionnelle due à l'inhibation des autres faces par adhésion de CTAB ,
c) croissance issue d'une fréquence de collision des micelles contenant le cation métallique plus forte aux extrémités

Synthèse de bâtonnets à partir d'un autre surfactant

Une autre méthode a été mise au point par l'équipe de M.P. Piléni pour former des nanoparticules. Elle consiste à réduire les ions métalliques dans des micelles inverses de tensioactifs de tailles nanométriques qui peuvent servir de template. La molécule de Dodécylsulfosuccinate desodium (ou AOT) est un des tensioactifs utilisé pour former des micelles inverses. Cette équipe en utilisant les propriétés issues du diagramme ternaire eau-$Cu(AOT)_2$-isooctane qui présente une phase formée de cylindres interconnectés, a obtenu en réduisant les ions cuivres, des nanobâtonnets d'une vingtaine de nanomètres de diamètre[55].

Autres métaux et morphologies

D'autres formes ont aussi été synthétisées en milieu aqueux en présence de surfactants, comme des nanocubes[56] [57] [58], nanodisques [59]et des nanotriangles [60]avec des méthodes de réduction diverses.

Il existe certainement beaucoup d'autres exemples de synthèses de particules anisotropes en milieu aqueux en présence de surfactants. La difficulté réside dans le contrôle des dimensions, le faible rendement des particules anisotropes ainsi que l'état de surface des particules lié à la présence de surfactants.

b) Synthèse sans utilisation de surfactants

Des fils d'argent ont été obtenus en milieu aqueux par l'équipe de Murphy [61]sans surfactant et sans étape de nucléation. Les ions argent sont réduits par le citrate de sodium à 100°C en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH). On procède par mélange à ébullition de deux solutions de nitrate d'argent de concentrations différentes. Des fils de plusieurs micromètres de longueur et de 35 nm de diamètre peuvent être obtenus ainsi en quantité abondante. La concentration des ions hydroxydes est déterminante pour la morphologie des particules, en quantité trop élevée la croissance anisotrope est inhibée. Les ions citrates ont un double rôle, il réduise l'argent à température élevée mais stabilise aussi les particules à température ambiante. Il est probable qu'en élevant la température, on modifie les énergies de liaison entre les citrates avec les particules d'argent entraînant une perte sélective des citrates sur certaines faces cristallines. Ceci pourrait alors permettre la croissance le long d'un axe. En ce qui concerne le rôle des ions hydroxydes, ils pourraient former des complexes avec les ions argent et engendrer ainsi une compétition avec le citrate et interférer la réduction.

Zhu et al [62]ont aussi obtenu des nanofils d'argent de longueurs microniques et de 40 nm de diamètre, en réduisant du nitrate d'argent par une méthode électrochimique combinée au ultrasons sous atmosphère d'azote en présence d'acide tetraacétique éthylènediamine (EDTA). Le fort pouvoir complexant de l'EDTA avec les ions argent est suspecté être à l'origine de la croissance anisotrope. En effet la formation de ces complexes Ag-EDTA diminue la concentration des ions libres Ag^+ et ralentit la réaction de réduction.

Tan et al [63]ont préparé des plaquettes hexagonales et des nanobâtonnets d'argent en réduisant les sels d'argent par l'hydrazine et le citrate de sodium en présence d'aniline ($C_6H_5NH_2$). Comme pour les cas précédents, la croissance anisotrope est supposée due à la complexation des ions Ag^+ par l'aniline.

Ces exemples nous montrent qu'il est aussi possible d'obtenir des particules anisotropes en milieu aqueux sans surfactant. La croissance supposée semble être dirigée par le contrôle de la concentration des espèces en solution grâce à des équilibres de complexation.

I.3.2.2.2. Décomposition thermique d'organométalliques

L'équipe de B. Chaudret, par décomposition d'un composé organométallique, a montré la possibilité d'obtenir des bâtonnets de nickel et de cobalt métalliques et des nanocubes de fer.

Les bâtonnets de nickel [64] sont synthétisés par réduction du complexe $Ni(COD)_2$ (où COD = cycloocta-1,5-diène) en présence d'hexadécylamine (HDA) ou de trioctylphosphineoxide (TOPO) dans du THF à 70°C sous pression d'hydrogène pendant 12 heures. En présence de l'amine et avec 10 équivalent de HDA par complexe de nickel, des nanobatonnets homogènes (4×15 nm) sont obtenus en grande majorité. En présence de TOPO, les bâtonnets ont une forme moins bien définie et les dimensions augmentent lorsque l'on passe d'un équivalent de TOPO par complexe de nickel à deux équivalents.

Les bâtonnets de cobalt [65] sont obtenus par la décomposition du complexe $[Co(\eta^3\text{-}C_8H_{13})(\eta^4\text{-}C_8H_{12})]$ dans l'anisole sous pression d'hydrogène en présence d'un mélange d'amine et d'acide carboxylique en proportion équivalente avec le complexe organométallique pendant 48 heures. Les dimensions des particules sont homogènes. Elles varient selon la nature du mélange des surfactants de 5 à 10 nm pour le diamètre et de 40 à 120 nm pour la longueur. La longueur des chaînes alkyls des tensioactifs contrôle le rapport d'aspect et l'organisation de ces particules. Une augmentation de la concentration d'acide provoque la formation de nanofils plus longs. Les études du mécanisme réactionnel montrent que dans une première étape, des nanoparticules de cobalt sont formées, ce qui pourrait être l'étape de nucléation ou une indication pour un mécanisme de coalescence orientée. La

présence d'hydrogène dans cette synthèse est aussi déterminante pour former ces bâtonnets. Les auteurs supposent que l'hydrogène entraîne la décoordination des carboxylates à la surface des particules et permet ainsi leur coalescence et leur croissance. Ils suggèrent aussi la possibilité qu'il se forme dès le début de la réaction des carboxylates de cobalt stables, dont la décomposition lente nécessite la présence d'hydrogène et est à l'origine de la croissance des bâtonnets.

Cette même équipe a obtenu des nanocubes de fer métalliques de 7 nm d'arête par décomposition du complexe organométallique $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ sous hydrogène en présence d'acide et d'amine à chaîne longue [14]. Les cubes de fer de structure cubique centré s'organisent en super réseau cubique en alignant leurs axes cristallographiques.

S-J. Park et al [66] ont formé des nanobatonnets de fer. Des nanoparticules de fer de 2 nm sont d'abord synthétisées par réduction de $Fe(CO)_5$ en présence de TOPO et TOP à 340°C sous atmosphère d'argon. Ces dernières sont alors dispersées dans la pyridine en présence de DDAB (didodécylméthylammonium bromure) et la solution est mise à reflux pendant 12 heures. Des nanobâtonnets de fer de structure cfc et de tailles calibrées (2 nm ×11 nm) sont alors obtenus. En variant la concentration de DDAB, il est possible d'augmenter la longueur des bâtonnets jusqu'à 22 nm, mais le diamètre reste constant et égal à 2 nm. Le mécanisme supposé est alors une coalescence orientée des nanoparticules sphériques de fer.

Des nanodisques de cobalt ont été synthétisés par Alivisatos et al [15]par décomposition du complexe $Co_2(CO)_8$ en présence d'acide oléique (AO) et de TOPO dans du o-dichlorobenzène (DCB). Le complexe organométallique est injecté dans une solution de DCB, de AO et de TOPO portée à ébullition sous atmosphère inerte d'argon. Les nanodisques de 4 nm d'épaisseur et de 30 nm de diamètre se forment dans les premiers stades de la réduction avant de se transformer en particules sphériques lorsque la réduction n'est pas stoppée. Ce sont donc des espèces cinétiques. La formation des nanodisques est favorisée lorsque l'on utilise comme surfactant un mélange de TOPO et d'amine à longue chaîne carbonée. En augmentant la concentration des surfactant ou en injectant les amines en même temps que le complexe organométallique, on augmente la proportion des nanodisques. Les dimensions (épaisseur×diamètre) dépendent du temps de réaction après l'injection des complexes et du rapport entre les précurseurs organométalliques et les surfactants. Les tailles moyennes peuvent ainsi variées de 2×4 nm à 4×90 nm. Ces particules cristallisent dans la

phase hexagonale compacte. La coordination spécifique des fonctions amines sur les faces (00.1) est supposée être à l'origine de la croissance de ces particules puisqu'elle inhibe la formation de ces faces.

J.S. Bradley [67] et al ont préparé des nanotriangles de nickel de 4,5 nm par décomposition du complexe $Ni(COD)_2$ en présence d'un glycolate, le tera-*n*-octylammonium carboxylate $(n\text{-}C_8H_{17})_4N^+(HOCH_2CO_2)^-$, dans le THF à 60°C à reflux sous flux d'hydrogène. Les études menées montrent un rôle important des α-hydroxy carboxylate sur la croissance anisotrope. Ils s'adsorbent sur les faces cristallines, certainement de façons sélectives.

La décomposition thermique des organométalliques a donné de très bons résultats pour la formation des particules anisotropes. Elle a notamment permis d'obtenir des particules métalliques magnétiques anisotropes qui jusqu'à présent n'avaient pas été synthétisées en milieu aqueux. Les dimensions sont homogènes et atteignent l'ordre de quelques nanomètres. La difficulté de cette méthode réside dans la synthèse des précurseurs organométalliques ainsi que leur injection et le choix des surfactants et du solvant. Dans la plupart des exemples, la formation anisotrope est favorisée par un surfactant ou un mélange de surfactants. Il est encore difficile de déterminer le rôle des surfactant sur le mécanisme de croissance, ce que l'on peut déduire des différentes synthèses des particules anisotropes est que ces chaînes longues d'acide ou d'amine s'absorbent sur les faces cristallines.

I.3.2.2.3. Réduction en milieu polyol

Dans les études antérieures, la synthèse en milieu polyol a permis de produire des particules sphériques métalliques de tailles contrôlables. Mais il est aussi possible d'orienter la synthèse vers la formation de particules anisotropes.

Figlarz et al ont obtenu des bâtonnets d'argent [68] dans le domaine micronique. L'équipe de Xia [69, 70] a réussi à améliorer cette méthode pour obtenir des fils de diamètres nanométriques. En contrôlant l'injection du nitrate d'argent et du PVP à une température donnée dans une solution d'éthylèneglycol contenant des germes de platine, elle a montré la possibilité d'obtenir de fils d'argent très homogènes en diamètre de 30-40 nm et de longueurs microniques. Cette équipe a aussi obtenu des nanocubes d'argent métallique d'une centaine de nanomètres en modifiant légèrement les conditions expérimentales. Les auteurs montrent qu'il est possible de contrôler la morphologie des particules avec le rapport entre la quantité de

PVP et de sels d'argent[71] (figure I-5). En effet la concentration du surfactant par rapport à celle de l'argent va influencer la morphologie des germes d'argent formés et leur croissance. Avec un rapport élevé, les germes se présentent majoritairement dans une symétrie cubooctaédrique. Le PVP va se lier aux faces (100) et diminuer leur énergie de surface pour les stabiliser. L'adsorption des atomes a lieu principalement sur les faces (111) et entraîne le développement des faces (100) et ainsi la formation de cubes à partir des germes cubooctaèdriques. Pour les fils, le rapport est moins élevé et les germes décaédriques se forment majoritairement. Et comme pour le modèle des nanobâtonnets d'or avec le CTAB, le PVP s'absorberait chimiquement sur les faces (100), provoquant l'adhésion des atomes sur les faces (111) et est à l'origine de la formation de fils de section pentagonale.

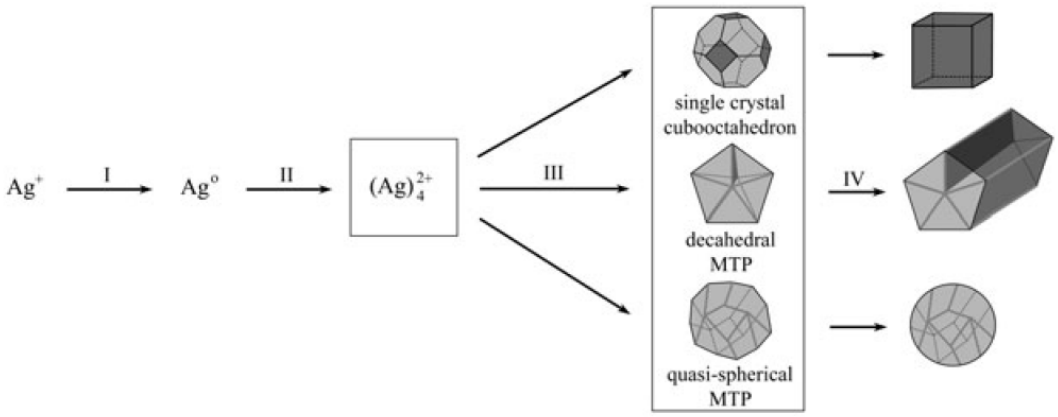


Figure I-5 : Mécanisme à l'origine des multiples formes de particules d'argent selon Xia et al.

La méthode polyol en présence de surfactant a aussi permis d'obtenir des nanocubes de paladium[72], mais aussi des morphologies plus originales pour le platine telles que des oursins de fils [73]ou des particules étoilées[74].

Dans notre équipe nous avons recherché à synthétiser en milieu polyol des nanoparticules sans avoir recours à des surfactants afin d'obtenir des surfaces propres. Juste en jouant sur la basicité du milieu et les conditions expérimentales, les recherches conduites ont permis de mettre en évidence la présence de nanodisques de ruthénium [75] mais en faible proportion.

Un autre axe de notre recherche a consisté à favoriser pour des particules de cobalt et $Co_{80}Ni_{20}$ la cristallisation dans la phase hexagonale, de forte anisotropie magnétocristalline,

au détriment de la phase cubique. Il a mené à la formation de particules anisotropes : des diabolos de $Co_{80}Ni_{20}$ et des oursins de cobalt [76]. Nos résultats montrent ainsi la possibilité d'obtenir de particules anisotropes sans l'aide de surfactants et de matrices templates.

I.3.2.2.5. Bilan

De ces différents exemples, nous pouvons en tirer qu'il existe deux principales voies pour former des particules anisotropes. La première consiste à influer sur la croissance des particules, la deuxième à utiliser un agent « template » pour obtenir la morphologie désirée.

Pour orienter la croissance, il existe plusieurs stratégies :

- croissance confinée dans une direction, c'est le cas par exemple des synthèses de types VLS ;
- utilisation d'agents stabilisants pour contrôler la cinétique de croissance des différentes faces ;
- croissance dictée par l'anisotropie de la structure ;
- croissance dictée par l'arrivée des espèces en solution (contrôle de la sursaturation).

Pour la voie template, on distingue deux types :

- utilisation d'une matrice solide ;
- utilisation d'une surface qui permet l'assemblage de particules isotropes puis leur agglomération.

Pour la plupart des méthodes de réduction chimique, le rôle exact des paramètres reste encore à élucider car on utilise souvent une combinaison des stratégies citées ci-dessus. L'origine de la croissance anisotrope est souvent difficile à déterminer et les hypothèses proposées doivent être encore affinées et confirmées.

I.4. Conclusion

Nous venons de voir que la diminution de la taille des particules métalliques entraîne des modifications importantes de leurs propriétés. Mais il est à noter que la morphologie des particules peut aussi avoir des effets retentissants. De nombreuses méthodes autant physiques que chimiques ont été mises en œuvre pour contrôler la forme des particules. Les synthèses

chimiques présentent l’avantage d’être simples, souvent quantitatives et peu coûteuses. Cependant, la morphologie des particules est souvent moins bien maîtrisée et les réactions mises en jeu sont complexes. Il existe deux principales voies de synthèse : favoriser la croissance suivant une direction ou utiliser un template.

Dans ce qui suit, nous allons étudier ces deux possibilités. Pour les particules de cobalt-nickel, nous avons cherché à obtenir des fils en favorisant la croissance de la phase hexagonale de structure anisotrope. Tandis que pour les fils d’argent métalliques, nous avons recherché des templates organiques pour avoir une organisation induite lors de la synthèse.

Références bibliographiques du chapitre 1

1. R. Kelsall, I. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale : Science and technology*, J. Wiley &Sons, 2005.
2. C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod.
3. R. C. O'Handley, *Modern magnetic materials : Principles and application*, Wiley and Sons, USA, 2000.
4. E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme : I- fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1999.
5. U. Kreibig, and M. Vollmer, *Optical properies of metal clusters*, Springer.
6. J.K. Kottmann, O. J. F. Martin, D.R. Smith, S. Schultz, Phys. Rev. B **64** (2001), 235402.
7. W. Y. Yang, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, J. Chem. Phys **103** (1995), 869-875.
8. B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, Chem. Mater **15** (2003), 1957-1962.
9. I. Lisiecki, M.P. Pileni, J. Am. Chem. Soc. **115** (1993), 3887.
10. Y.Y.Yu, S.S. Chang, C.L. Lee, C.R.C. Wang, J. Phys. Chem. B **101** (1997), 1588.
11. R. Jin, Y. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, Science **294** (2001), 1901.
12. J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schult, S. Schult, J. Chem. Phys **116** (2002), 6755.
13. M.P. Pileni, J. Phys. Chem. B **105** (2001), 3358-3371.
14. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, Science **303** (2004), 821.
15. V. Puntes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. **124** (2002), 12874.
16. N.R. Jana, L.A. Gearheart, S.O. Obare, C.J. Johnson, K.J. Edler, S. Mann, C.J. Murphy, J. Mater. Chem. **12** (2002), 2909-2912.
17. S.Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Science **287** (2000), 1989-1992.
18. M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, *Les nanosciences : Nanotechnologies et nanophysique*, 2004.
19. A. Débarre, R. Jaffiol, C. Julien, D. Nutarelli, P. Tchénio, J. Phys. IV France **119** (2004), 27-34.
20. Y. Sun, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004), 3892-3901.
21. Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, Y. Xia, Nanoletters **2** (2002), 427-430.

22. E.C.Walter, F. Favier, R.M. Penner, Anal. Chem **74** (2002), 1546-1553.
23. C.Z. Li, H.X. He, A. Bogozi, J.S. Bunch, N.J. Tao, Appl. Phys. Letters **76** (2000), 1333.
24. A. Hultgren, M. Tanase, E.J. Felton, K. Bhadriraju, A.K. Salem, C.S. Chen, D.H. Reich, Biotechnol **21** (2005), 509-515.
25. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mat. **15** (2003), 353.
26. J.R. Ahn, Y.J. Kim, H.S. Lee, C.C. Hwang, B.S. Kim, H.W. Yeom, Phys. Rev. B **66** (2002), 153403.
27. P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke, K. Kern, Phys. Rev. B **61** (2000), 2254.
28. V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoeur, Surface Science **447** (2000), L152.
29. X.Y. Zhang, L.D. Zhang, Y. Lei, L.X. Zhao, Y.Q. Mao, J. Mater. Chem. **11** (2001), 1732-1734.
30. J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, Chem. Mater **15** (2003), 776-779.
31. G.Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, U. Gösele, J. Appl. Phys. **91** (2002), 3243.
32. M. Tian, N. Kumar, S. Xu, J. Wang, J.S. Kurtz, M.H.W. Chan, Phys. Rev. Letters **95** (2005), 076802.
33. P.M. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid, L.J. de Jongh, J. Magn. Magn. Mater. **224** (2001), 180-196.
34. H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D. J. Sellmyer, Phys. Rev. B **65** (2002), 134426.
35. W. Chen, Z. Li, G.B. Ji, S.L. Tang, M. Lu, Y.W. Du, SOLID State Comm **133** (2005), 235.
36. J.H. Gao, Q.F. Zhan, W. He, D.L. Sun, Z.H. Cheng, Appl. Phys. Letters **86** (2005), 232506.
37. Q. Zhan, Z. Chen, D. Xue, F. Li, Phys. Rev. B **66** (2002), 134436.
38. A. Saedi, M. Ghorbani, Mat. Chem. and Phys. **91** (2005), 417-423.
39. J-Y. Piquemal, G. Viau, P. Beaunier, F. Bozon-Verduraz, F. Fiévet, Mater. Res. Bull. **38** (2003), 389-394.
40. L.M. Worboys, P.P. Edwards, P.A. Anderson, Chem. Commun (2002), 2894-2895.
41. Y-J. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky, Chem. Mater **12** (2000), 2068-2069.

42. J. Sloan, D.M. Wright, H-G. Woo, S. Bailey, G. Brown, A.P.E. York, K.S. Coleman, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, Chem. Commun (1999), 699-700.
43. A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath, C.N.R. Rao, Chem. Mater **12** (2000), 202-205.
44. M. Knez, A.M. Bittner, F. Boes, C. Wege, H. Jeske, E. Maiss, K. Kern, Nanoletters **3** (2003), 1079-1082.
45. E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, Nature **391** (1998), 775-778.
46. G. Wei, H. Zhou, Z. Liu, Y. Song, L. Wang, L. Sun, Z. Li, J. Phys. Chem. B **109** (2005), 8738-8743.
47. S.S. Chang, C.W. Shih, C.D. Chen, W.C. Lai, C.R.C. Wang, Langmuir **15** (1999), 701.
48. F. Kim, J.H. Song, P. Yang, J. Am. Chem. Soc. **124** (2002), 14316-14317.
49. N.R. Jana, L.A. Gearheart, C.J. Murphy, J. Phys. Chem. B **105** (2001), 4065-4067.
50. B.D. Busbee, S.O. Obare, C.J. Murphy, Adv. Mat. **15** (2003), 414.
51. J. Gao, C.M. Bender, C.J. Murphy, Langmuir **19** (2003), 9065-9070.
52. C.J. Jonhson, E. Dujardin, S.A. Davis C.J. Murphy, S. Mann, Mat. Chem. **12** (2002), 1765.
53. P.L. Gai, M.A. Harmer, Nanoletters **2** (2002), 771.
54. J. Pérez-Juste, L.M. Liz-Marzan, S. Carnie, D.Y.C. Chan, P. Mulvaney, Adv. Funct. Mat. **14** (2004), 571.
55. M. P. Piléni, Langmuir **17** (2001), 7476-7486.
56. T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Science **272** (1996), 1924.
57. D. Yu, V.W.W. Yam, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004), 13200.
58. R. Jin, S. Egusa, N.F. Scherer, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004), 9900-9901.
59. S. Chen, D.L. Carroll, Nanoletters **2** (2002), 1003-1007.
60. G. S. Métraux, C.A. Mirkin, Adv. Mat. **17** (2005), 412-414.
61. K.K. Caswell, C.M. Bender, C.J. Murphy, Nanoletters **3** (2003), 667-669.
62. J-J. Zhu, Q-F. Qiu, H. Wang, J-R. Zhang, J-M. Zhu, Z-Q. Chen, Inorg. Chem. Comm. **5** (2002), 242-244.
63. Y. Tan, Y. Li, D. Zhu, Journal of Colloid and Interface Science **258** (2003), 244-251.
64. N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, Nanoletters **1** (2001), no. 10, 565.

65. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M-J. Casanove, P. Renaud and P. Zurcher, Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002), no. 22, 4286-4289.
66. S-J. Park, S. Kim, S. Lee, Z.G. Khim, K. Char, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. **122** (2000), 8581-8582.
67. J.S. Bradley, B.T.W. Busser, M. Maase, M.T. Reetz, J. Am. Chem. Soc. **122** (2000), 4631-4636.
68. C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, J. Sol. State. Chem. **100** (1992), 272.
69. Y. Sun, Y. Yin, B.T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, Chem. Mater **14** (2002), 4736-4745.
70. Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, Nanoletters **2** (2002), 165-168.
71. B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia, Chem. Eur. J. **11** (2005), 454-463.
72. Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, Y. Yin, Z-Y Li, Nanoletters **5** (2005), 1237-1242.
73. J. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004), 10854-10855.
74. T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, Nanoletters **4** (2004), 2367-2371.
75. G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, Chem. Mater **15** (2003), 486.
76. N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, J. Mater. Chem. **13** (2003), 312-318.

Chapitre II :

PARTICULES ANISOTROPES DE COBALT-NICKEL

Chapitre II
PARTICULES ANISOTROPES DE COBALT-NICKEL

II.1. Introduction 36

II.2. Synthèse de nanoparticules de cobalt-nickel par le procédé polyol 37

II.2.1. Présentation du procédé polyol 37

II.2.2. Etudes antérieures sur les particules magnétiques de cobalt-nickel 41

II.2.2.1. Contrôle de la taille 41

II.2.2.2. Contrôle de la structure 43

II.3. Schéma de l'étude 45

II.3.1. Paramètres étudiés 45

II.3.2. Protocole expérimental 46

II.4. Morphologie des particules de cobalt-nickel synthétisées en milieu polyol basique ... 49

II.4.1. Influence de la composition 49

II.4.1.1. Cobalt pur 49

II.4.1.2. Variation de la composition 51

II.4.2. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 55

II.4.2.1. Caractérisation de la morphologie des fils de $Co_{80}Ni_{20}$ 56

II.4.2.2. Influence de la concentration d'hydroxyde de sodium 59

II.4.3. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ 63

II.4.3.1. Influence de la concentration d'hydroxyde de sodium 63

a) Fils 63

b) Particules de forme hybride 65

c) Plaquettes 68

II.4.3.2. Bilan de l'évolution de la morphologie 70

II.4.4. Cas des particules de composition $Co_{30}Ni_{70}$ 72

II.5. Influence des autres paramètres expérimentaux de la réduction 73

II.5.1. Influence de la nucléation hétérogène 73

a) Taux de nucléation 73

b) Nature des germes 74
II.5.2. Influence de la concentration des sels métalliques 75
II.5.3. Influence du taux d'hydrolyse 77
II.5.4. Influence de la température 78
II.5.5. Nature du polyol 79

II.6. Conclusion 81

Références bibliographiques du chapitre II 83

CHAPITRE II
PARTICULES ANISOTROPES MAGNETIQUES DE COBALT-NICKEL

II.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu l'intérêt de développer de nouvelles méthodes de synthèse de particules métalliques anisotropes. Nous avons choisi de porter notre étude sur les particules métalliques de cobalt et de nickel ainsi que sur leurs alliages. Ces deux éléments ont un comportement ferromagnétique à température ambiante[1]. Il serait intéressant d'étudier dans le domaine nanométrique l'influence de la morphologie des particules de cobalt-nickel sur leurs propriétés magnétiques.

Les méthodes physiques ou électrochimiques pour former des fils ou des bâtonnets nécessitent l'utilisation de « template » tels que les surfaces vicinales, des alumines ou des membranes polycarbonate poreuses [2, 3, 4]. Outre ces procédés, il existe très peu de méthodes de synthèses chimiques de particules magnétiques anisotropes. En effet la réduction en solution génère le plus souvent des particules sphériques. A notre connaissance, il existe peu de synthèses chimiques qui ont permis d'obtenir des morphologies anisotropes pour des particules nanométriques de cobalt métallique. On peut citer les plaquettes de l'équipe d'Alivisatos [5], les fils et les bâtonnets de l'équipe de Chaudret[6], et les oursins de cobalt de notre équipe[7] .

Le cobalt se présente le plus souvent dans la phase hexagonale (hc) ou la phase cubique faces centrées (cfc) ou un mélange des deux phases. Les équipes de G. Bawendi [8] et P. Alivisatos [9] avec des méthodes de préparation en phase liquide organique à haute température, ont pu obtenir des particules cristallisant dans une nouvelle phase du cobalt, la phase ε-Co. Les études structurales indiquent que les particules anisotropes citées ci-dessus, cristallisent toutes dans la phase hexagonale indiquant que le moteur de la croissance anisotrope est certainement l'anisotropie de structure. Les études d'Alivisatos sur les plaquettes de cobalt appuient cette idée. Elles montrent que lorsqu' il y a une modification de phases dans les particules, c'est-à-dire en passant de la phase hexagonale à la phase ε-Co, on observe un changement de morphologie, on passe de plaquettes à des sphères.

Cependant l'anisotropie de structure n'est pas le seul paramètre à prendre en considération, puisque des nanobâtonnets [10] et des nanotriangles de nickel [11] qui cristallisent

dans la phase cfc ont pu être synthétisés par décomposition de complexes organométalliques en présence de surfactants.

Notre démarche a pour objectif d'améliorer l'anisotropie de forme des particules obtenues par N. Chakroune [7] en milieu polyol afin d'obtenir un contrôle de la morphologie des particules magnétiques de cobalt-nickel en favorisant l'anisotropie de structure sans ajout d'agents tensioactifs. Dans un premier temps, nous présenterons d'abord la méthode de synthèse utilisée - le procédé polyol - et nous récapitulerons les études antérieures menées au laboratoire sur les particules de cobalt-nickel. Puis nous présenterons le schéma d'étude réalisé. Dans une dernière partie, la morphologie des particules issues des synthèses effectuées est décrite.

II.2. Synthèse de nanoparticules de cobalt-nickel par le procédé polyol

II.2.1. Présentation du procédé polyol

Le procédé polyol est une méthode de préparation de poudres métalliques par chimie douce. Il a été développé par F. Fiévet et coll[12]. Ce procédé consiste à mettre en suspension, dans un polyol liquide (le plus souvent un α-diol) un précurseur du métal considéré (hydroxyde, acétate, oxyde …) et à chauffer jusqu'à une température pouvant atteindre la température d'ébullition du polyol. L'intérêt des α-diol/polyols est leur caractère à la fois polaire et réducteur et leur point d'ébullition élevé, qui leur permet de solubiliser un grand nombre de sels métalliques et de les réduire à une température ajustable dans un intervalle assez grand.

De nombreux métaux peuvent être ainsi obtenus sous forme finement divisée à partir d'un précurseur convenablement choisi, par réduction et précipitation en milieu polyol liquide. Divers métaux ont été étudiés par de nombreux chercheurs, tel que des métaux nobles comme l'argent[13], le palladium, le platine[14] ou moins nobles comme le cuivre[15], ou encore le nickel ou le cobalt[16]. La synthèse de particules bimétalliques Co-Ni et Fe-Co-Ni a aussi été étudiée par réduction de mélanges de sels[17, 18].

La réduction des espèces métalliques s'effectue en solution. Dans le cas des métaux de transition, le mécanisme fait intervenir une phase solide non réduite qui apparaît dans le milieu réactionnel à haute température. A condition de bien comprendre et maîtriser les mécanismes de nucléation et de croissance des particules en solution, il est possible d'obtenir

des particules métalliques monodisperses, c'est à dire qui présentent une très faible distribution de taille sur un domaine qui peut aller de quelques nanomètres à quelques microns.

L'intérêt de ce procédé réside dans le rôle multiple du polyol liquide. Il est à la fois le solvant des ions métalliques, le réducteur, le milieu de croissance des particules solides et dans certains cas un agent complexant des cations métalliques.

Le solvant

Les polyols sont des solvants polaires. Le moment dipolaire de l'éthane diol en phase gazeuse est de 2,28 D, est supérieur à celui de l'eau (1,85D) et de l'éthanol (1,65 D).
En phase liquide, la constante diélectrique ε de l'éthane diol est de 38, elle est supérieure à celle de l'éthanol qui vaut 24, mais évidemment nettement inférieure à celle de l'eau 78,5. Les polyols sont donc susceptibles de dissoudre au moins partiellement de nombreux composés métalliques utilisés comme précurseurs.

Les polyols sont aussi des solvants protiques. Les protons des fonctions alcools dans les α-diols sont des acides très faibles mais moins faibles que les monoalcools car leur forme basique est stabilisée par l'effet inductif attracteur des deux fonctions alcool en α. Le couple CH_2OH-CH_2-OH/CH_2OH-CH_2O^- a un pKa de 14 alors qu'il est de 16 pour le couple éthanol/éthanolate[19].

Comme le montrent les valeurs relevées dans le tableau II-1, les polyols présentent des températures d'ébullition élevées permettant de réaliser des réactions dans un large domaine de température à la pression atmosphérique.

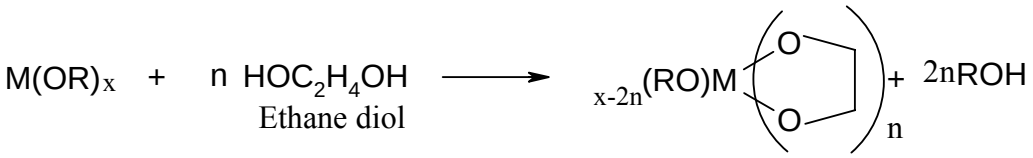
Molécule	Abréviation	BP(°C)	d	η(cp)	μ(D)	ε (pF/m)
Eau	H_2O	100	1		1,85	78,5
Ethanol	C_5H_5OH	78,3	0,79		1,66	24,35
1,2-éthane diol	EG	198	1,11	19,9	2,28	38
diéthylèneglycol	DEG	245	1,12	35,7	2,31	32
1,2-propane diol	PEG	189	1,04		1,65	20

Tableau II-1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des α-diols avec :
BP : la température à ébullition ; d : la densité ; η : viscosité (centipoise ; μ : moment dipolaire (Debye) ;
ε : constante diélectrique (pF/m)

L'agent complexant

D'une manière générale, les alcools sont des ligands labiles. Toutefois, l'effet chélate résultant de la position en α de deux fonctions alcools permet la formation de complexes avec les polyols. Ces composés sont généralement solubles mais il est possible dans certains cas d'obtenir des composés cristallisés dans lesquels deux molécules de diols sont coordonnées au centre métallique pour former des complexes de formules $M(EG)_2X_2$, avec M = Mn, Ni, Co, Cu, et X un ion halogénure, Cl ou Br[20].

En milieu basique il peut se former des alcoxydes. C'est le cas si on fait réagir dans un milieu polyol des alcoxydes M(OR)n, où OR est un alcool simple. A température ambiante il se produit un échange des groupements OR pour donner des glycolates ou des alcoxy-glycolates selon le schéma suivant [21]:



Substitution de groupes alcoolates simples par groupe un glycolate chélatant

En partant d'hydroxydes de cobalt ou de nickel il a déjà été observé à haute température au cours de la synthèse des poudres métalliques de cobalt ou de nickel dans l'éthane diol, la précipitation d'un hydroxy-éthylène-glycolate de cobalt et de nickel comme phase solide intermédiaire[22]. La structure de cette phase est dérivée de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ avec un désordre turbostratique. A l'ébullition du polyol, K. Tekaïa a synthétisé le composé $Ni(C_2H_4O_2)$ où l'éthanediol est deux fois déprotoné et chélate les ions Ni^{2+}. Il s'agit d'un composé lamellaire dont la structure dérive aussi de la brucite [23, 24]. N. Chakroune a isolé et caractérisé le composé équivalent avec le cobalt $Co(C_2H_4O_2)$ qui a une structure très proche [25]. L'alcoxyde de cobalt avec le 1,2-propanediol $Co(C_3H_6O_2)$ a aussi été isolé par N. Chakroune mais sa structure n'a pu être déterminée à cause de son caractère hygroscopique[26]. D'autres alcoxydes de cobalt et de manganèse ont aussi été synthétisés par D. Larcher à partir des acétates métalliques en milieu polyol basique[27].

Le réducteur

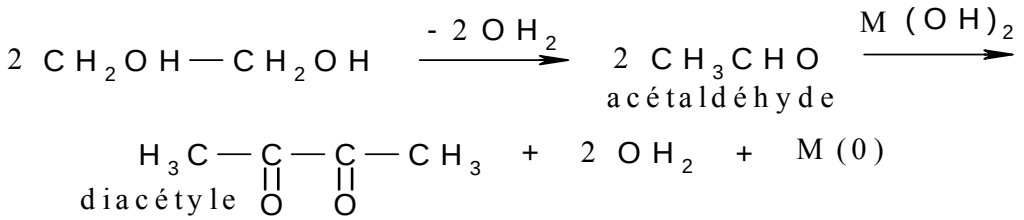
Le pouvoir réducteur des polyols est la propriété utilisée pour l'élaboration des métaux. Dans le cas des métaux nobles il ne fait aucun doute que la réduction procède via la solution car en général le précurseur est dissous puis réduit. Dans le cas des métaux de transition comme on l'a déjà signalé il se produit à haute température la précipitation d'une

phase solide non réduite qui peut être un alcoxyde. Dans ce cas c'est l'absence de filiation morphologique entre la phase solide précurseur et les particules métalliques qui a fait conclure à un mécanisme de réduction *via* la solution[28].

Notons que les produits d'oxydation du polyol différent selon le pouvoir oxydant des cations mis en jeu. Deux mécanismes d'oxydation du polyol ont été observés :

- Une oxydation ménagée intervient principalement lorsque le sel métallique est facilement réductible (Au^{3+}, Pd^{2+}, Ag^{+} …) et elle a lieu à température relativement basse[13, 14]. C'est l'oxydation classique d'une fonction alcool primaire en aldéhyde puis en acide carboxylique.

- Une oxydation duplicative qui est une oxydation plus poussée, se produit pour les sels de nickel et de cobalt qui sont beaucoup moins faciles à réduire et pour lesquels, le milieu réactionnel est porté à des températures plus élevées, ce qui favorise la déshydratation du polyol. Il a été en effet montré par analyse des produits organiques de la réaction, que le mécanisme principal de réduction des sels de cobalt et de nickel par l'éthane diol résulte du couplage de l'acétaldéhyde en diacétyle[29] selon la réaction suivante :



Equation bilan de l'oxydation duplicative de l'acétaldéhyde en diacétyle (d'après B. Blin et coll.)

Dans ce mécanisme, l'éthane diol subit d'abord une déshydratation interne conduisant à la formation d'acétaldéhyde. Ce dernier s'oxyde ensuite de manière duplicative en présence de l'espèce métallique entraînant la formation du métal et du diacétyle. On note qu'un milieu basique favorise la déshydratation des polyols. Expérimentalement, la réduction dans les polyols du cobalt et du nickel est favorisée par l'addition de base comme l'hydroxyde de sodium.

II.2.2. Etudes antérieures sur les particules magnétiques de cobalt-nickel

II.2.2.1. Contrôle de la taille

Les travaux effectués au laboratoire ont permis d'obtenir des particules magnétiques métalliques de cobalt-nickel monodisperses, dans le domaine nanométrique ou submicronique, par réduction en milieu polyol. Les acétates de cobalt et de nickel ont été sélectionés pour leur forte solubilité en milieu polyol. L'homogénéité des tailles des particules a été rendue possible grâce à une séparation des étapes de nucléation et croissance. Le contrôle de la taille a été effectué par nucléation hétérogène.

Les études de G. Viau [30] ont montré qu'il était possible de contrôler la concentration des espèces en solution en favorisant la précipitation d'une phase intermédiaire solide à une température inférieure à celle de la réduction. L'addition d'une quantité d'hydroxyde de sodium supérieure à la stoechiométrie de l'hydroxyde de cobalt-nickel permet de précipiter toutes les espèces métalliques dans la phase intermédiaire avant que la réduction ne se déclenche. Le mécanisme de formation des particules métalliques est schématisé par les équations suivantes :

$$(Co^{II},Ni^{II})_{\text{phase solide}} \underset{OH^-}{\rightleftharpoons} Co^{II}_{\text{solution}} + Ni^{II}_{\text{solution}} \xrightarrow{\text{réduction}} Co^0 + Ni^0 \xrightarrow[\text{croissance}]{\text{nucléation}} (Co^0{}_n, Ni^0{}_n)$$

La présence de la phase solide intermédiaire permet de contrôler la cinétique de croissance des particules. En effet cette dernière a un rôle de phase réservoir lors de la réduction grâce à l'équilibre de dissolution [17].

Les travaux de P. Toneguzzo [31] ont permis de contrôler la taille des particules de cobalt-nickel. Un excès d'hydroxyde de sodium est introduit dans le milieu afin de se placer en milieu fortement basique pour précipiter toute la phase intermédiaire et pouvoir ainsi séparer les étapes de nucléation et de croissance. Le contrôle de la taille des particules est réalisé par nucléation hétérogène. Pour cela on ajoute dans la solution une faible quantité de sels de métaux nobles. Ceux-ci se réduisent à une plus basse température que celle de la nucléation homogène et forment des germes qui serviront de sites de croissance. La nature de l'agent nucléant et le taux de nucléation, c'est-à-dire le rapport molaire : (métal noble/ CoNi), ont permis de contrôler la taille des particules de cobalt-nickel sur un large domaine. Par

exemple avec le platine comme agent nucléant, la taille moyenne des particules $Co_{80}Ni_{20}$ varie de 200 à 5 nm pour des taux de nucléation allant de 5.10^{-6} à $2,5.10^{-2}$ (figure II-1). Le nombre de germes dans le milieu détermine la taille des particules de cobalt-nickel formées. Dans le cas du platine, le nombre de germes est directement proportionnel à la quantité introduite. Dans ce cas, la taille des germes est indépendante de la quantité de métal noble. Tous les métaux nobles n'ont pas le même comportement. Dans le cas de $AgNO_3$, les germes d'argent formés s'agglomèrent et ne permettent pas d'atteindre le domaine nanométrique malgré l'augmentation des quantités ajoutées pour augmenter le taux de nucléation.

La particularité du platine par rapport à l'argent est qu'il est possible de stabiliser en milieu polyol des particules très fines de ce métal, de quelques nanomètres de diamètre, sans ajout d'agent stabilisant tel que le poly vinyl pyrolidonne (PVP). Ce qui n'est pas le cas avec l'argent. Le ruthénium présente un comportement proche de celui du platine.

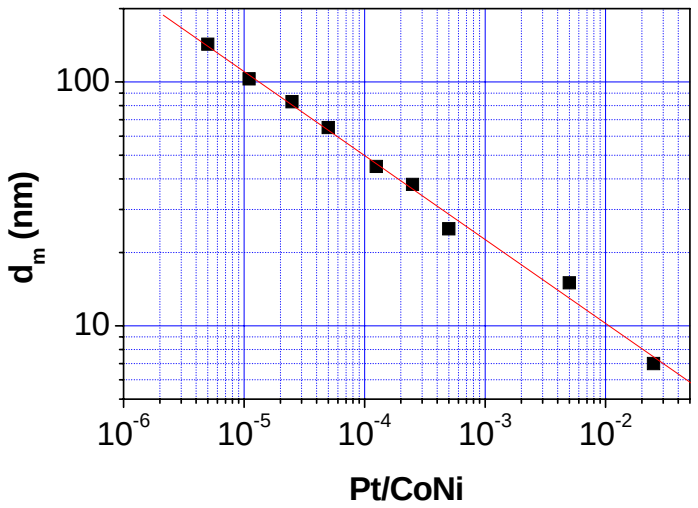


Figure II-1 : Variation du diamètre moyen de particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ avec le rapport molaire Pt/CoNi **[31]**

Les particules cobalt-nickel de compositions riches en cobalt préparées en milieu polyol cristallisent le plus souvent dans un mélange des phases cubique (cfc) et hexagonale (hc). Parallèlement à la réduction de la taille des particules dans le domaine nanométrique, les analyses structurales des poudres ont révélé une augmentation relative de la phase hc par rapport à la phase cfc lorsque le taux de nucléation avec le platine augmente[32] (figure II-2).

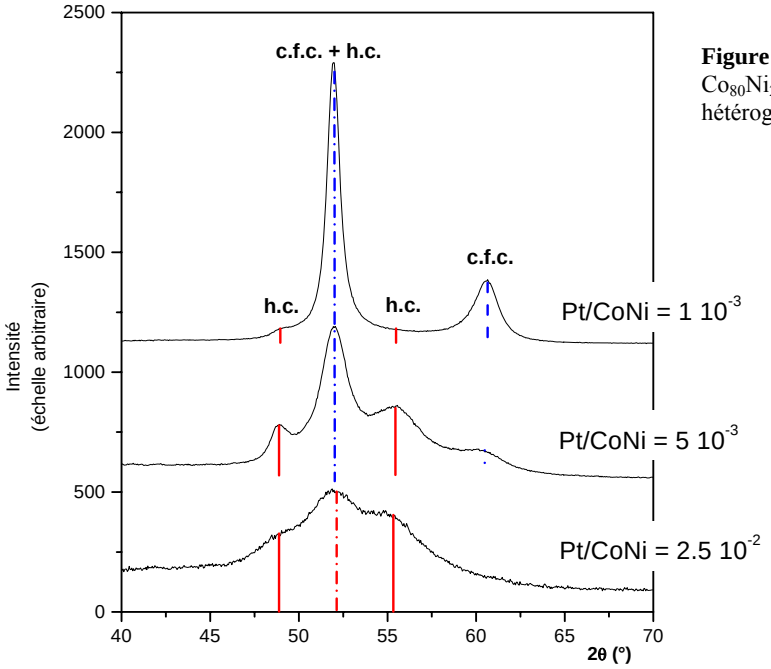


Figure II-2 : Digramme de diffraction X de particule de $Co_{80}Ni_{20}$ préparées en milieu propanediol par nucléation hétérogène avec des quantités croissantes de K_2PtCl_4**[31]**

II.2.2.2. Contrôle de la structure

A la suite de ces premiers travaux, les études récentes de N. Chakroune [26, 7] ont permis de déterminer les conditions de préparation pour obtenir des particules de cobalt et $Co_{80}Ni_{20}$ cristallisant dans la phase hexagonale peu fautée. La synthèse a été réalisée en deux étapes avec d'abord la préparation de la phase intermédiaire dans un milieu basique, acétate ou hydroxyde, puis la réduction en présence de germes de ruthénium avec un taux de nucléation de 2,5 %. Ce taux de nucléation élevé est nécessaire pour obtenir majoritairement la phase hc mais la nature de l'agent nucléant, platine ou ruthénium n'est pas déterminante.

- Pour le cobalt, il s'est avéré qu'un milieu de faible basicité, quelle que soit la nature de la base, favorisait la formation de la phase hexagonale peu fautée.
- Pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$, la maîtrise de la structure est rendue plus difficile avec l'apparition de la phase ε-Co.
- Le paramètre important mis en évidence est la température. En la limitant à 170°C, il a été possible d'obtenir de manière reproductible la phase hexagonale pure et peu fautée.

Pour les particules cristallisant majoritairement dans la phase hexagonale avec une structure peu fautée la microscopie électronique a permis de mettre en évidence des morphologies originales anisotropes :

- des oursins de cobalt (figure II-3) ;
- des diabolos de composition $Co_{80}Ni_{20}$ (figure II-4).

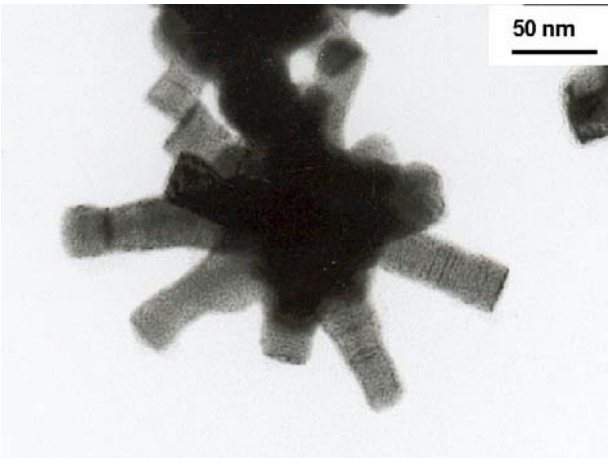


Figure II-3 : Particule de cobalt cristallisant dans la phase hexagonale pure selon la référence **[7]**.

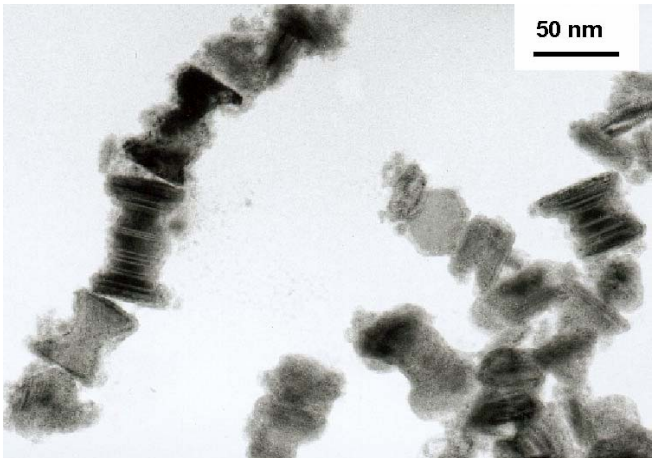


Figure II-4 : Particules de $Co_{80}Ni_{20}$ cristallisant majoritairement dans la phase hexagonale selon la référence **[7]**

L'étude structurale par microscopie électronique en transmission haute résolution a montré que l'axe de révolution des aiguilles des oursins et des diabolos est confondu avec l'axe c de la phase hexagonale.

Ces études basées essentiellement sur le contrôle structural ont donc montré la possibilité d'obtenir des particules anisotropes de cobalt et de $Co_{80}Ni_{20}$ en milieu polyol en contrôlant des paramètres de synthèse assez simples comme la concentration d'hydroxyde de sodium, la température, le taux de nucléation. A la lumière de ces résultats, mon travail a visé à étudier les paramètres de la réduction en milieu polyol sur la morphologie des particules de cobalt-nickel afin d'optimiser l'anisotropie de forme.

II.3. Schéma de l'étude

II.3.1. Paramètres étudiés

La synthèse des particules de cobalt-nickel est effectuée par le procédé polyol. Les précédentes synthèses ont montré que le 1,2 propanediol (PEG) est un polyol favorable pour la formation des nanoparticules de cobalt-nickel.

Les précurseurs métalliques choisis sont l'acétate de cobalt et l'acétate de nickel trétrahydrates, en raison de leur bonne solubilité dans le 1,2 propanediol mais aussi pour la nature de la phase intermédiaire formée.

Le chlorure de ruthénium a été choisi comme agent nucléant pour la nucléation hétérogène.

La basicité du milieu est contrôlée en ajoutant de l'hydroxyde de sodium. On définit le paramètre **b** comme le rapport molaire : $b = \frac{[NaOH]}{[Co^{2+} + Ni^{2+}]}$.

Contrairement aux expériences effectuées par N. Chakroune, la synthèse des particules est réalisée en une seule étape. L'étape de formation de la phase intermédiaire en fonction de la basicité du milieu et l'étape de nucléation ne sont pas séparées.

De même que dans les expériences de mes prédécesseurs, le volume total de polyol pour une expérience est de 200 mL. Dans une synthèse classique, la concentration des précurseurs métalliques est fixée à 0.08 M. Celle de l'hydroxyde de sodium varie de 0 à 0,2 M. Le taux de nucléation ([Ru]/[CoNi]) est de 2.5 10^{-2}. Le taux d'hydrolyse, nombre de molécules d'eau par cation métallique, est fixé par la nature tétrahydratée des précurseurs, soit H égale à 4.

Dans la première partie de notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la composition cobalt-nickel et de la bacisité sur la morphologie des particules.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la concentration d'hydroxyde de sodium sur la morphologie des particules de cobalt. Puis nous nous sommes intéressés de façon systématique à l'influence de la composition cobalt-nickel sur la morphologie des particules à une basicité fixée.

L'étude a été ensuite centrée sur l'influence de la basicité de façon plus minutieuse pour trois compositions : $Co_{80}Ni_{20}$, $Co_{50}Ni_{50}$ et $Co_{30}Ni_{70}$.

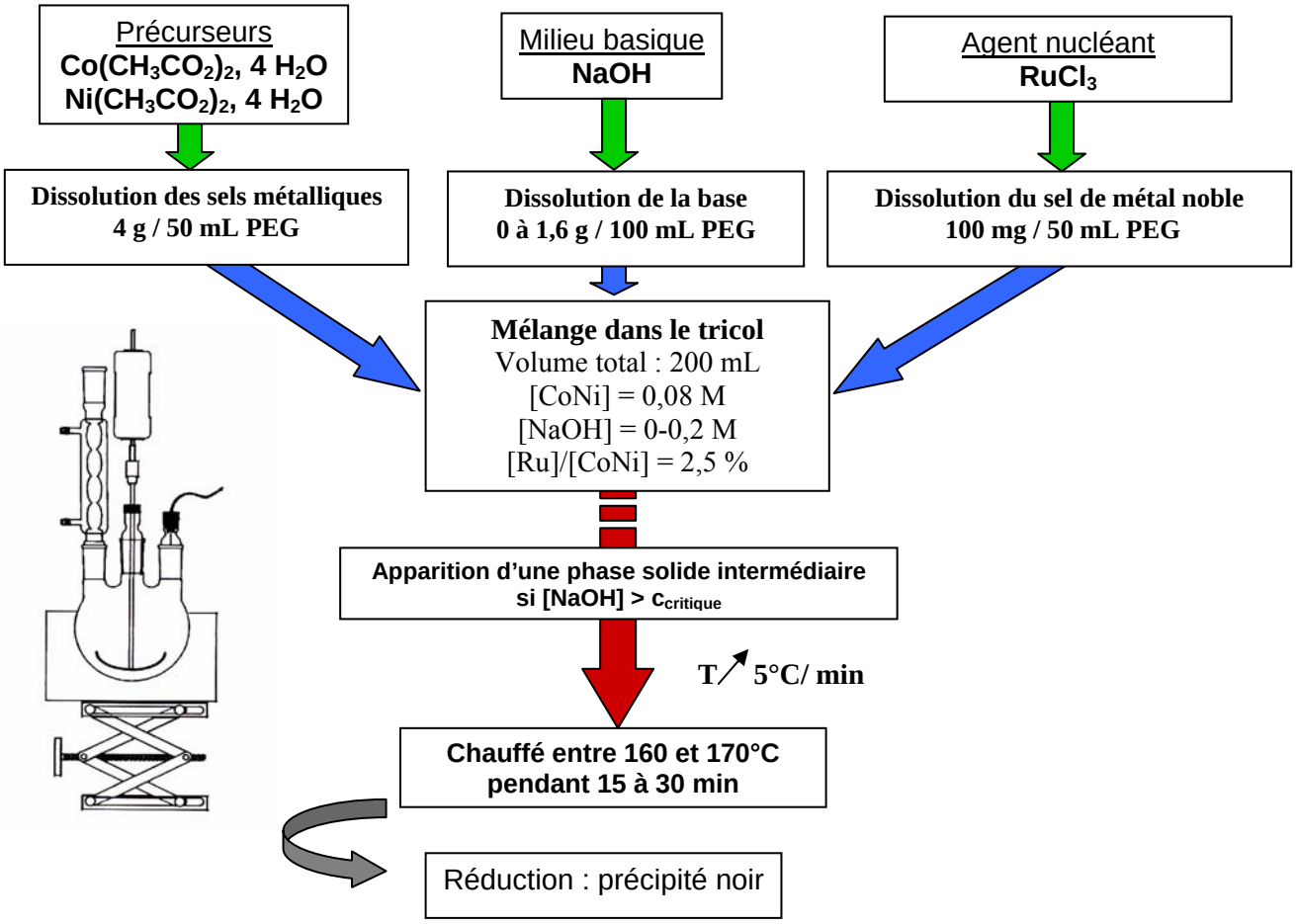
Dans un troisième partie, nous avons ensuite étudié l'influence d'autres paramètres tels que :

- la concentration des espèces métalliques en solution ;
- le taux d'hydrolyse **H ;**
- le taux de nucléation et la nature de l'agent nucléant ;
- la température de réduction ;
- la nature du polyol.

II.3.2. Protocole expérimental

Le protocole utilisé est présenté figure II-5. Les sels métalliques (l'acétate de cobalt et de nickel tétrahydrate), le sel de ruthénium et l'hydroxyde de sodium sont dissous séparément dans le propanediol. On mélange ensuite les solutions à froid dans un tricol monté d'un réfrigérant sous agitation mécanique. Le mélange est chauffé jusqu'à une température comprise entre 168 et 172°C avec une montée en température de 5°C.min^{-1}. La réduction se produit rapidement une fois le palier de température atteint. Le mélange est laissé à cette température pendant environ 30 min. La solution est ensuite refroidie, puis centrifugée. Le produit solide récupéré est lavé plusieurs fois à l'éthanol et séché à l'étuve à 50°C.

Figure II-5 : Schéma d'une synthèse de référence



Observations générales

Lors de la montée en température, vers 150°C, selon la basicité du milieu, un précipité coloré apparaît, indiquant la formation d'une phase solide non réduite. 10 à 15 minutes après la stabilisation en température, la réduction se produit rapidement, faisant place à un précipité noir avec parfois la formation d'un miroir sur les parois du ballon. En général plus le milieu est basique et moins nous observons la formation de ce miroir.

Ces précipités noirs ont parfois un aspect visqueux et pâteux. La masse récupérée est souvent plus élevée que celle attendue si seul le métal était récupéré avec un rendement de

100%. Cette masse supplémentaire peut être due à la présence de traces de la phase intermédiaire ou à du polyol adsorbé ou encore à une oxydation superficielle des particules.

Le procédé de synthèse est très simple et ne nécessite pour la réduction ni atmosphère particulière, ni vide, ni pression.

Le rendement de la réduction des deux métaux cobalt et nickel est quantitatif. Dans le cas des particules bimétalliques de cobalt-nickel, les analyses chimiques de la poudre montrent que le rapport Co/Ni est le même que dans la solution initiale.

II.4. Morphologie des particules de cobalt-nickel synthétisées en milieu polyol basique

Dans cette partie, nous allons effectuer l'analyse et la comparaison de la morphologie des différentes particules obtenues en faisant varier les deux principaux paramètres qui sont la composition cobalt-nickel et la basicité du milieu.

II.4.1. Influence de la composition

II.4.1.1. Cobalt pur

Dans les conditions de synthèse décrites au paragraphe précédent, la morphologie des particules de cobalt pur dépend beaucoup de la concentration d'hydroxyde de sodium.

La synthèse réalisée à partir d'acétate de cobalt avec une concentration de 0,1 M d'hydroxyde de sodium, produit des particules ayant une forme d'oursin (figure II-6). Ces oursins ont un diamètre extérieur d'environ 300 nm et sont assez homogènes en taille (figure II-6-a). Ils sont constitués d'un cœur d'une centaine de nanomètres de diamètre avec des aiguilles en forme de pics d'une centaine de nanomètres de long et de diamètre moyen de 10 nm. Les images de microscopie électronique à balayage MEB (figure II-6-c et d) indiquent que les particules ne sont pas issues d'agglomération d'aiguilles, et que la croissance des pics s'effectue à partir du cœur de la particule.

Pour une concentration plus faible en hydroxyde de sodium (0,05 M), les particules ont toujours une forme d'oursin mais avec des aiguilles moins allongées et plus épaisses ayant une forme de bâtonnets (figure II-7). Cette morphologie rappelle celle des oursins obtenus précédemment dans les études antérieures réalisées par N. Chakroune [7] en milieu acétate faiblement concentré.

Pour une plus forte concentration en hydroxyde de sodium (0,15 M), des particules ayant la forme de diabolo allongé d'une centaine de nanomètres de long et d'une cinquantaine de nanomètres de large sont observées (figure II-8). Cependant la population majoritaire est constituée de particules isotropes.

Ces exemples montrent que la variation de la concentration d'hydroxyde de sodium permet d'orienter une croissance anisotrope des particules de cobalt. Il se forme notamment des particules ayant une morphologie d'oursin. C'est avec la concentration de 0,1 M en hydroxyde de sodium que les oursins présentent les aiguilles les plus longues.

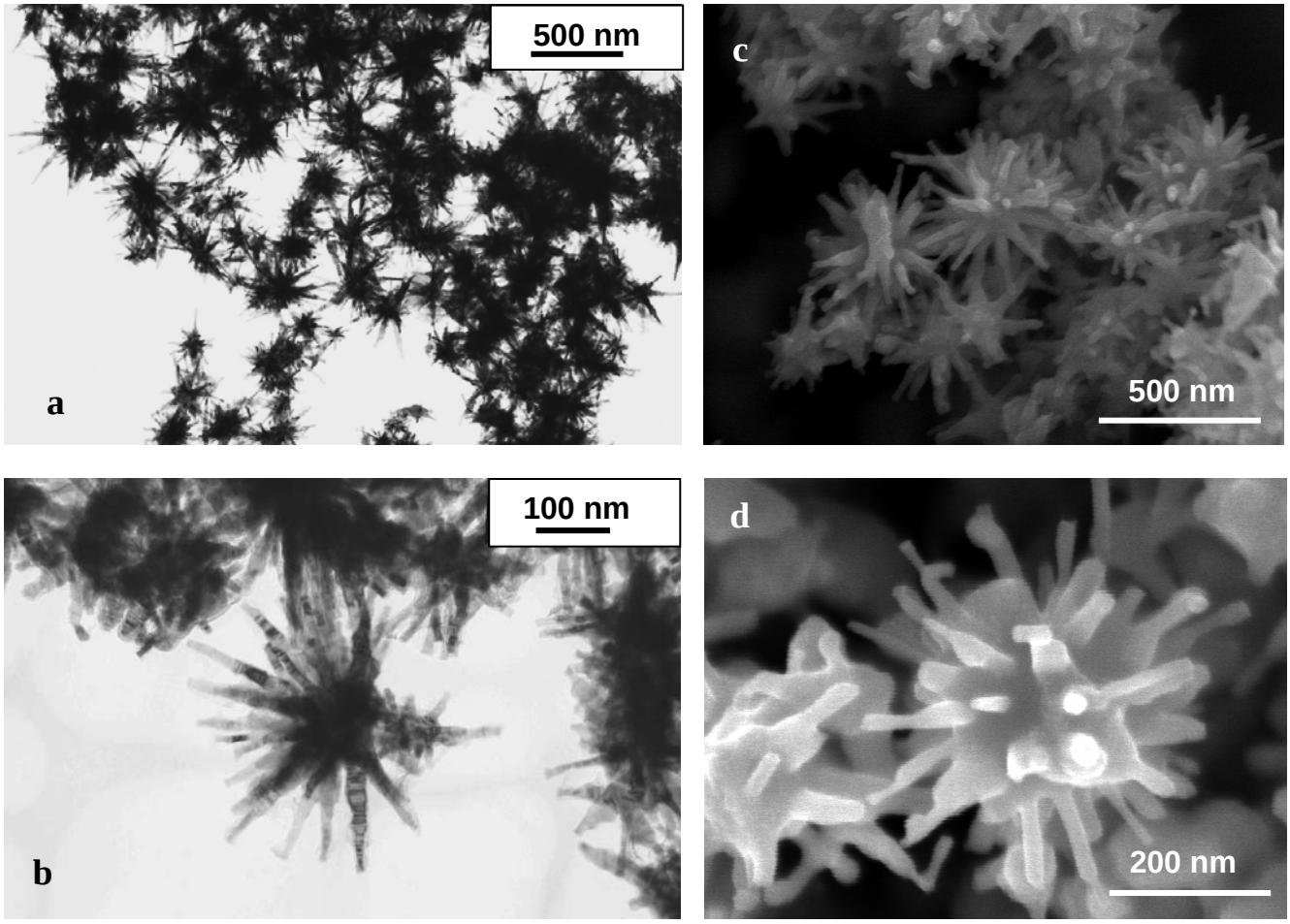


Figure II-6: Images des particules de cobalt en forme d'oursin synthétisées avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium :
a) vue globale en MET, b) vue d'une particule en MET,
c) vue globale en MEBFEG, d) vue d'une particule en MEBFEG

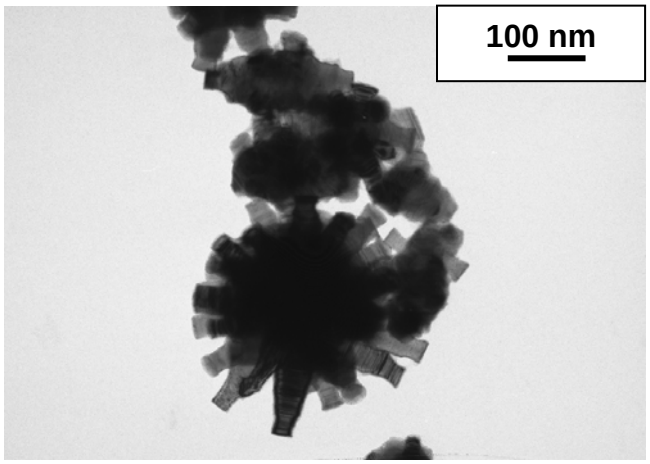


Figure II-7 : particules de cobalt en forme d'oursin synthétisées avec 0,05 M d'hydroxyde de sodium

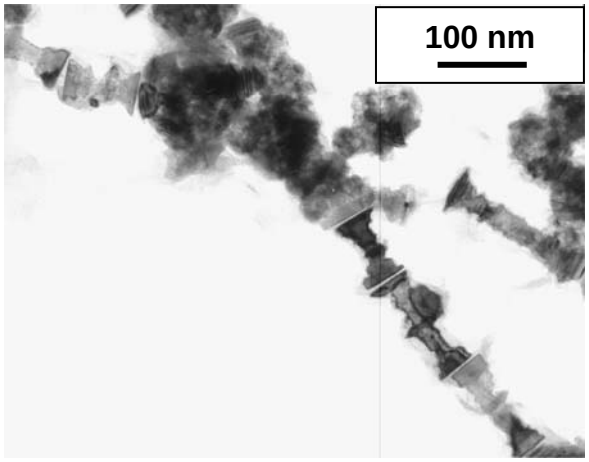


Figure II-8 : particules de cobalt synthétisées avec 0,15 M d'hydroxyde de sodium

II.4.1.2. Variation de la composition

En se fixant à une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,1 M, nous avons ensuite étudié l'influence de composition cobalt-nickel sur la morphologie des particules.

Images MET

Les images caractéristiques des différentes compositions étudiées, de $Co_{90}Ni_{10}$ au nickel pur, les dimensions caractéristiques des particules ainsi qu'un commentaire de chaque image sont présentés figure II-9.

L'analyse des images de microscopie électronique montre des variations importantes de morphologie avec l'addition progressive de nickel dans la composition cobalt-nickel des particules.

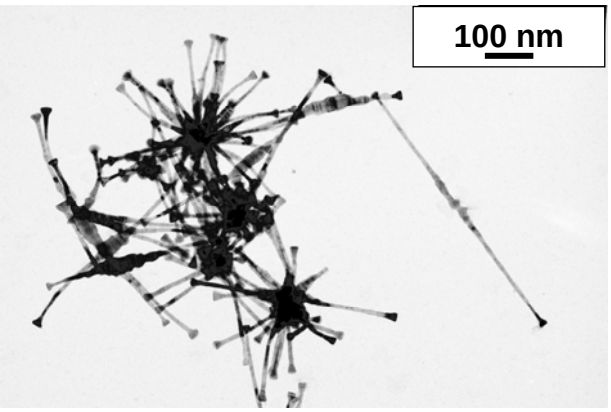
Pour les compositions riches en cobalt, on retrouve comme pour le cobalt pur une morphologie d'oursin. Mais les aiguilles sont plus longues et pour certaines compositions (ex : $Co_{80}Ni_{20}$) ont peut parler de fils métalliques avec des longueurs atteignant 500 nm. Ces fils présentent toujours une extrémité évasée.

Pour le domaine de composition $Co_{50}Ni_{50}$ à $Co_{30}Ni_{70}$, les particules ne présentent plus une morphologie d'oursin. On peut les décrire comme des fils ou des bâtonnets agglomérés avec des diamètres irréguliers. On note aussi une augmentation des diamètres avec un enrichissement de la composition en nickel.

A partir de la composition $Co_{20}Ni_{80}$, la formation de particules anisotropes n'est plus observée.

Et pour le nickel pur, nous observons un changement de mode de croissance avec la formation de plaquettes.

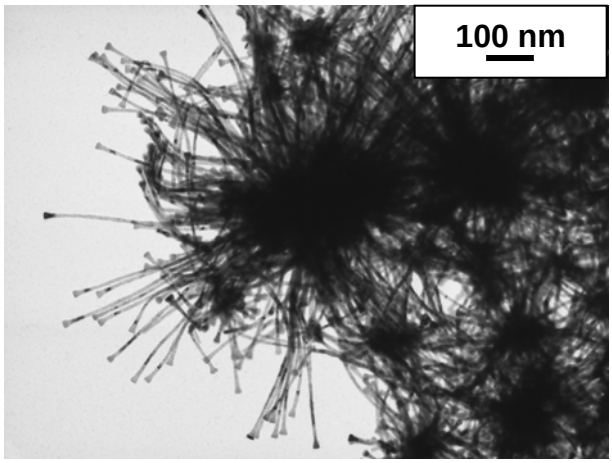
Figure II-9 : Morphologie, analyse et commentaire des particules de différentes compositions cobalt-nickel synthétisées avec [NaOH]=0,1 M.



$Co_{90}Ni_{10}$

Morphologie : oursins
Aiguilles : fils
Longueur : 100 à 200 nm
Diamètre : 9 nm (homogène)

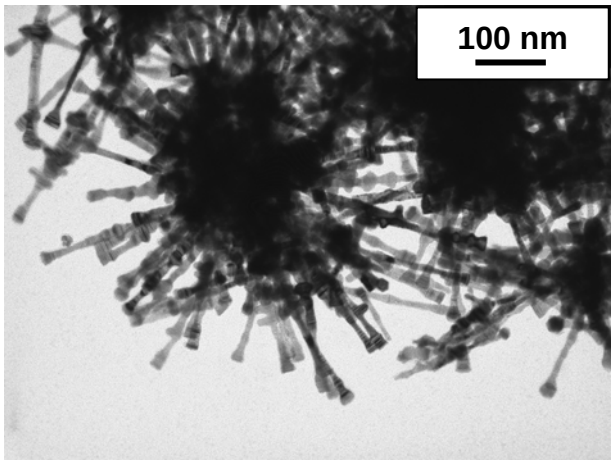
Observation :
Extrémités évasées
Présence de fils isolés en forme d'haltère avec des variations de diamètre au milieu de la tige



$Co_{80}Ni_{20}$

Morphologie : oursins
Aiguilles : fils
Longueur : 200 à 500 nm
Diamètre : 8 nm (homogène)

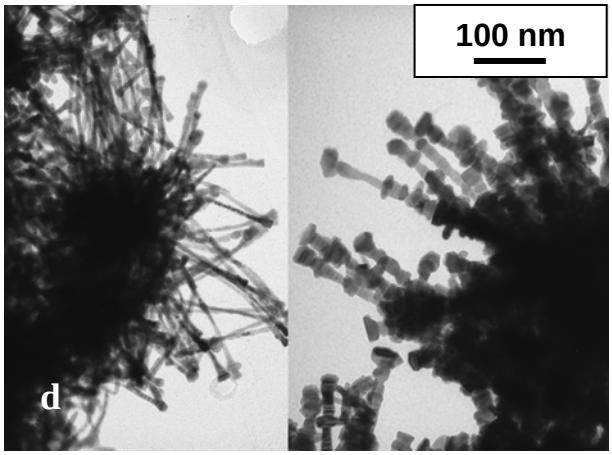
Observation :
Extrémités évasées
Fils plus longs
Description ultérieure (partie II-4-2)



$Co_{70}Ni_{30}$

Morphologie : oursins
Aiguilles : fils
Longueur : 100 à 200 nm
Diamètre : 12 nm (irrégulier)

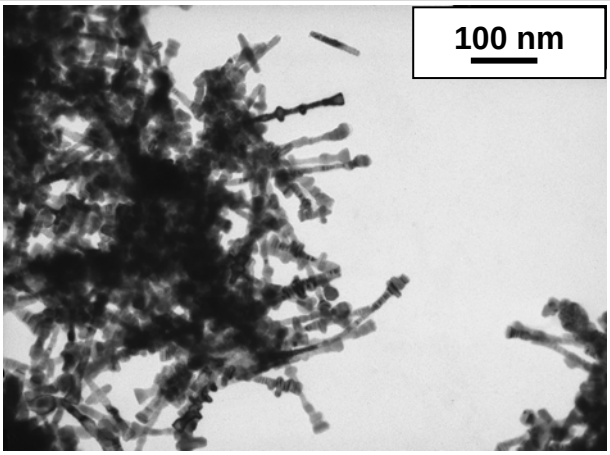
Observation :
Extrémités légèrement évasées



$Co_{60}Ni_{40}$

Morphologie : oursins (2 populations)
Aiguilles : fils (a) et bâtonnets (b)
Longueur : 100 à 200 nm (a et b)
Diamètre : ~10 nm (a) (homogène)
~20 nm (b) (irrégulier)

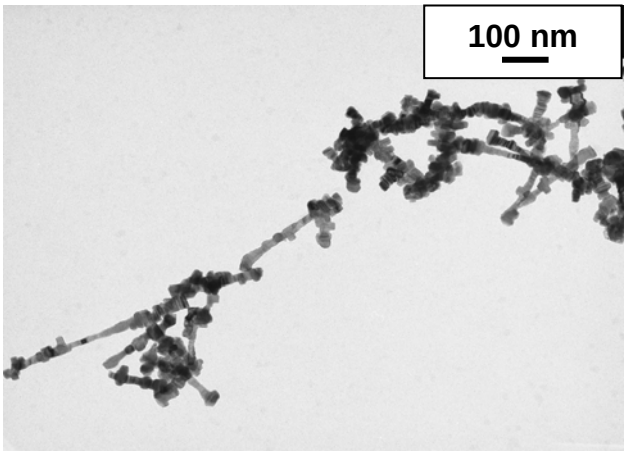
Observation :
Extrémités évasées
2 populations d'oursins de diamètres différents



$Co_{50}Ni_{50}$

Morphologie : fils agglomérés
Longueur : 100 à 200 nm
Diamètre : 12 nm (irrégulier)

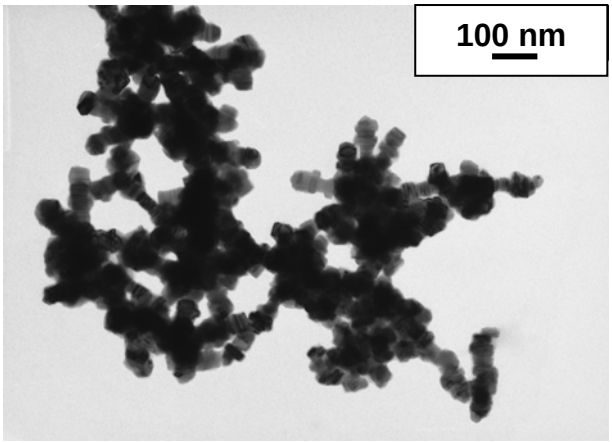
Observation :
Extrémités évasées
L'enchevêtrement des particules ne permet pas de conclure si les fils croîssent à partir d'un cœur ou si ce n'est qu'une simple agglomération.



$Co_{40}Ni_{60}$

Morphologie : bâtonnets agglomérés
Longueur : 100 à 200nm
Diamètre : ~25 nm (irrégulier)

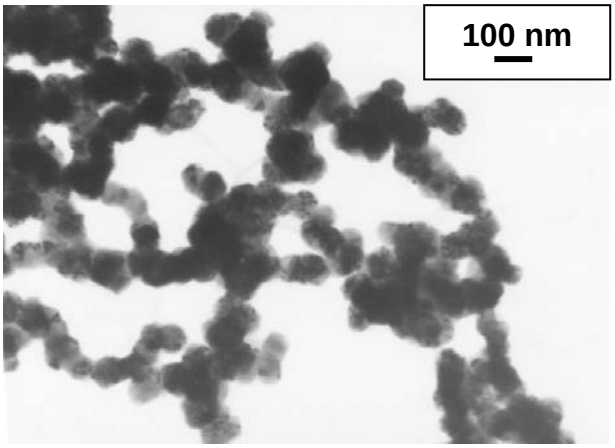
Observation :
Diamètres accidentés
Moins agglomérés que la composition $Co_{50}Ni_{50}$



$Co_{30}Ni_{70}$

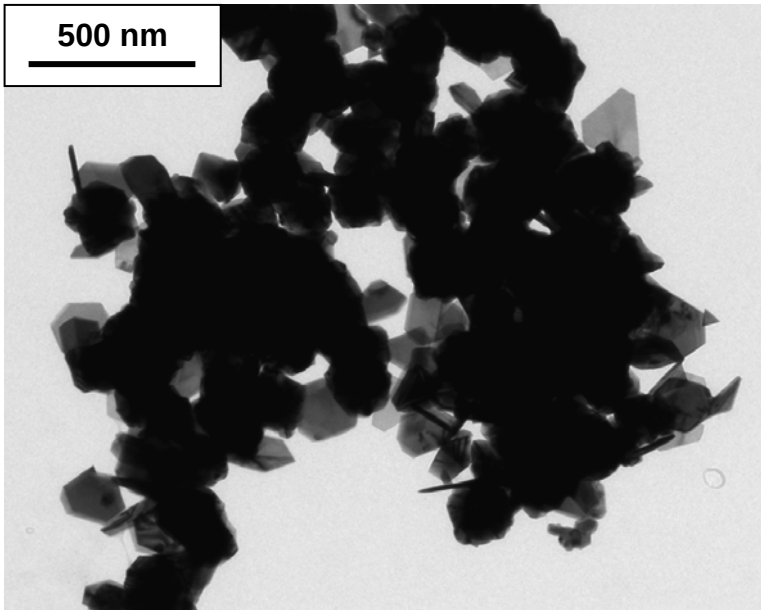
Morphologie : bâtonnets agglomérés
Longueur : ~100 nm
Diamètre : ~40 nm (irrégulier)

Observation :
Diamètres très accidentés
Agglomération en forme d'étoile (peu de branches)



$Co_{20}Ni_{80}$

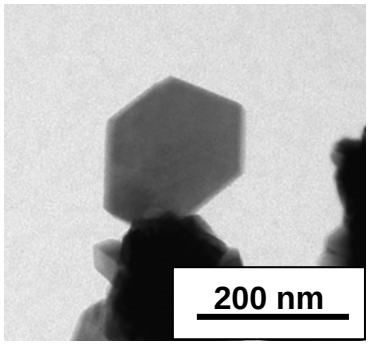
Morphologie : particules isotropes agglomérés
Diamètre : ~100 nm (irrégulier)
Observation :
Agglomération ou début de croissance ?



Ni pur

Morphologie : plaquettes et particules isotropes
Plaquettes :
Diamètre : 10 à 250 nm
Epaisseur : ~20 nm

Observation :
La base des base des plaquettes possèdent une forme hexagonale, triangulaire tronquée ou triangulaire.



Analyse d'images

Afin de comparer les particules, nous avons mesuré sur les images de microscopie électronique à transmission les dimensions caractéristiques des aiguilles des oursins, des fils et des bâtonnets : le diamètre **D** et la longueur **L**. On en déduit à partir de ces valeurs le rapport d'aspect **L/D**. Les barres d'erreurs sur les figures II-10 indiquent l'intervalle de confiance des valeurs obtenues. Elles représentent la dispersion des mesures.

La figure II-10-a montre une diminution importante du diamètre des bâtonnets avec l'augmentation de la proportion de cobalt dans le domaine de composition $Co_{30}Ni_{70}$ et $Co_{50}Ni_{50}$. Au-delà, le diamètre dépend peu de la composition et est compris entre 8 et 15 nm. C'est pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$ que la valeur est minimale. C'est aussi pour cette composition que la dispersion des mesures est la plus faible indiquant des diamètres très homogènes.

En ce qui concerne les longueurs **L** des fils et des bâtonnets, la figure II-10-b indique que c'est pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$ que nous obtenons la longueur moyenne la plus

élevée. Pour toutes les compositions, la dispersion des mesures indique une grande hétérogénéité, il n'y a donc pas de contrôle sur la longueur des particules.

Le rapport d'aspect des particules, défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre :**L/d** (figure II-10-c), rend compte de l'anisotropie de forme. Ce rapport augmente lorsque le pourcentage de cobalt s'élève dans la composition. Il est supérieur à 10 à partir de la composition $Co_{50}Ni_{50}$ et est maximal pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$, avec une valeur de 30. Puis lorsque la composition est encore enrichie en cobalt, le rapport d'aspect décroît, ce qui correspondant à la réduction de la longueur des fils.

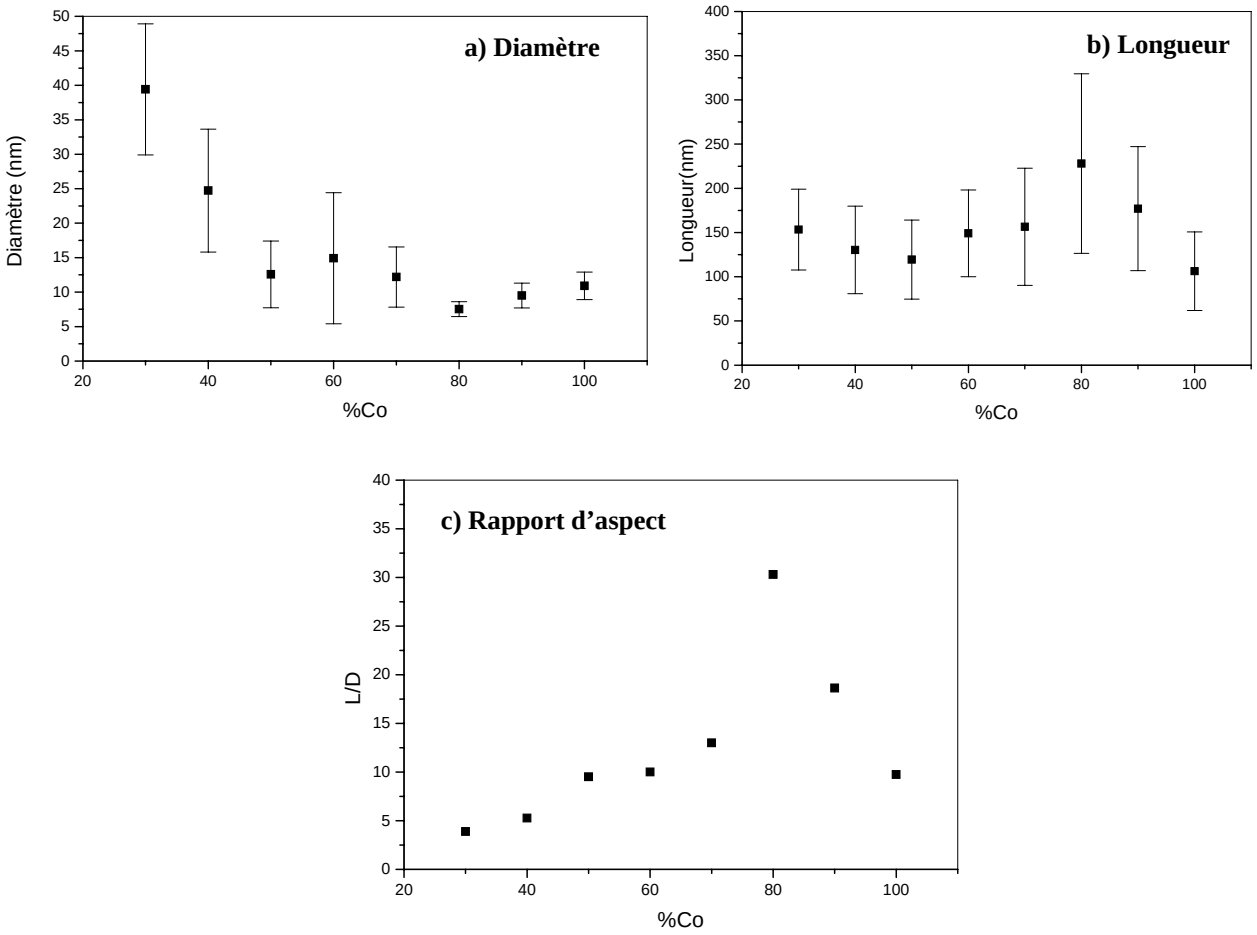


Figure II-10 : Variation en fonction de la composition cobalt-nickel des dimensions des particules anisotropes synthétisées avec [NaOH]= 0,1 M :

a) diamètre **D ;**
b) longueur **L ;**
c) rapport d'aspect **L/D.**

II.4.2. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$

Avec les particules de cobalt-nickel préparées avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium, nous avons vu que les aiguilles des oursins présentent un rapport d'aspect maximal pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$. Nous allons étudier plus particulièrement cette composition en commençant par détailler la morphologie des oursins avec des aiguilles en forme de fils. Puis on étudiera l'évolution des particules avec la concentration d'hydroxyde de sodium.

II.4.2.1. Caractérisation de la morphologie des fils de $Co_{80}Ni_{20}$

Des particules originales de formes anisotropes ont été synthétisées comme l'indiquent les clichés de microscopie électronique.

Les images MET montrent des fils se présentant par paquets sous forme d'oursin. Bien que la plupart des fils se présentent ainsi, il en existe certains qui sont isolés et détachés de leur cœur, avec parfois une tendance à s'aligner (figure II-11-a). Les cœurs des oursins sont de tailles très variables, de 30 à 200 nanomètres (figure II-11-b). Les fils semblent croître à partir de ces cœurs (figure II-11-c). Une autre particularité des fils est leur extrémité conique à base hexagonale d'environ 15 nm de diamètre. Cette particularité est observée pratiquement sur toutes les extrémités des fils (figure II-11-d). Comme nous l'indique les résultats d'analyse des images réalisées sur le diamètre des fils (figure II-12), ces derniers sont très homogènes en diamètre avec une moyenne de 7,5 nm et une polydispersité de 14%. Les fils ont une longueur variable comprise entre 100 et 500 nm.

Les clichés de MEB (figure II-13) montrent une homogénéité globale de la poudre. Les aiguilles des oursins sont des fils très fins, longs et homogènes en diamètre avec des bouts évasés qui présentent une brillance supplémentaire due à un effet de pointes du microscope. Les oursins sont très fournis en fils sur l'ensemble de la surface des cœurs. Ils montrent un effet tridimensionnel de la croissance des fils.

Il faut noter que ces résultats sont très originaux. C'est la première fois que des fils de cobalt-nickel sont synthétisés en milieu polyol. Dans cette préparation ni template, ni tensioactif n'ont été utilisés. De plus, il n'y a pas de formation de particules d'autre morphologie. Les images présentées sont représentatives de la totalité de l'échantillon.

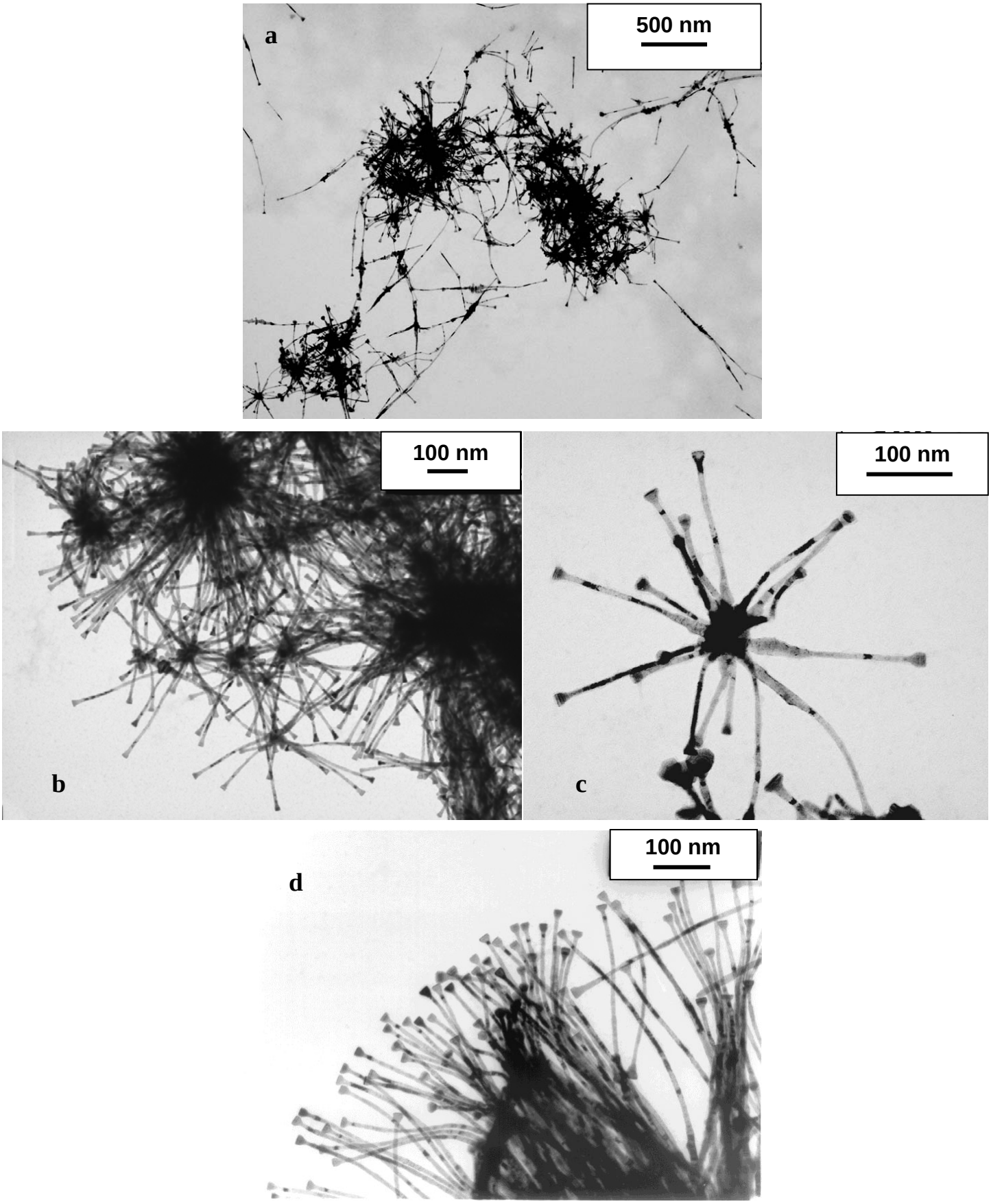


Figure II-11 : Images MET présentant la morphologie des particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisées avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium

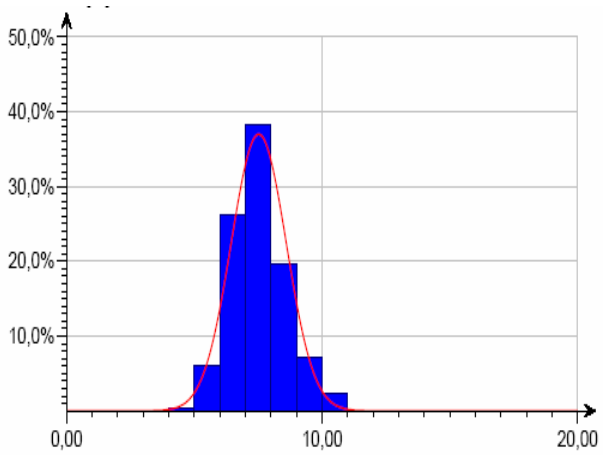


Figure II-12 : Histogramme déduit de 400 mesures du diamètre des fils de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisés avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium , diamètre moyen d_m= 7,5 nm ; écart type σ = 1,1 nm.

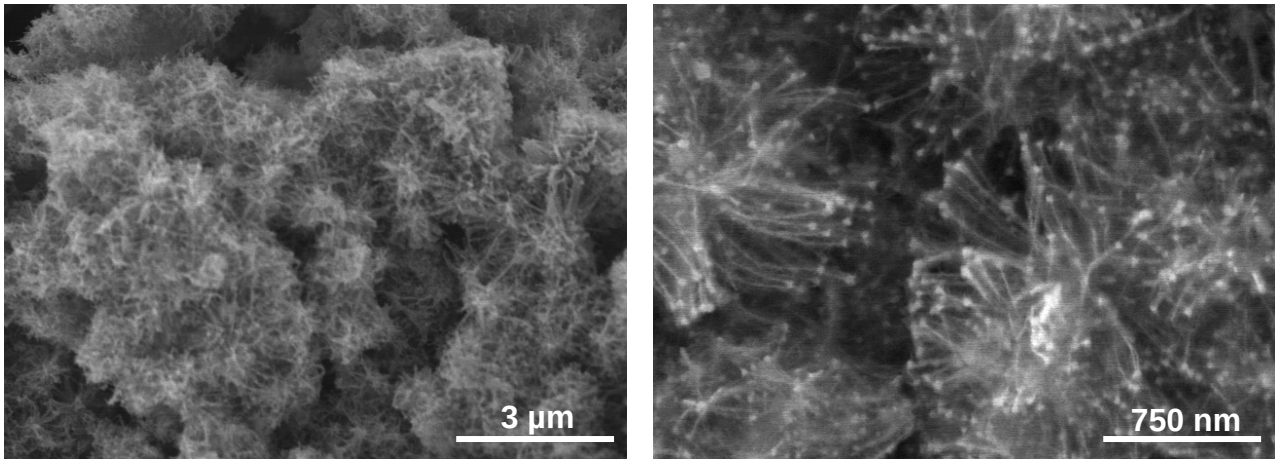


Figure II-13 : Images MEBFEG d'une poudre de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisée avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium

II.4.2.2. Influence de la concentration d'hydroxyde de sodium

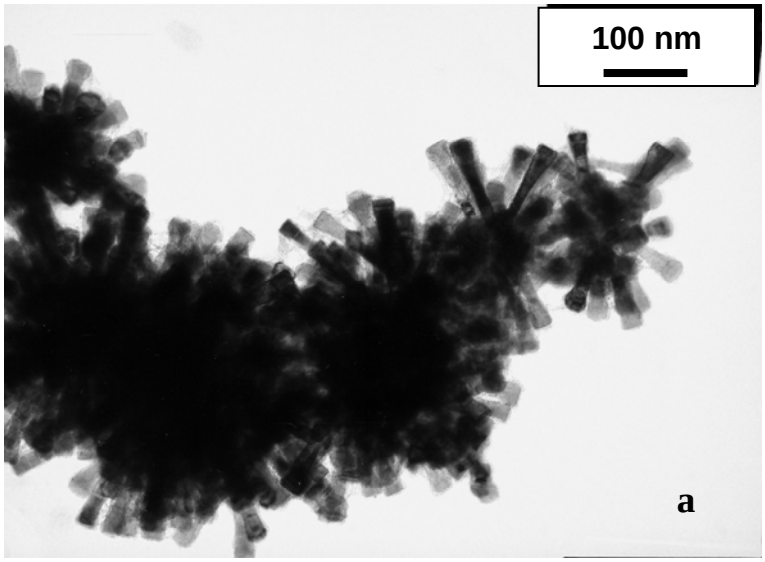
Les premières synthèses avec le cobalt ont montré que la quantité d'hydroxyde de sodium dans le milieu modifie la croissance des particules. Afin de comprendre l'influence de ce paramètre sur la morphologie des particules, plusieurs préparations de $Co_{80}Ni_{20}$ ont été effectuées en variant la concentration d'hydroxyde de sodium par rapport à la valeur de 0,1 M utilisée dans le paragraphe précédent.

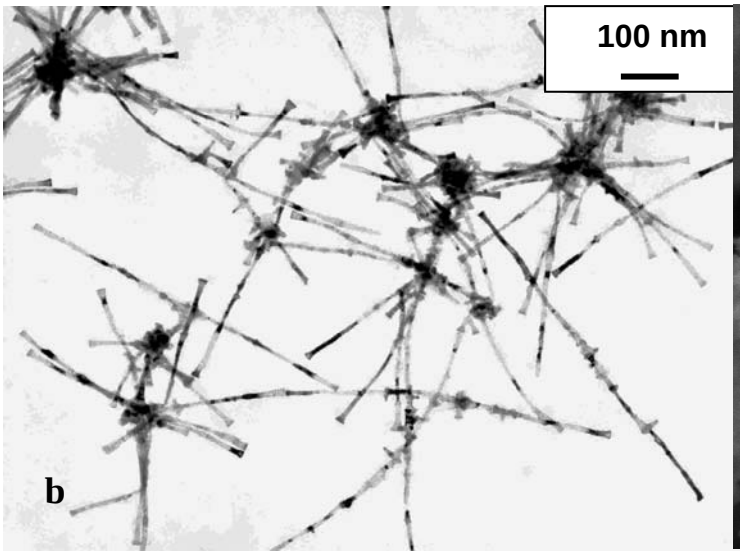
- Avec une plus faible concentration (0,05 M), il y a formation d'oursins avec des aiguilles en forme de nanobâtonnets de 20 à 25 nanomètres de diamètre et de 75 à 100 nanomètres de longueur (figure II-14-a). On retrouve le même comportement que pour le cobalt pur observé auparavant avec la diminution de la basicité, c'est-à-dire une diminution de la longueur des aiguilles. Les oursins sont de tailles variables. Les extrémités ne sont plus évasées.
- Pour une concentration plus élevée (0,15 M), les aiguilles des oursins sont formées par des fils moins réguliers que pour la concentration 0,1 M. Le diamètre varie entre 10 et 15 nm, et la longueur entre 100 et 500 nm. Les cœurs sont plus petits et on observe aussi plus de fils individuels (figures II-14-b et c). De plus les extrémités à bouts évasés sont beaucoup moins marquées.
- A 0,175 M, la morphologie change radicalement. Les particules n'ont plus une forme d'oursin. Il se forme deux populations : des particules isotropes d'une centaine de nanomètres et des diabolos allongés.
- A 0,2 M, on observe des sphères d'une vingtaine de nanomètres et des plaquettes d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre et d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur (figure II-14-d). Ces plaquettes sont le plus souvent disposées sur la tranche.

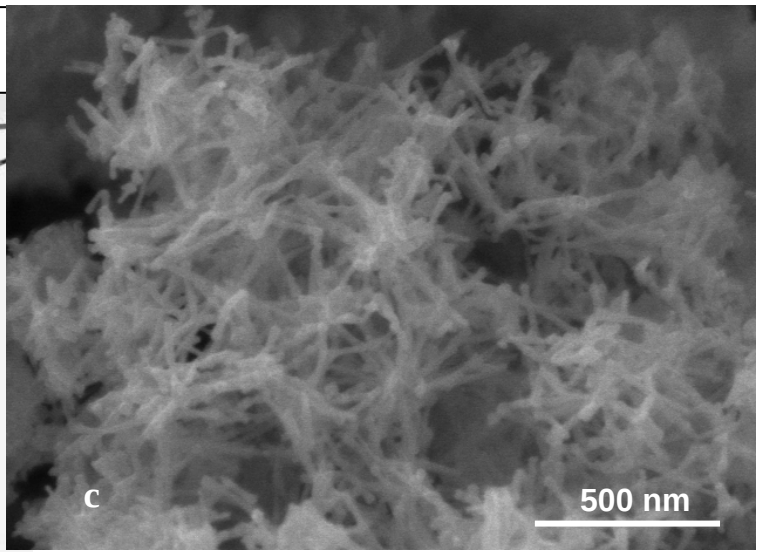
Comme pour le cobalt pur on retrouve que la basicité du milieu permet un contrôle de la croissance des particules : avec la formation successive de bâtonnets, de fils et de plaquettes lorsque la concentration augmente.

Les mesures issues des images MET des échantillons de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisés avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium sont présentées figure II-15. Pour les échantillons de concentrations 0,175 et 0,2 M d'hydroxyde de sodium, seules les particules anisotropes (plaquettes et diabolos) sont analysées. La figure II-15-a montre les variations des diamètres **d**, tandis que la figure II-15-b représente les variations de longueurs **L** ou

d'épaisseur **e** dans le cas des plaquettes. La figure II-15-c représente le rapport d'aspect des particules en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium, elle fait apparaître une fenêtre de concentration pour laquelle le rapport d'aspect est très élevé. On retrouvera cette fenêtre de concentration lors des études des propriétés magnétiques au chapitre III.







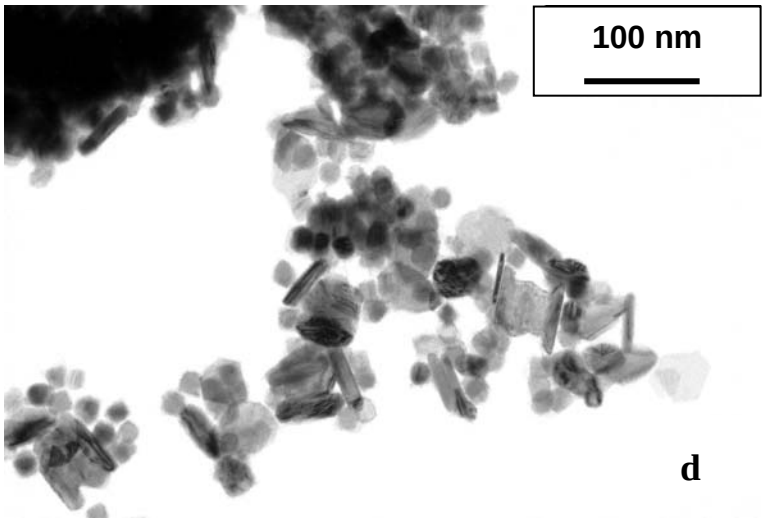


Figure II-14 : Images MET et MEB des particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium
a) [NaOH] = 0,05 M
b) et c) [NaOH] = 0,15 M
d) [NaOH] = 0,2 M

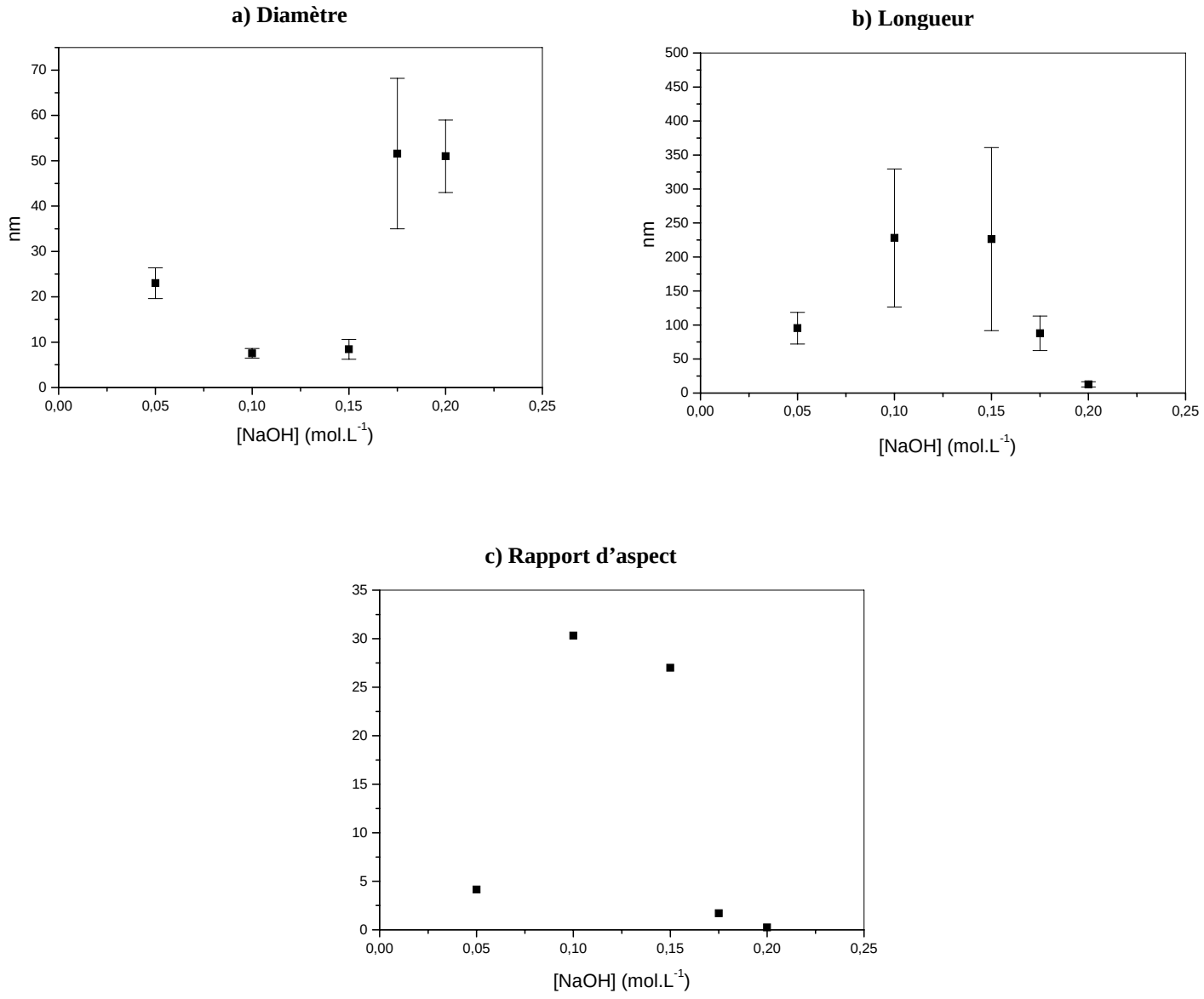


Figure II-15 : Dimensions des particules $Co_{80}Ni_{20}$ en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse

II.4.3. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$

Pour mieux comprendre le rôle du nickel dans la croissance, nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de la concentration d'hydroxyde de sodium sur la morphologie des particules de composition équimolaire. Pour cela divers échantillons sont synthétisés en variant progressivement la quantité d'hydroxyde de sodium dans le milieu.

II.4.3.1. Influence de la concentration d'hydroxyde de sodium

On constate une évolution de la forme des particules avec la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse. Trois morphologies sont principalement observées en augmentant la basicité : des fils, des particules de forme hybride et des plaquettes. On remarque aussi que lorsque la basicité augmente, les particules sont de plus en plus individualisées, passant de fils agglomérés à des particules plus isolées.

a) Fils

- La microscopie a révélé un début d'anisotropie à partir d'une concentration de 0,0875 M en hydroxyde de sodium. Deux populations de particules sont présentes, l'une est formée d'oursins avec des aiguilles en forme de bâtonnets et l'autre de particules isotropes. En augmentant la concentration à 0,1 M, on observe des fils agglomérés de diamètres irréguliers. Cette morphologie a déjà été décrite dans le paragraphe dédié à l'influence de la composition.

- Une légère augmentation de la basicité du milieu, 0,1125 M d'hydroxyde de sodium, a pour effet de former des fils individuels moins agglomérés avec parfois des embranchements (figure II-16). La longueur des fils est comprise entre 100 et 500 nm. Le diamètre est homogène autour d'une valeur moyenne de 8 nm. Tous les fils présentent des excroissances d'une vingtaine de nanomètres. L'extrémité des fils est formée par une plaquette d'une trentaine de nanomètres de diamètre et d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur.

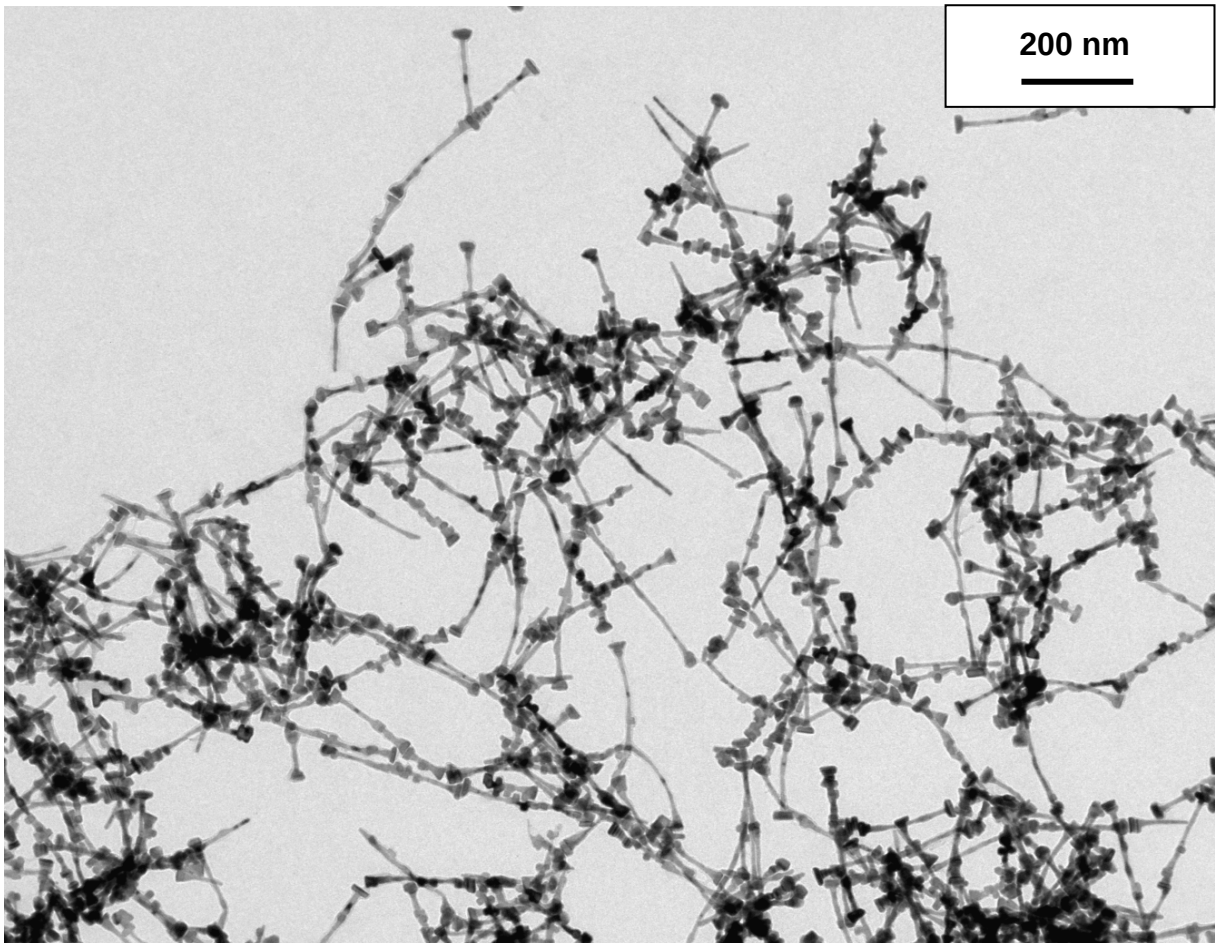


Figure II-16 : Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ synthétisées avec 0,1125 M d'hydroxyde de sodium.

b) Particules de forme hybride

Dans le domaine de concentration en hydroxyde de sodium compris entre 0,125 M et 0,1625 M, la microscopie révèle des morphologies extrêmement originales pour des nanoparticules métalliques : des clous et des haltères. La forme de ces particules peut être qualifiée d'hybride entre fil et plaquette. Elles sont constituées d'une tige centrale et de deux plaquettes aux extrémités.

- L'échantillon préparé avec 0,1375 M en hydroxyde de sodium (figure II-17) est constitué uniquement d'haltères à tige fine de 150 nm de longueur en moyenne. Les deux extrémités sont formées d'une plaquette d'une trentaine de nanomètres et d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Le diamètre moyen de la tige est de 6 nm.

- Pour 0,15 M, l'image MEBFEG (figure II-18) montre que la poudre n'est composée que de particules de forme hybride. Nous observons majoritairement des particules en forme de clou sur les images MET (figure II-19). Sur certaines zones sont aussi présentes des particules en forme d'haltère à tige fine, de diamètre de 5 nm, et d'une centaine de nanomètres de long. Pour les clous et les haltères, les dimensions des plaquettes situées aux extrémités sont les mêmes, soit une trentaine de nanomètres de diamètre et une dizaine de nanomètres d'épaisseur. L'impression générale est que les punaises proviennent certainement de la scission des haltères possédant des tiges de faible diamètre.

- En élevant légèrement la concentration d'hydroxyde de sodium (0,1625 M), on observe des haltères comme unique population (figure II-20). Ils sont plus courts et plus épais que ceux obtenus avec des concentrations de soude plus faibles. Ils mesurent environ 50 nm de long. La tige centrale a un diamètre moyen d'environ 13 nm et les plaquettes qui forment les extrémités font une quarantaine de nanomètres en diamètre et une dizaine de nanomètres d'épaisseur (figure II-21).

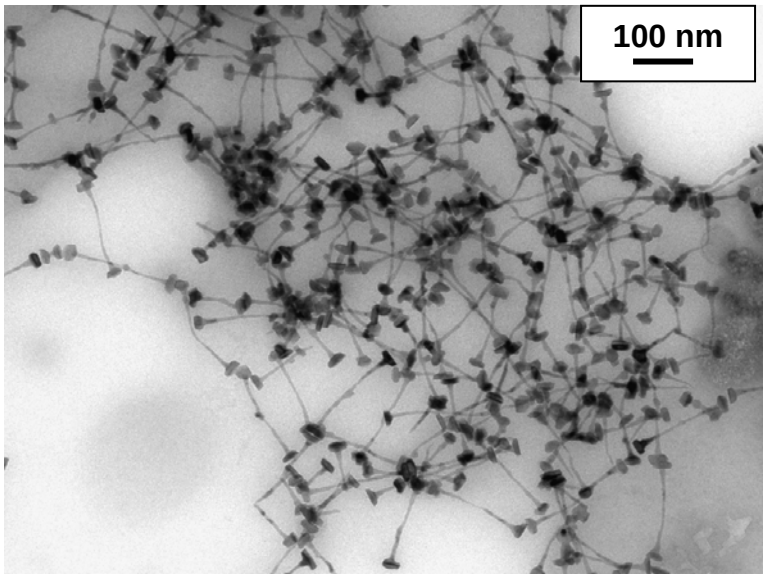


Figure II-17 : Particules de forme hybride de $Co_{50}Ni_{50}$ en forme d'haltère à tige longue synthétisées avec 0,1375 M d'hydroxyde de sodium

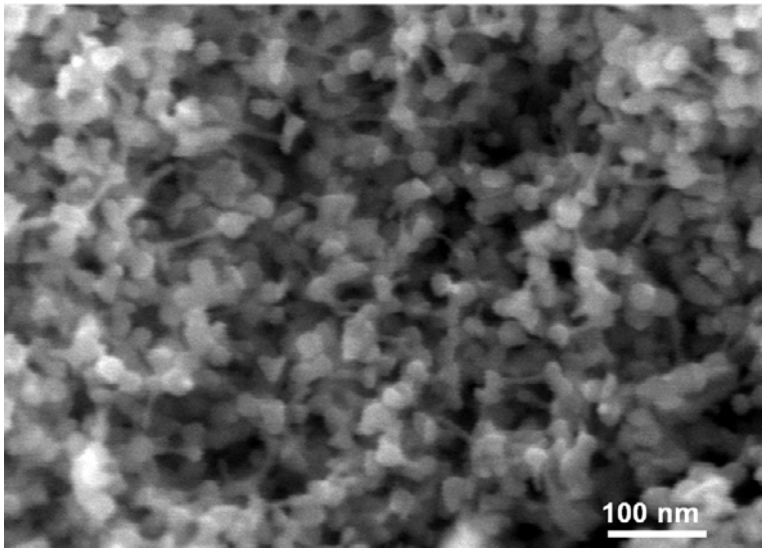


Figure II-18 : image MEBFEG des particules de $Co_{50}Ni_{50}$ de forme hybride synthétisées avec 0,15 M d'hydroxyde de sodium

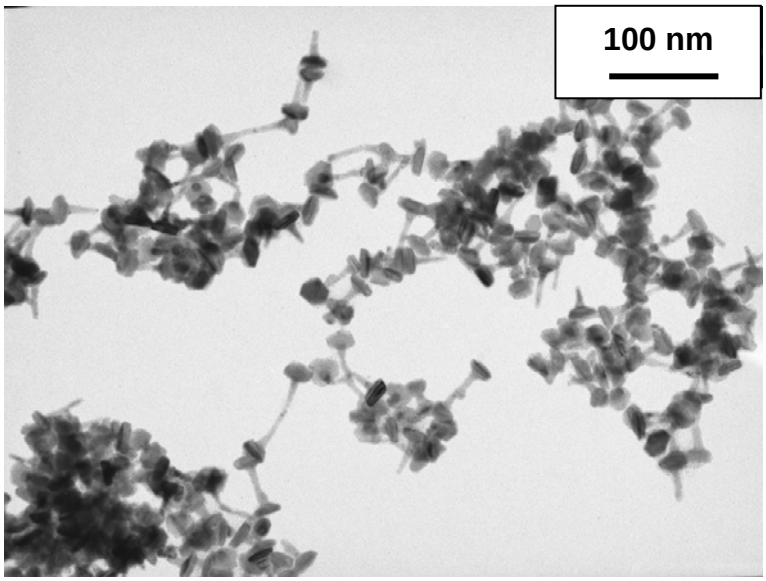


Figure II-19 : Particules de forme hybride de $Co_{50}Ni_{50}$ synthétisées avec 0,15 M d'hydroxyde de sodium

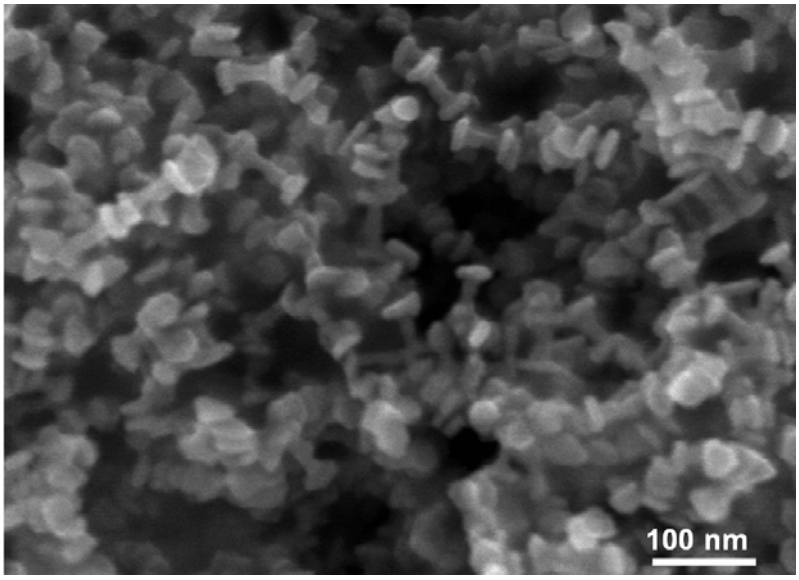


Figure II-20 : Image MEBFEG des particules de $Co_{50}Ni_{50}$ de forme hybride synthétisées avec 0,1625 M d'hydroxyde de sodium

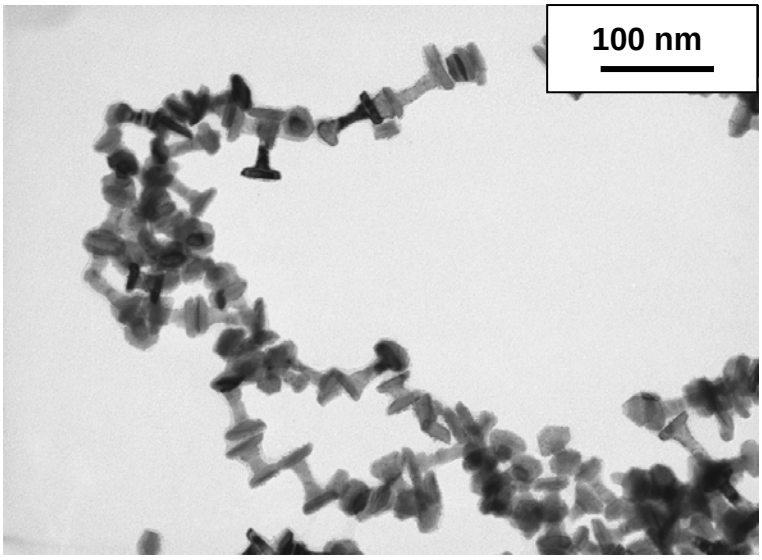


Figure II-21 : Image MET des particules de $Co_{50}Ni_{50}$ de forme hybride synthétisées avec une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,1625 M

c) Plaquettes

- A 0,175 M d'hydroxyde de sodium, des plaquettes de forme et de tailles irrégulières constituent la population majoritaire avec quelques petites particules sphériques (figure II-22). Les plus grandes ont un diamètre d'une cinquantaine de nanomètres. Nous pouvons aussi observer des débuts d'alignements des plaquettes, cependant les clichées MEB (Figure II -23) n'indiquent pas de réelle organisation à longue distance.
- A 0,1875 M d'hydroxyde de sodium, la population est majoritairement constituée de petites particules de 5 à 10 nm de diamètre.

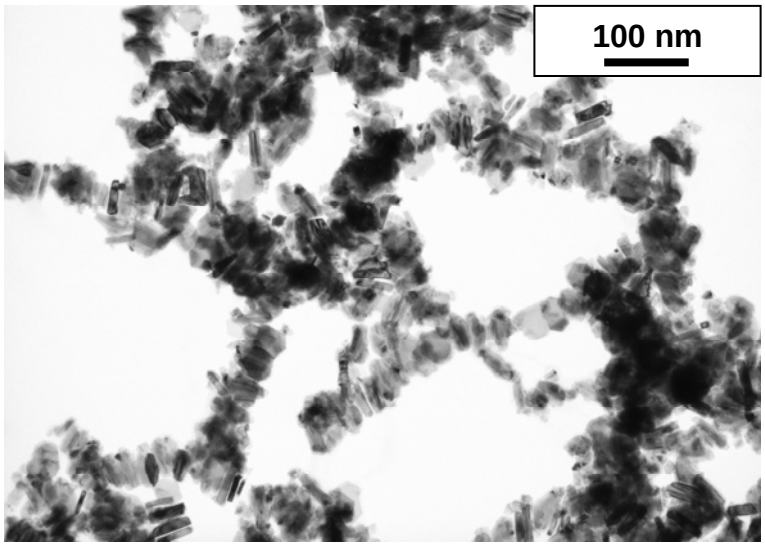


Figure II-22 : Image MET de plaquettes de $Co_{50}Ni_{50}$ synthétisées avec 0,75 M d'hydroxyde de sodium

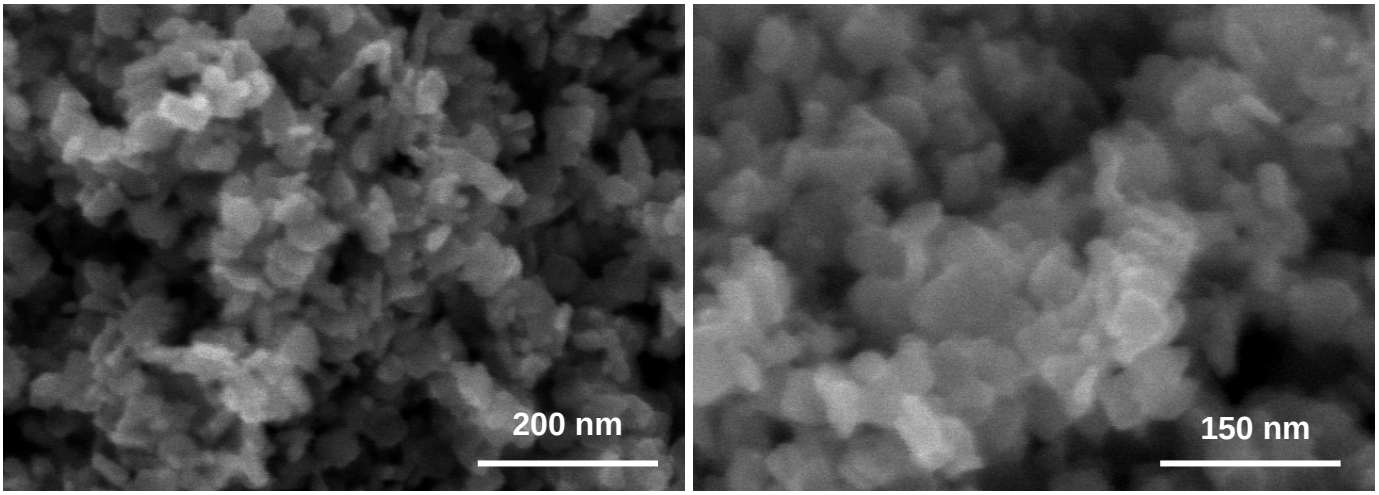


Figure II-23 : Images MEBFEG des plaquettes de $Co_{50}Ni_{50}$ synthétisées avec 0,175 M d'hydroxyde de sodium

Dans les mêmes conditions de synthèse que ces plaquettes mais avec une température légèrement inférieure, entre 150-160°C, la population est formée ici principalement de plaquettes et de diabolos (figures II-24 et II-25).

La morphologie des plaquettes est mieux définie qu'avec une plus haute température de synthèse. La base est souvent hexagonale et d'une cinquantaine de nanomètres. Comme pour les plaquettes obtenues précédemment, ces particules sont souvent disposées sur la tranche et ont naturellement tendance à s'aligner formant des débuts de colonnes à courtes distances. Ce phénomène est certainement dû à l'attraction magnétique que les plaquettes exercent mutuellement entre elles. Ces organisations ont aussi été observées dans le cas de plaquettes de cobalt[5]. Mais on doit signaler que pour des plaquettes non magnétiques de ruthénium [33]et les triangles d'argent[34] la formation de telles colonnes a aussi été reportée. Il faut noter dans notre cas, contrairement à tous les autres, cet alignement nécessite la présence d'aucun tensioactif à la surface des particules.

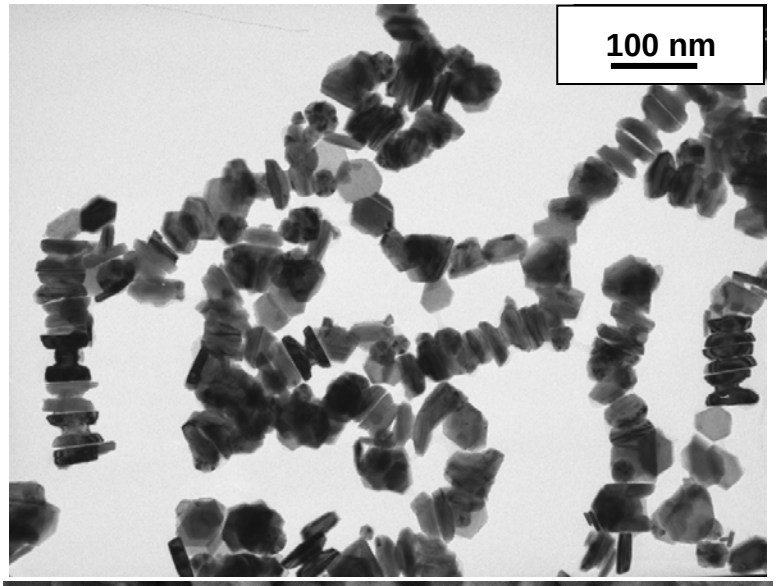


Figure II-24 : Particules de $Co_{50}Ni_{50}$ synthétisées avec 0,175 M d'hydroxyde de sodium à température plus faible entre 150°C et 160°C.

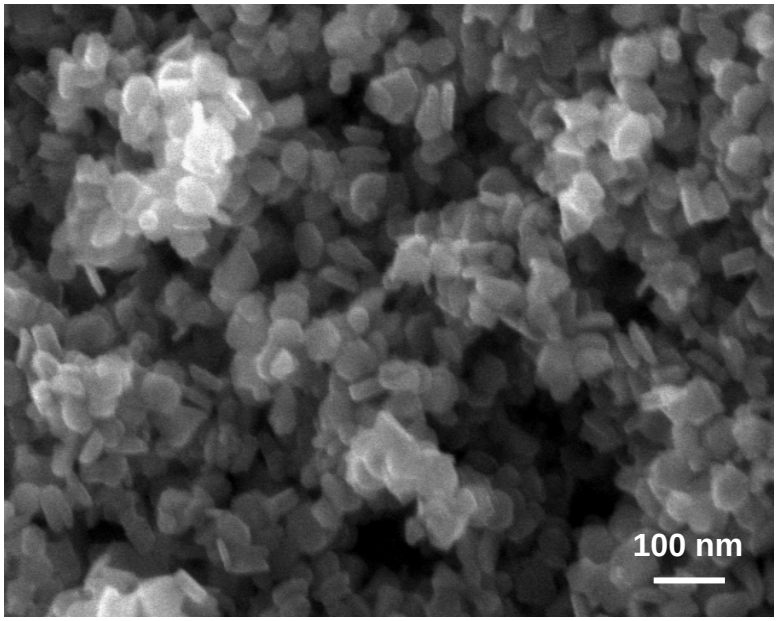


Figure II-25 : Image MEBFEG des particules de $Co_{50}Ni_{50}$ synthétisées avec 0,175 M d'hydroxyde de sodium à température plus faible entre 150°C et 160°C

II.4.3.2. Bilan de l'évolution de la morphologie

Afin de déterminer une tendance générale dans l'évolution de la morphologie des particules, des mesures statistiques ont été réalisées à partir des images MET sur les différentes dimensions des particules. Les longueurs caractéristiques des particules hybrides sont définies sur le schéma de la figure II-26.

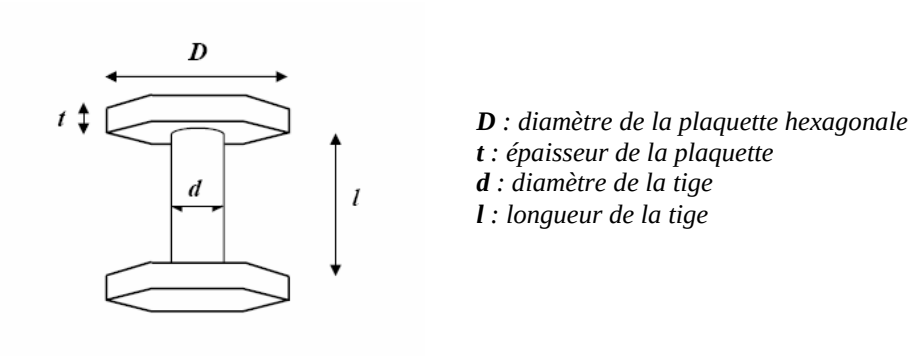


Figure II-26 : schéma d'une particule hybride et dimensions caractéristiques

Les résultats des mesures statistiques des différentes dimensions ainsi que l'écart type des différentes longueurs sont répertoriés dans le tableau II-2.

Il existe une fenêtre de concentrations d'hydroxyde de sodium entre 0,1125 M et 0,175 M dans laquelle la croissance des particules hybrides s'établit.

D'après les résultats concernant les dimensions des particules, nous pouvons constater que la longueur des particules diminue lorsque la concentration en hydroxyde de sodium augmente. En effet on passe de fils de 250 nm de long pour la concentration de 0,1125 M, à des haltères de plus en plus courtes, 150 et 50 nm respectivement pour les concentrations de 0,1375 M et 0,1625 M, et enfin à des plaquettes et des diabolos pour la concentration de 0,175 M. Cette tendance indique que l'augmentation de la concentration en hydroxyde de sodium tend à inhiber la croissance de la tige.

En ce qui concerne le diamètre des tiges **d**, on constate qu'il diminue d'abord légèrement de 8 nm jusqu'à un minimum de 5 nm atteint pour une concentration de 0,15 M, puis il augmente rapidement pour disparaître avec la formation des plaquettes à 0,175 M.

Les plaquettes situées aux extrémités des particules présentent une épaisseur quasi constante d'environ 12 nm. Leur diamètre **D** est environ d'une trentaine de nanomètres et augmente à partir de 0,16 M jusqu'à atteindre une cinquantaine de nanomètres pour la

concentration de 0,175 M. L'augmentation de la concentration d'hydroxyde de sodium favorise donc la formation des plaquettes.

Nous pouvons percevoir deux effets de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse sur la morphologie des particules : une diminution de la longueur des particules et une augmentation du diamètre des plaquettes. Ces tendances sont illustrées par la variation du rapport Vc/Vp du volume des tiges sur le volume des plaquettes. Une diminution progressive de ce rapport est observée lorsqu'on augmente la concentration de soude (tableau II-2).

La morphologie des particules de forme hybride peut s'expliquer par une croissance en deux étapes successives bien séparées dans le temps. La première étape consiste dans la formation de la tige centrale et les plaquettes latérales sont formées au cours de la seconde étape. La concentration d'hydroxyde de sodium utilisée permet de favoriser l'une des étapes de la croissance. A faible concentration, l'étape de la croissance des tiges est favorisée, tandis qu'à forte concentration, c'est celle des plaquettes qui domine.

[NaOH]	**Formes**	**(l+2t)** (nm)	**σ** (nm)	**d** (nm)	**σ** (nm)	**D** (nm)	**σ** (nm)	**Vc/Vp**
0,1125 M	Fils	240	80	7,8	1,4	27	4,2	1,5
0,1375 M	haltères longs	150	30	5,7	0,9	29	3,4	0,4
0,15 M	haltères et punaises	100-15	-	4,8	0,95	23	2,3	-
0,1625 M	haltères courts	54	17	13,5	1,9	38	4,2	0,34
0,175 M	plaquettes	-	-	-	-	47	8	-

Tableau II-2 : Morphologie et longueurs caractéristiques avec leur écart type σ issus de l'analyse des images MET des particules de formes hybrides en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée pour la synthèse. Vc/Vp représente le volume de la tige sur celui d'une plaquette.

II.4.4. Cas des particules de composition $Co_{30}Ni_{70}$

La composition $Co_{30}Ni_{70}$ est celle pour laquelle nous avons constaté un début de croissance en bâtonnets. A l'image des autres compositions de cobalt-nickel, en variant la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse, nous constatons une évolution de la morphologie des particules.

- Pour des concentrations de 0,125 M et 0,15 M, une forme hybride des particules est observée. Les échantillons sont composés des bâtonnets de 50-100 nm plus ou moins agglomérés dont les extrémités sont constituées de plaquettes (figure II-27). Les tiges ont des diamètres d'une dizaine de nanomètres qui présentent des variations de contrastes importantes, indiquant des taux de fautes d'empilement élevés.
- Pour une concentration de 0,175 M, la poudre est constituée par d'un mélange de particules isotropes et de plaquettes (figure II-28). Les plaquettes ont un diamètre variable, d'une dizaine à une cinquantaine de nanomètres. Elles sont généralement de formes hexagonale ou triangulaire tronquée. Certaines vues sur la tranche indiquent une épaisseur des plaquettes d'une dizaine de nanomètres.

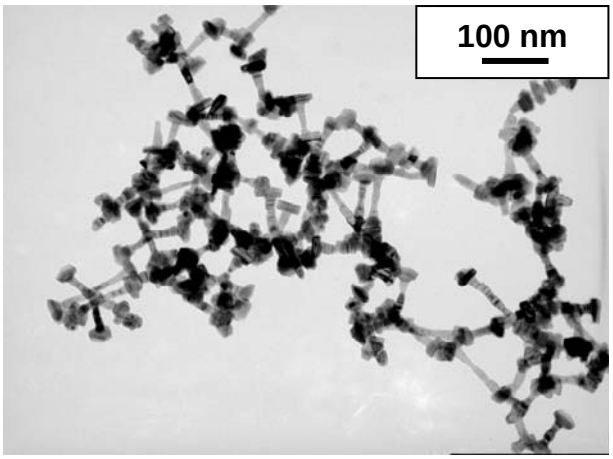


Figure II-27 : particules de $Co_{30}Ni_{70}$ de formes hybrides synthétisées avec 0,15 M d'hydroxyde de sodium

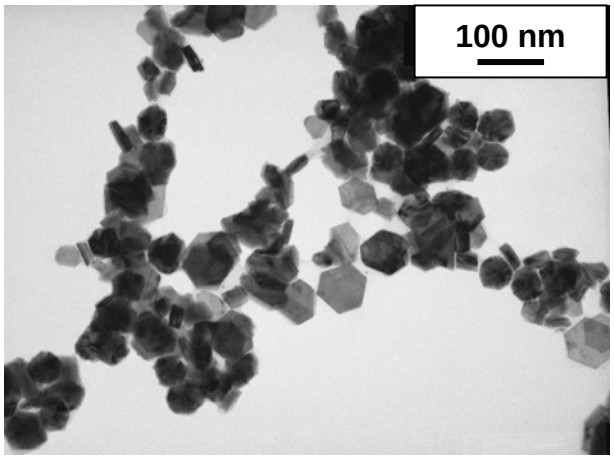


Figure II-28: particules de $Co_{30}Ni_{70}$ synthétisées avec 0,175 M d'hydroxyde de sodium

Les formes trouvées pour la composition $Co_{30}Ni_{70}$ sont semblables à celles de la composition $Co_{50}Ni_{50}$. Le cas de cette composition montre qu'il est possible d'obtenir des variations de morphologies en contrôlant la concentration d'hydroxyde de sodium, même avec des compositions très riches en nickel.

II.5. Influence des autres paramètres expérimentaux de la réduction

Notre étude au paragraphe précédent a montré que les particules les plus anisotropes sont obtenues avec la composition $Co_{80}Ni_{20}$ avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium. Des fils ont été formés mais leur mécanisme de formation fait qu'ils sont le plus souvent liés à un cœur métallique. La concentration de soude a permis de faire varier la taille de ces coeurs. Pour éviter leur formation et ainsi mieux contrôler la morphologie des fils il a semblé intéressant d'étudier plusieurs autres paramètres de synthèse. L'objectif est double : mieux comprendre le mécanisme de formation des particules anisotropes en milieu polyol et optimiser la formation des fils.

D'après le schéma réactionnel de formation des particules métalliques cobalt-nickel en milieu polyol:

$$(Co^{II},Ni^{II})_{\text{phase solide}} \underset{OH^-}{\rightleftharpoons} Co^{II}_{\text{solution}} + Ni^{II}_{\text{solution}} \xrightarrow{\text{réduction}} Co^0 + Ni^0 \xrightarrow[\text{croissance}]{\text{nucléation}} (Co^0{}_n, Ni^0{}_n)$$

il est apparu naturel d'étudier les paramètres pouvant jouer sur les étapes de nucléation et de croissance. En ce qui concerne la nucléation, il s'agira du taux de nucléation et de la nature du germe comme dans les études antérieures sur les particules sphériques. Concernant l'étape de croissance, il s'agira de la concentration des espèces métalliques en solution, de la quantité d'eau dans le milieu et de la nature du polyol, qui influencent l'équilibre entre les espèces en solution et la phase solide intermédiaire, ainsi que la nature de cette phase non réduite.

II.5.1. Influence de la nucléation hétérogène

a) Taux de nucléation

Les particules sont synthétisées par nucléation hétérogène. Le taux de nucléation est défini comme le rapport entre la quantité de métal noble, le ruthénium, et la quantité cobalt-nickel. Les expériences qui ont permis la formation de fils métalliques ont été réalisées avec un taux de nucléation élevé (2.5 %). Ce taux semble être optimal pour la synthèse des fils. En effet la diminution (1,25%) ou l'augmentation (5%) de la quantité de ruthénium introduite dans le milieu n'ont pas fait disparaître les cœurs des oursins et elles semblent même plutôt défavorables à la croissance anisotrope en donnant généralement des fils plus courts. Par ailleurs en jouant sur la quantité de ruthénium il n'a pas été possible non plus de modifier le diamètre des fils.

Dans le cas des particules sphériques la nucléation hétérogène a permis d'obtenir des particules nanométriques et les études précédentes ont montré qu'il était possible de moduler la taille des particules avec le taux de nucléation (cf II-2.2.1). Dans le cas des germes de platine il a été montré que tout le platine sert à la nucléation et que chaque germe donne naissance à une particule[31].

Ce n'est pas le cas dans notre système, tout le ruthénium qui est introduit ne sert pas à l'étape de nucleation sinon on aurait des particules finales beaucoup plus petites. Ceci est peut être dû soit au fait que la totalité du ruthénium n'est pas réduit au moment où le cobalt et le nickel commencent à se réduire, ou alors qu'une partie des particules de ruthénium n'est pas active.

b) Nature des germes

En remplaçant le sel de ruthénium par un sel de platine (K_2PtCl_4), mais en gardant le même taux de nucléation de 2,5%, il se forme des petites particules isotropes de 5 nm. En divisant ce taux par deux, soit avec un taux de nucléation de 1,25% pour le platine, une morphologie de particules en forme d'oursin est retrouvée (figure II-29). Avec le platine le taux de nucléation optimal pour former des particules anisotropes est moins élevé que celui du ruthénium.

La taille des germes et leur nombre, pour un taux de nucléation donné, dépendent de la nature du métal noble. Les particules de platine formées en milieu polyol sont souvent plus petites que celles obtenues avec le ruthénium dans les mêmes conditions de synthèse. Il est raisonnable de penser qu'à taux de nucléation équivalent, le nombre de germes de platine soit plus élevé que celle des germes de ruthénium. Cette expérience indique que le taux de nucléation optimal dépend de la nature du germe. Un surplus de germes de platine favorise la formation de petites particules isotropes de CoNi et empêche la croissance anisotrope.

Cette expérience montre aussi que la croissance anisotrope des particules est indépendante de la nature et de la structure du germe. En effet, le ruthénium cristallise de la phase hexagonale[33] alors que les germes de platine cristallisent dans une phase cfc. Nous verrons au chapitre III que les fils de composition $Co_{80}Ni_{20}$ cristallisent majoritairement dans une phase hexagonale. Il s'agit même d'une condition nécessaire pour observer une croissance anisotrope. La structure des germes n'a donc pas d'influence sur la croissance anisotrope.

Avec le platine, aucune réduction apparente du diamètre des particules anisotropes n'est remarquée. Ceci confirme que le nombre de germes en solution ne permet pas le contrôle des dimensions des particules anisotropes. D'ailleurs sur plusieurs images d'échantillons de particules anisotropes, des nanoparticules sont aussi présentes (figure II-32). Il apparaît donc que tous les germes ne sont pas réactifs lors de la réduction, mais un nombre important est nécessaire pour la formation de particules anisotropes.

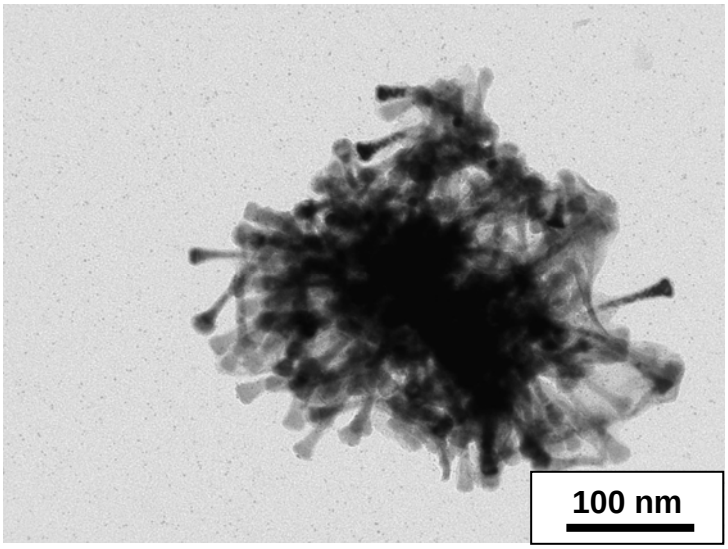


Figure II-29 : Particules de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisées en présence de germes de platine avec des taux de nucléation de 1,25 %

II.5.2. Influence de la concentration des sels métalliques

Le rôle de la concentration des sels métalliques et de celle de l'hydroxyde de sodium ont été étudiés en gardant constant les autres paramètres de réduction (un taux de nucléation de 2,5%, un volume total de 200 mL, une température de réduction de 170°C). Le tableau II-3 fait un récapitulatif des expériences réalisées. Dans cette série d'expériences deux paramètres ont été variés indépendamment : le rapport **b** et la concentration totale des espèces métalliques

Echantillon	[Co+Ni] Mol.L^{-1}	[NaOH] Mol.L^{-1}	b=$\frac{[NaOH]}{[Co+Ni]}$	Morphologie majoritaire
1	0,12	0,15	1,25	fils
2 (référence)	0,08	0,1	1,25	fils
3	0,04	0,05	1,25	fils+particules dendritiques
4	0,02	0,025	1,25	fils+particules dendritiques
5	0,08	0,2	2,5	Plaquettes et sphères
6	0,04	0,1	2,5	Sphères

Tableau II-3 : Récapitulatif des conditions de concentrations des synthèses de $Co_{80}Ni_{20}$ avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium et morphologies obtenues.

Le rapport **b** est défini comme le rapport de la quantité de d'hydroxyde de sodium sur la quantité totale de métal, cobalt et nickel. Lorsque l'on compare les expériences entre elles, la première remarque principale est que lorsque b est égal à 1,25, des fils sont obtenus quelle que soient la concentration des sels métalliques alors qu'avec une valeur de 2,5, des sphères et les plaquettes sont formées (échantillons 5 et 6).

Ces expériences font donc apparaître que le facteur déterminant pour orienter la formation des fils n'est pas la concentration d'hydroxyde de sodium dans le milieu mais le rapport entre cette concentration et celle des espèces métalliques. Cette observation nous a conduit à étudier plus précisément l'influence de ce rapport sur l'équilibre entre la phase intermédiaire et les espèces en solution. Cette étude fait l'objet du chapitre IV.

Avec un rapport b fixé à 1,25, nous avons cherché à déterminer si la concentration des précurseurs métalliques peut influencer la morphologie des particules et notamment le diamètre des fils.

Pour une concentration plus élevée (échantillon 1), soit 1,5 fois supérieures à celle de la référence, des oursins de fils sont obtenus toujours avec des diamètres moyens de 8 nanomètres pour les fils.

- Avec une concentration deux fois inférieures (échantillon 3), certaines particules observées dans l'échantillon présentent une légère modification de forme. Des fils avec des excroissances formées à 90° et espacées de façon régulière sont observés, (figure II-30). Cette croissance annexe peut être les prémices d'une croissance dendritique.

- Pour une concentration quatre fois inférieures (échantillon 4), la morphologie est quasi-identique à l'échantillon 3 où les concentrations ont été divisées par deux. Des dilutions plus grandes n'ont pas permis d'optimiser ce type de forme.

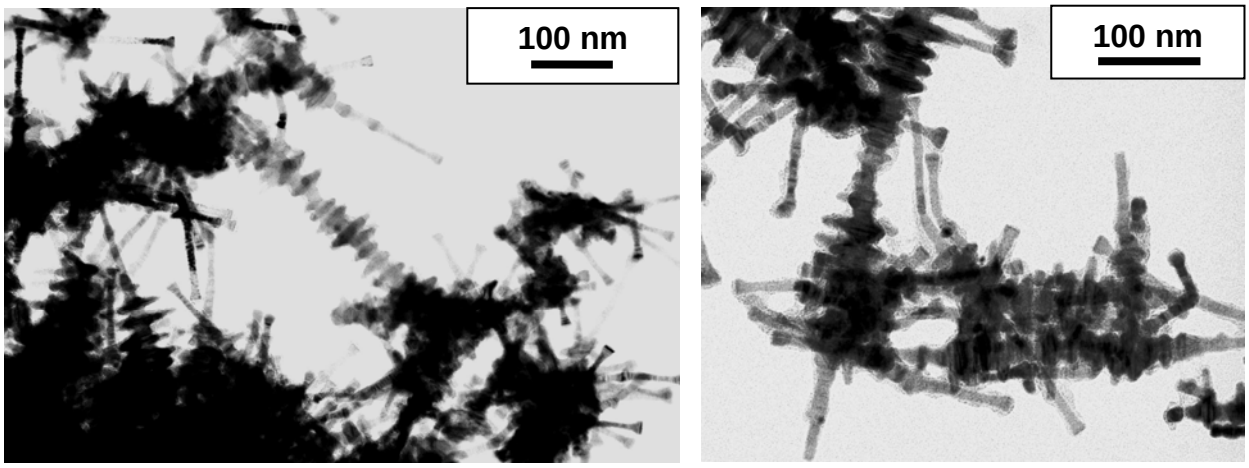


Figure II-30 : Fils de $Co_{80}Ni_{20}$ présentant des excroissances formées à 90° et espacées de façon régulière préparées avec les concentrations [CoNi]= 0,04 M et [NaOH] = 0,05 M (échantillon 3 du tableau II-4).

II.5.3. Influence du taux d'hydrolyse

Les expériences précédentes ont été réalisées avec un taux d'hydrolyse **H** = 4. H est définit comme le rapport molaire $[H_2O]/[Co+Ni]$, l'eau dans le milieu provenant des précurseurs acétates de cobalt et nickel tétra hydratés. Les précédentes études sur le procédé polyol ont montré l'importance de ce paramètre sur la nature de la phase intermédiaire de cobalt-nickel qui se forme avant la réduction. Afin d'étudier l'influence de ce dernier, plusieurs échantillons ont été préparés en variant ce paramètre. La première constatation expérimentale est l'abaissement de la température d'ébullition du polyol lorsque H augmente.

- Les fils sont obtenus avec H= 4.

- Pour H=12, (figure II-31), il y a formation majoritairement de bâtonnets avec très peu de cœurs, ils mesurent une centaine de nanomètres de long et de 10 à 15 nm de diamètre.

- Pour H=20, (figure II-32), la population est constituée d'oursins de petits bâtonnets formant des cœurs assez homogènes en taille.

L'addition d'eau dans le milieu modifie la formation des particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ en inhibant la croissance anisotrope.

.

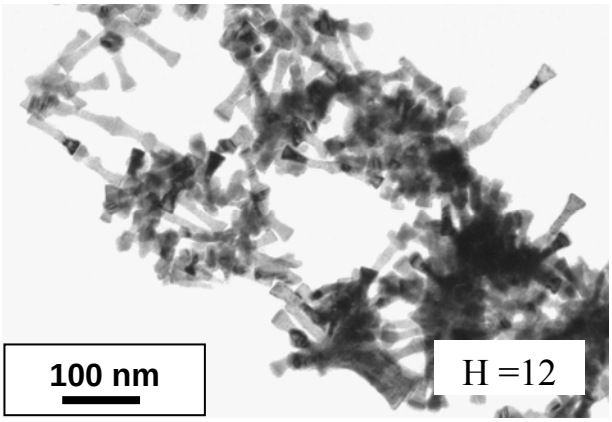


Figure II-31 : particules de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisées avec un taux d'hydrolyse de 12

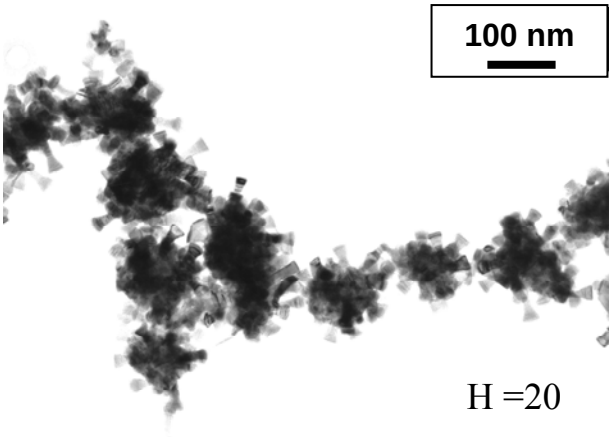


Figure II-32 : particules synthétisées de $Co_{80}Ni_{20}$ avec un taux d'hydrolyse de 20.

II.5.4. Influence de la température

En se fixant à un taux d'hydrolyse de 4, pour $Co_{80}Ni_{20,}$ une variation de la température de réduction a été effectuée. A 177°C, la température d'ébullition du PEG est atteinte, il y a formation de fils, mais plus courts, de diamètres plus élevés et plus irréguliers. A une température oscillatant entre 168-172°C, les fils tels que nous les avons décrits au début sont synthétisés. A 150-160°C, il y a aussi formation de fils, cependant la réduction commence plus tardivement.

Pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$ et à un taux d'hydrolyse fixé à 4, la température ne semble pas jouer un rôle crucial, contrairement à la composition $Co_{50}Ni_{50}$ où nous avons constaté que la diminution de la température permettait d'améliorer la morphologie des plaquettes.

II.5.5. Nature du polyol

Dans cette dernière partie notre intérêt s'est porté sur la possibilité d'obtenir des particules anisotropes avec d'autres polyols. Pour la réduction des métaux, chaque polyol est souvent un cas particulier. En effet l'optimisation des paramètres de réduction pour l'obtention des nanoparticules s'effectue souvent de façon empirique dans les différents polyols.

Pour les polyols les plus utilisés et qui ont fait le sujet de nombreuses études, l'éthylèneglycol (EG) et le diethylèneglycol (DEG), dans les mêmes conditions de synthèse que celle des fils de $Co_{80}Ni_{20}$, il ne se produit que des particules isotropes.

Avec certains butanediols qui ont été beaucoup moins étudiés, dans les mêmes conditions de synthèse que celles déterminées pour l'obtention des fils de $Co_{80}Ni_{20}$, une croissance anisotrope des particules est possible :

- Avec le 1,2 butanediol, des particules en forme d'oursins de fils sont observées en MET. Ces particules présentent une forte ressemblance avec celles obtenues dans le 1,2 propanediol. En effet, à part quelques oursins avec des bâtonnets de gros diamètres, la plupart des oursins sont constitués de fils d'environs 8 nm (figure II-33-a).
- Pour le 2,3 butanediol, seules des particules isotropes agglomérées sont présentes (figure II-33-b).
- Par contre avec le 1,4 butanediol, des oursins de bâtonnets de tailles assez homogènes, forment la population. La longueur visible des bâtonnets est proche de 80 nm. Ils font en général 8-9 nm de diamètre pour les tiges et 18 nm en moyenne pour le diamètre des têtes (figure II-33-c).

D'autres synthèses ont été réalisées dans le 1,2-butanediol pour mieux comprendre l'influence du polyol vis-à-vis de la réduction dans le cadre du stage de Master M2 de Y. Soumare[35]. Ses travaux ont montré la possibilité d'obtenir des nanofils isolés sans formation de cœur (figure II-34). Les dimensions des fils sont semblables à celles des fils obtenus dans le 1,2-propanediol, avec des longueurs microniques et des diamètres de 8 nm. Ils présentent aussi une tête évasée mais ne se sont pas développés à partir d'un cœur. Ce travail ouvre la voie à des nombreuses perspectives dans le contrôle de la forme et dans l'organisation de ces fils.

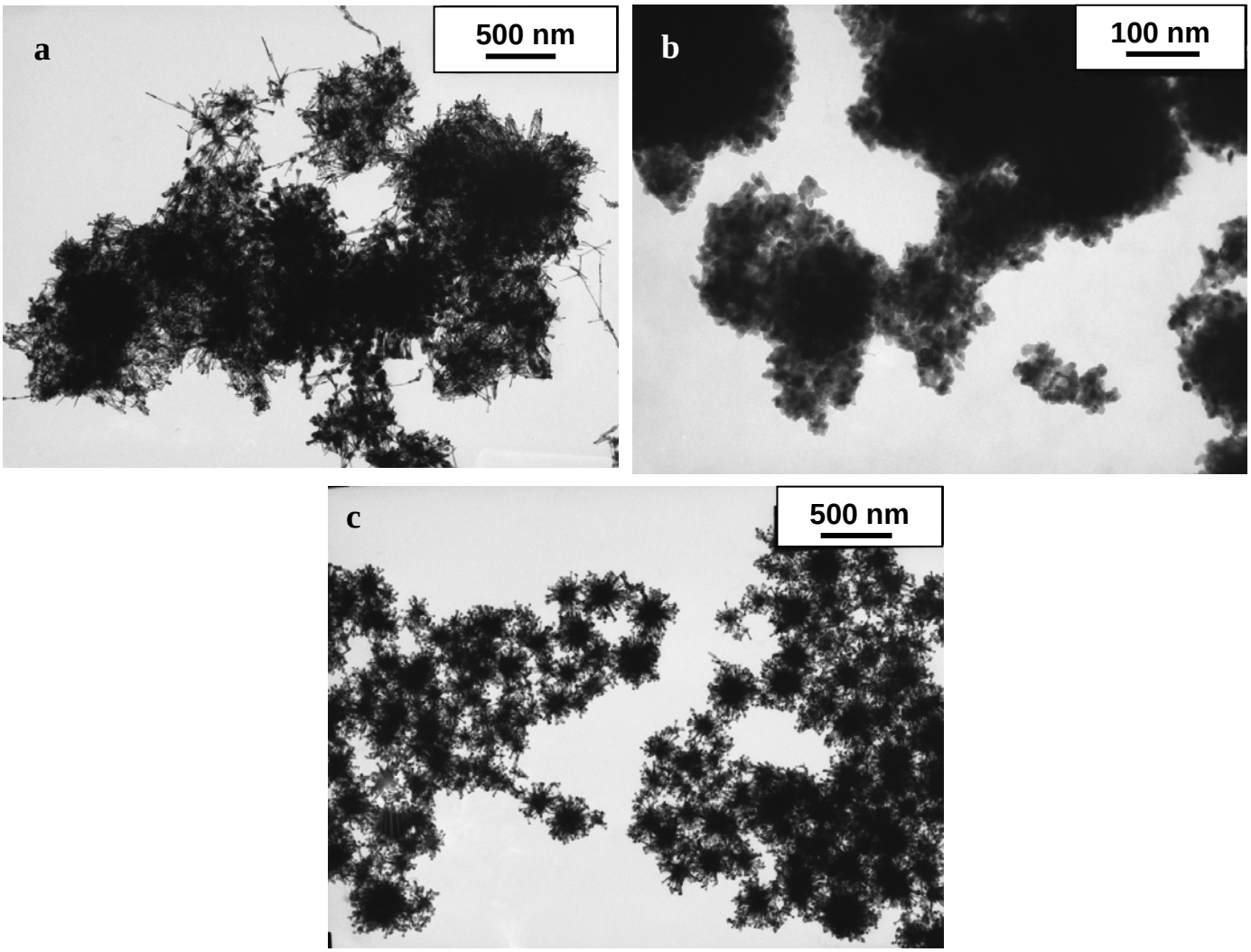


Figure II-33 : Particules de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisées avec une concentration de 0,1 M d'hydroxyde de sodium dans différents polyols :

a) le 1,2 butanediol
b) le 2,3 butanediol
c) le 1,4 butanediol

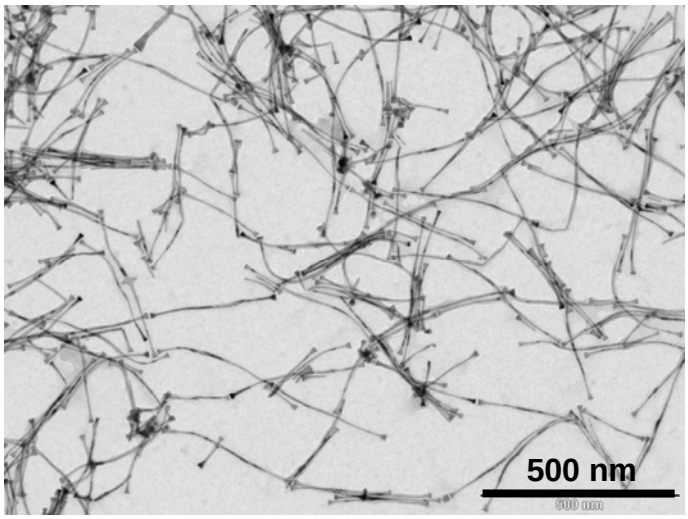


Figure II-34 : Particules de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisées avec une concentration de 0,15M d'hydroxyde de sodium dans le 1,2 butandiol [37]

II.6 Conclusion

La figure II-35 rassemble les différentes morphologies obtenues et leur évolution avec la composition cobalt-nickel et la basicité.

On retiendra de cette étude que c'est la première fois que des fils magnétiques sont synthétisés par réduction en milieu polyol. Ces fils sont obtenus dans un domaine de concentrations d'hydroxyde de sodium étroit et pour un large domaine de composition CoNi : de $Co_{50}Ni_{50}$ à $Co_{90}Ni_{10}$.

De plus, l'étude systématique de l'influence de la composition cobalt-nickel et de la basicité du milieu a révélé trois types de morphologies : des fils, des plaquettes et beaucoup plus original pour des particules métalliques, des formes hybrides semblables à des haltères. La formation des fils est favorisée par une faible basicité et pour les compositions riches en cobalt. La formation des plaquettes est observée à forte basicité et pour les compositions riches en nickel. Les particules en forme d'haltères sont constituées d'un fil central et de deux plaquettes latérales. Leur formation peut s'expliquer par une croissance qui s'effectue en deux étapes bien séparées. Le contrôle précis de la basicité permet de favoriser l'une ou l'autre des étapes et ainsi de moduler les dimensions de ces particules. Ce type de mécanisme en deux étapes explique la formation des fils de composition $Co_{80}Ni_{20}$ avec des têtes évasées. Mais c'est avec la composition $Co_{50}Ni_{50}$ que cette croissance en deux étapes est la plus marquée et donne de véritables particules hybrides.

La croissance anisotrope se produit sans l'utilisation de tensioactifs et est déclenchée par nucléation hétérogène. Notre étude montre la nécessité d'un nombre de germes suffisant pour obtenir des fils. On peut souligner ici les différences dans le mécanisme de formation des fils obtenus par l'équipe de B. Chaudret et les nôtres. Dans le cas de la synthèse par la voie organométallique les fils apparaissent lentement au bout de 48 heures. Les tensio-actifs jouent un rôle important dans la croissance anisotrope. Dans notre cas la vitesse de croissance est très élevée et ressemble par certains aspects aux systèmes électrochimiques[36].

Enfin l'étude de la basicité, de la concentration des espèces métalliques et du taux d'hydrolyse montrent que l'équilibre solide-solution des espèces non réduites joue un rôle important dans la croissance des fils métalliques. Cette étude sera poursuivie au chapitre IV par la description plus précise de l'état du système au moment de la réduction.

Le dernier point concerne l'optimisation de la morphologie. C'est en passant du cobalt à la composition $Co_{80}Ni_{20}$ que nous avons augmenté énormément le rapport d'aspect des fils.

Nous reviendrons sur cette différence de comportements dans le chapitre IV. Il faut aussi noter que l'utilisation d'autres polyols a permis l'obtention de fils isolés.

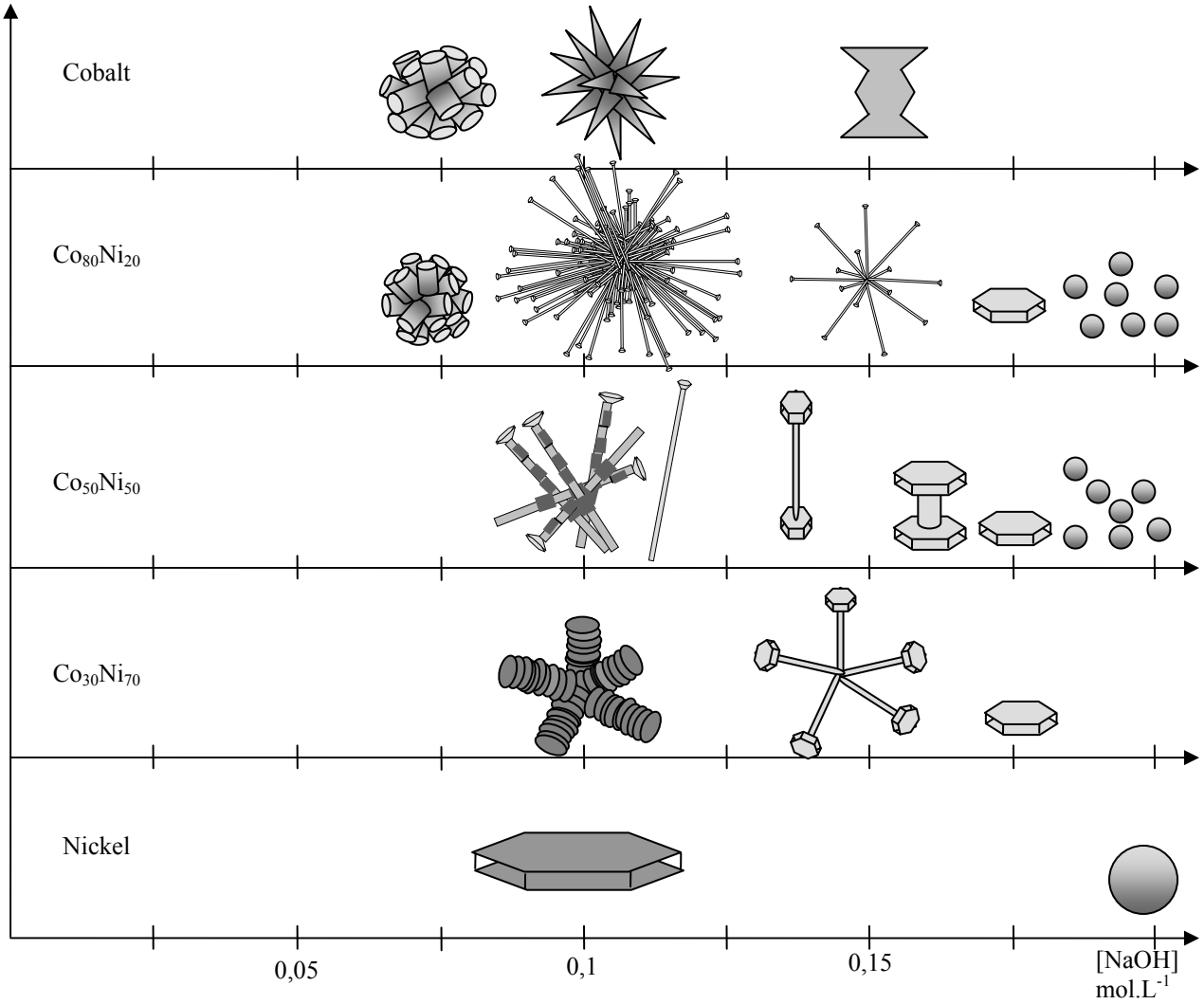


Figure II-35 : Shéma de l'évolution des particules de cobalt-nickel en fonction de la composition et de la concentration d'hydroxyde de sodium

Références bibliographiques du chapitre II

1. C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod.
2. H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D. J. Sellmyer, Phys. Rev. B **65** (2002), 134426.
3. P.M. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid, L.J. de Jongh, J. Magn. Magn. Mater. **224** (2001), 180-196.
4. V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoeur, Surface Science **447** (2000), L152.
5. V. Puntes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. **124** (2002), 12874.
6. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M-J. Casanove, P. Renaud and P. Zurcher, Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002), no. 22, 4286-4289.
7. N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, J. Mater. Chem. **13** (2003), 312-318.
8. D. P. Dinnega, M. Bawendi, Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999), no. 12, 1788.
9. V. F. Puntes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, Appl. Phys. Letters **78** (2001), no. 15, 2187.
10. N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, Nanoletters **1** (2001), no. 10, 565.
11. J.S. Bradley, B.T.W. Busser, M. Maase, M.T. Reetz, J. Am. Chem. Soc. **122** (2000), 4631-4636.
12. M. Figlarz, F. Fiévet, J. P. Lagier, Europe n°0113281; USA n°4539041.
13. C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, J. Sol. State. Chem. **100** (1992), 272.
14. P.Y. Silvert, K. Tekaia-Elhsissen, Solid State Ionics **82** (1995), 53.
15. F. Fiévet, F. Fiévet-Vincent, J.P. Lagier, B. Dumont, M. Figlarz, J. Mater. Chem. **3** (1993), 627.
16. F. Fiévet, J.P. Lagier, M. Figlarz, MRS Bull. **14** (1989), 29.
17. G. Viau, F. Fiévet, F. Fiévet-Vincent, Solid State Ionics **84** (1996), 259.
18. P. Tonneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, J. Mater. Science **35** (2000), 3767.
19. J. March, *Advanced organic chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1985.
20. D. Knetsch, W. L. Groeneveld, Inorganica Chimica Acta **7** (1973), 81.
21. D.C. Bradley, C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal alcoxydes*, London, 1978.

22. B. Blin, Thèse de l'université Paris7, 1989.
23. K. Tekaia-Elhsissen, A. Delahaye-Vidal, G. Nowogrocki, M. Figlarz, C.R. Acad.Sci. Serie II **309** (1989), 469.
24. K. Tekaia-Elhsissen, A. Delahaye-Vidal, G. Nowogrocki, M. Figlarz, C.R. Acad.Sci. Serie II **309** (1989), 349.
25. N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, N. Jouini, P. Gredin, M-J. Vaulay, F. Fiévet, New J. Chem **29** (2005), 355.
26. N. Chakroune, Thèse de l'Université Paris 7, 2004.
27. D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice, J-M. Tarascon, Chem. Mater **15** (2003), 3543.
28. F. Fiévet, *Fine particles : Synthesis, characterization, and mechanism of growth*, T. Sugimoto (Editor), vol. 92, Marcel Dekker, New-York, 2000, p. 460.
29. B. Blin, F. Fiévet, D. Beaupère, M. Figlarz, New J. Chem **13** (1989), 67.
30. G. Viau, Thèse de l'Université Paris 7, 1995.
31. P. Toneguzzo, Thèse de l'Université Paris 7, 1997.
32. P. T. G. Viau, A. Pierrard, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, Scripta Mater. **44** (2001), 2263.
33. G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, Chem. Mater **15** (2003), 486.
34. G. S. Métraux, C.A. Mirkin, Adv. Mat. **17** (2005), 412-414.
35. Y. Soumare, *Rapport de stage de Mater M2, Université Paris 7*, (2005).
36. K. Hoshino, Y. Hitsuoka, Electrochemistry Communications **7** (2005), 821-828.

Chapitre III :

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MAGNETIQUE DES PARTICULES ANISOTROPES DE COBALT-NICKEL

Chapitre III
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MAGNETIQUE DES PARTICULES ANISOTROPES DE COBALT-NICKEL

III.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE 88

III.1.1. Caractérisation structurale 88

III.1.1.1. Diffraction des rayons X 88

III.1.1.2. Analyses par DRX des particules de composition cobalt-nickel 90

a) Particules de cobalt 90

b) Particules de nickel 91

c) Particules de compositions Co_xNi_{100-x} 92

III.1.1.3. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 95

a) Etudes en microscopie haute résolution des fils de $Co_{80}Ni_{20}$ 95

c) Influence de l'hydroxyde de sodium sur la structure des particules de $Co_{80}Ni_{20}$ 96

III.1.1.4. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ 100

a) Diffraction des rayons X 100

b) Etudes en microscopie haute résolution des particules hybrides de $Co_{50}Ni_{50}$. 103

c) Conclusion 105

III.1.2. Composition locale des particules 106

III.1.2.1. Analyse locale des fils de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 106

III.1.2.2. Analyse de la composition des particules hybrides de $Co_{50}Ni_{50}$ 108

a) Analyses EDX locales 108

b) Analyses EELS 109

III.1.2.3. Conclusions sur les analyses locales 110

III.1.3. Conclusion sur les études structurales et la répartition des éléments cobalt et nickel..... 111

III.2. PROPRIETES MAGNETIQUES 112

III.2.1. Cycles d'hystérésis et propriétés magnétiques des particules 112

III.2.1.1. Cycles d'hystérésis 112

III.2.1.2. Origine du phénomène 113

III.2.1.3. Processus d'aimantation 114
III.2.1.4. Modèle de Stoner et Wolhfarth 115
III.2.1.5. Aimantation rémanente d'un système de particules aléatoirement orientées.... 117
III.2.1.6. Influence de la concentration volumique 118

III.2.2. Aimantation à saturation 118

III.2.3. Courbes d'aimantation 120
III.2.3.1. Influence de la composition 120
III.2.3.2. Propriétés magnétiques des particules riches en cobalt 123
III.2.3.2.1. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$ 123
III.2.3.2.2. Particules de Cobalt 124
III.2.3.3. Cas des particules hybrides 126
III.2.3.3.1. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ 126
III.2.3.3.2. Particules de composition $Co_{30}Ni_{30}$ 129
III.2.3.4. Champ d'anisotropie Ha 130
III.2.3.5. Confrontation avec le modèle de Stoner et Wohlfarth 132

III.2.4. Anisotropie d'échange 133

III.2.5. Conclusion sur les propriétés magnétiques 136

III.3. CONCLUSION DU CHAPITRE 137

Références bibliographiques du chapitre III 138

Chapitre III :
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MAGNETIQUE

Ce chapitre se scinde en deux parties. On s'intéressera d'abord à la microstructure et à la composition chimique locale des particules synthétisées avant d'étudier leurs propriétés magnétiques. La caractérisation des particules permettra d'obtenir des éléments pour déterminer l'origine de leur croissance anisotrope et de leurs formes originales. Ce chapitre nous permettra d'établir les relations entre la morphologie des particules, leur structure et leurs propriétés magnétiques.

III.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Dans un premier temps, une étude structurale est menée sur les différentes morphologies obtenues, décrites dans le chapitre II. Les analyses structurales par diffraction des RX et microscopie électronique haute résolution (HRTEM) permettront d'étudier les différentes phases présentes en fonction des deux paramètres principaux de la synthèse des particules anisotropes : la composition cobalt-nickel et la concentration d'hydroxyde de sodium. La microscopie électronique haute résolution fournira des informations sur les orientations cristallographiques des particules et sur leur état cristallin. L'étude de la composition locale de cobalt-nickel est réalisée à l'aide de l'analyse X couplée à la microscopie électronique en transmission (EDX) et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

III.1.1. Caractérisation structurale

III.1.1.1. Diffraction des rayons X

Méthodologie pour l'analyse des diffractogrammes

L'intensité et le profil des pics dans le diagramme de diffraction donnent de nombreuses informations sur la microstructure des particules : la nature et la proportion des phases cristallines en présence, les tailles des cristallites suivant les différentes directions cristallographiques et le taux des défauts de structure.

Afin d'extraire ces informations, les diffractogrammes obtenus sont analysés à l'aide du logiciel « Profile-SOCABIM Diffract-At » qui détermine les largeurs à mi-hauteur B_e et l'intensité I_{hkl} des pics. Comme nous le verrons les particules de cobalt-nickel cristallisent souvent dans un mélange de phases cubique (cfc) et hexagonale (hc). Dans le domaine angulaire étudié, cinq raies sont susceptibles d'apparaître indexées (10.0), (00.2) et (10.1) pour la phase hc et (111) et (200) pour la phase cfc. Le rapport des intensités entre les raies des différentes phases présentes permet d'évaluer leur proportion dans l'échantillon analysé. Les études antérieures de Figlarz [1] sur les particules de cobalt ont montré que pour un mélange de phases hc et cfc, la proportion de la phase cubique x est donné par l'équation (1).

$$x = \frac{I_{200}}{I_{200} + \frac{1}{2} \times I_{10.1}} \qquad (1)$$

Comme nous le verrons, l'élargissement des raies de diffraction est souvent très important. Cet élargissement peut avoir deux causes : la faible taille des cristallites, c'est-à-dire des domaines qui diffractent de façon cohérente, et les fautes d'empilement qui sont fréquentes.

Pour les réflexions qui ne sont pas sensibles aux fautes d'empilement telles que (10.0) et (00.2) pour la phase hc, l'élargissement des pics de diffraction est principalement dû à une faible taille des cristallites. La taille moyenne des cristallites dans une direction donnée L_{hkl} peut être déterminée en utilisant la formule de Scherrer, équation (2), où λ est la longueur d'onde du rayonnement X et $B(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la réflexion (hkl) corrigée de l'élargissement instrumentale B_i selon l'équation (3). B_i est déterminé sur un échantillon de référence bien cristallisé.

$$L_{hlk} = 0.94 \times \frac{\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \qquad (2)$$

$$B(2\theta) = \sqrt{B_e{}^2 - B_i{}^2} \qquad (3)$$

Les fautes d'empilement consistent en l'apparition d'une séquence cfc dans l'empilement hexagonal. Il existe deux types de fautes d'empilement dans les arrangements compacts : les fautes de déformation et les fautes de croissance (Figure III-1). La présence de fautes d'empilement dans la phase hexagonale se traduit par un élargissement supplémentaire des raies (*hkl*) pour lesquelles $h\text{-}k \neq 3n$ et $l \neq 0$ [2]. C'est le cas de la raie (10.1). Il est alors possible de déterminer le taux de fautes d'empilement, δ, à partir de $B_c(2\theta)$ qui correspond à l'élargissement de la raie (10.1) corrigé de la contribution de la taille des cristallites selon

l'équation (4). L'équation (5) qui relie la densité de fautes et l'élargissement B_c est tirée de l'étude de N. Chakroune et F. Fiévet-Vincent[3] faite à partir de la méthode de Warren .

$$B_c(2\theta) = \sqrt{B_{10.1}^2 - B_{10.0}^2} \quad (4)$$

$$\delta = 13.4 \times B_c(2\theta) \quad (5)$$

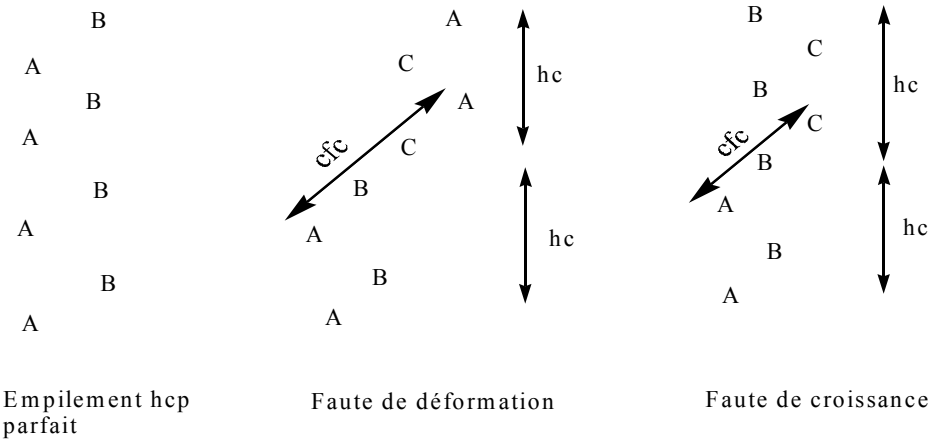


Figure III-1: Présentation des deux types de fautes d'empilement dans la structure hexagonale compacte (d'après M. Figlarz [1])

III.1.1.2. Analyses par DRX des particules de composition cobalt-nickel

On étudie ici tout d'abord la structure des particules pour les métaux purs, cobalt et nickel, avant de s'intéresser à celle des particules de composition cobalt-nickel (Co_xNi_{100-x}). Toutes les particules ont été préparées dans les mêmes conditions de synthèse, c'est-à-dire avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium à 170°C. Leur morphologie a été présentée au paragraphe II-4.1. Cela va nous permettre de déterminer uniquement l'influence de la composition des particules sur la nature et les proportions des phases présentes dans leur structure.

a) Particules de cobalt

Il existe trois formes allotropiques connues du cobalt : la phase hexagonale, la phase cubique et la phase ε-Co. Pour les particules de cobalt pur synthétisées dans nos conditions, son diffractogramme (Figure III-2) présente seulement trois principaux pics qui correspondent aux réflexions (10.0), (00.2) et (10.1) de la phase hc du cobalt. Nos particules de cobalt en forme d'oursin cristallisent donc **uniquement dans la phase hexagonale**.

Les analyses des raies indiquent un faible taux de fautes d'empilement (9 %), montrant ainsi que les particules ont une **structure peu fautée**. Elles mettent aussi en évidence une **anisotropie des cristallites** : les tailles moyennes $L_{10.0}$ et $L_{00.2}$ sont respectivement de 22 nm et 44 nm. Les cristallites sont deux fois plus grandes dans la direction [00.2] par rapport à la direction [10.0]. Ces dimensions indiquent une **croissance privilégiée** selon la direction [00.2] correspondant à **l'axe c de la phase hc**.

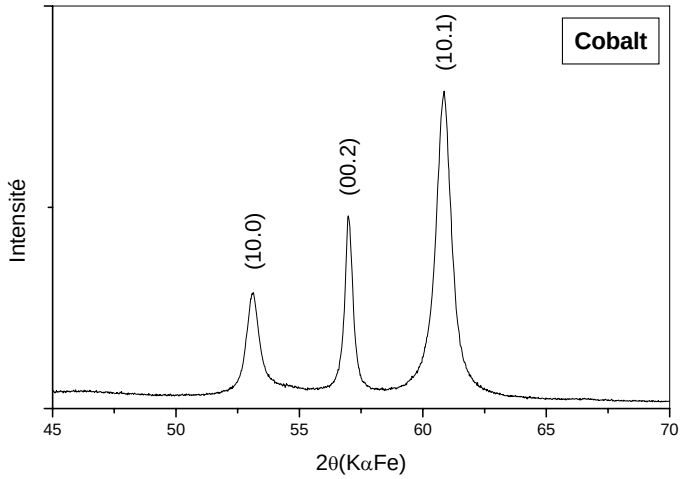


Figure III-2: Diffractogramme d'une poudre de cobalt métallique préparée avec 0,1 M de NaOH, ($L_{10.0}$ = 22 nm, $L_{00.2}$ = 44 nm et δ = 0,09).

b) Particules de nickel

Il n'existe qu'une seule forme allotropique du nickel métallique connue, il s'agit de la phase cubique à faces centrées. Pour le nickel pur dans les mêmes conditions de synthèse, comme l'indique son diagramme de diffraction (figure III-3), les particules cristallisent dans cette phase.

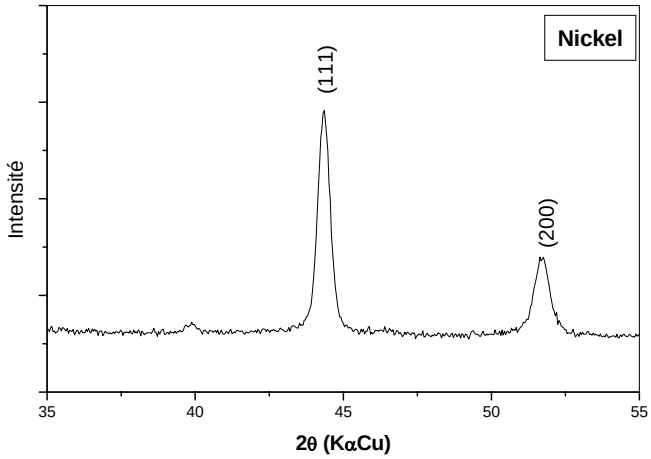


Figure III-3: Diffractogramme d'une poudre de nickel préparée avec 0,1 M de NaOH.

L'analyse de la poudre en MET a montré la formation de plaquettes (Figure III-4a). La diffraction électronique d'une plaquette posée à plat (Figure III-4b) a permis de déterminer un axe de zone suivant la direction [111]. La plaquette expose donc préférentiellement les plans (111), plans denses de la structure cubique faces centrées. La croissance est privilégiée suivant les directions perpendiculaires à cet axe.

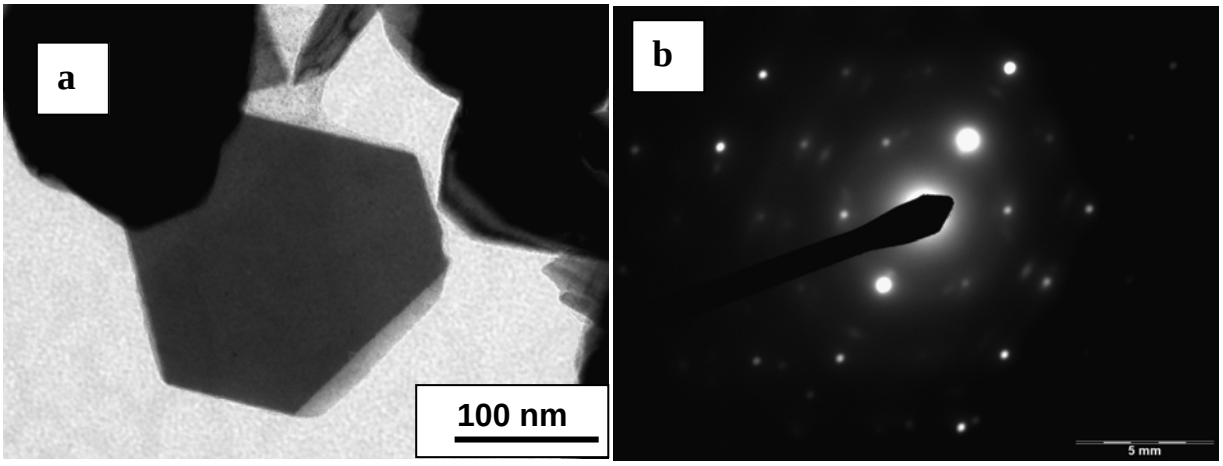


Figure III-4 : Image d'une plaquette de nickel (a) et de sa diffraction électronique (b).

c) Particules de compositions Co_xNi_{100-x}

D'après le diagramme de phases (Figure III-5), le cobalt et le nickel sont miscibles en toutes proportions. Dans les alliages massifs cobalt-nickel, il est possible de remplacer jusqu'à 20% des atomes de cobalt par des atomes de nickel dans la phase hexagonale. Au-delà la phase stable a une structure cubique à faces centrées.

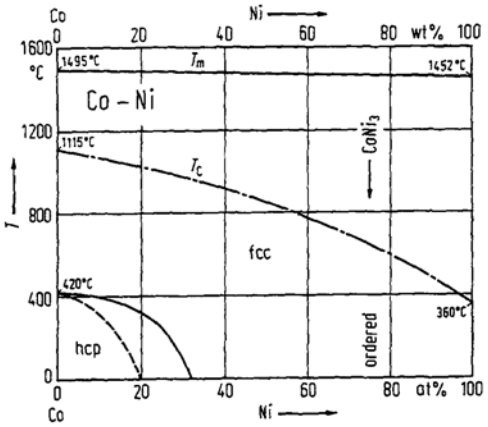


Figure III-5 : Diagramme de phase de l'alliage cobalt-nickel.

Pour nos échantillons de cobalt-nickel, les analyses EDX globales des poudres indiquent des pourcentages de cobalt et nickel qui reflètent la composition de la solution initiale utilisée.

Nous allons essayer de déterminer l'influence de la composition des particules sur leur structure et d'établir un lien entre la morphologie et la structure.

- Pour la composition $Co_{20}Ni_{80}$, où des particules **isotropes** agglomérées sont obtenues, une **phase pure de structure cubique** est observée comme pour les particules de nickel.

- Pour la composition $Co_{30}Ni_{70}$, la raie correspondant à réflexion (10.0) de la structure hc (figure III-6) indique la présence d'une phase hexagonale en faible proportion. On pourra remarquer que **l'apparition de la phase hc** pour la composition $Co_{30}Ni_{70}$ **coïncide avec un début de croissance anisotrope** des particules.

- Pour les compositions plus riches en cobalt, qui présentent une morphologie de **fils**, les diagrammes de diffraction des poudres sont représentés à la figure III-7 et les valeurs issues de leurs analyses sont rassemblées dans le tableau III-1. De ces données, nous pouvons voir que la proportion de phase cubique et la densité de fautes d'empilement dans la phase hc augmentent lorsque la proportion de nickel dans la composition augmente. Les proportions x trouvées montrent que les particules riches en cobalt cristallisent **majoritairement dans la phase hexagonale**. Bien qu'il soit impossible de distinguer par diffraction des rayons X la contribution du nickel et du cobalt dans les phases hc et cfc, car leurs paramètres de maille sont trop proches, nous pouvons constater que la proportion de phase cubique est inférieure à celle attendue si le nickel cristallisait uniquement dans la phase cfc. Elle indique donc une insertion d'une certaine quantité de nickel dans la phase hexagonale.

En ce qui concerne la taille des cristallites, pour les compositions riches en cobalt, comme pour le cobalt pur, nous constatons une anisotropie des cristallites qui indiquent une **croissance privilégiée suivant l'axe c de la phase hc**. On remarque aussi des tailles $L_{10.0}$ plus faibles pour les particules de cobalt-nickel par rapport à ceux du cobalt pur. Ceci est en accord avec les observations de microscopie électronique qui ont montré un diamètre des fils $Co_{80}Ni_{20}$ plus petit que celui des aiguilles des oursins de cobalt (cf. II-4.1.2).

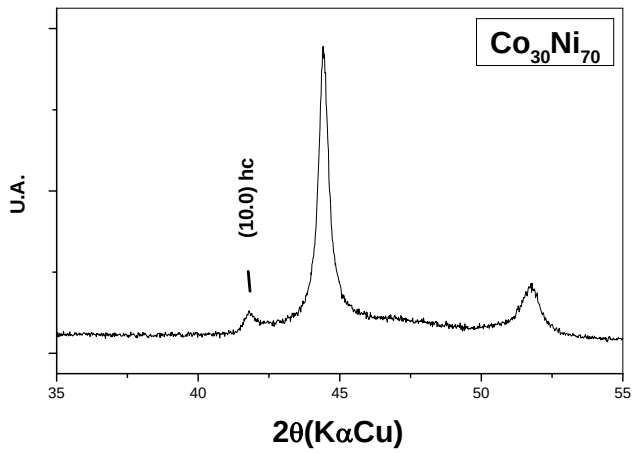


Figure III-6: Diffractogramme des particules de $Co_{30}Ni_{70}$ préparées avec 0,1 M de NaOH

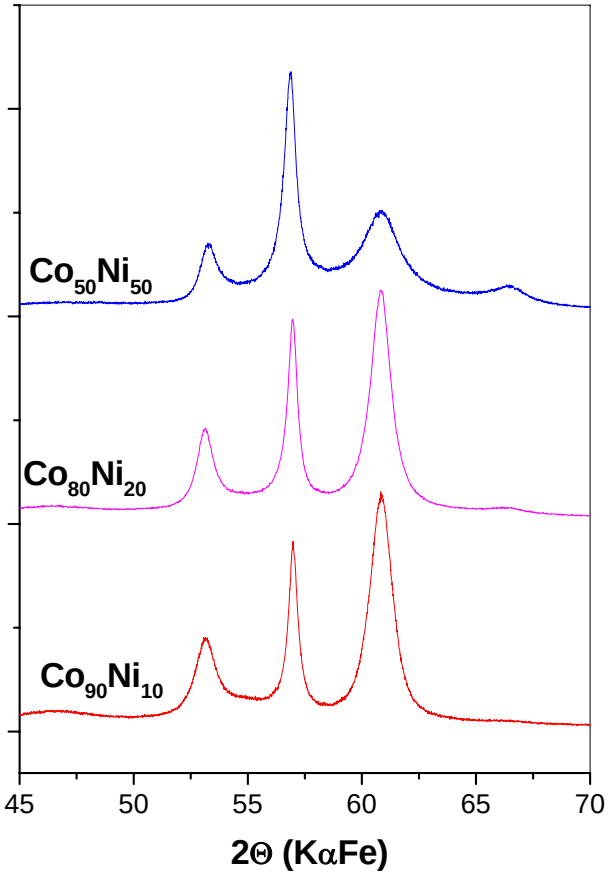


Figure III-7 : Diffractogrammes des poudres de cobalt-nickel préparées avec une concentration de 0,1 M de NaOH

Composition	x(%)	δ	$L_{10.0}$ (nm)	$L_{00.2}$ (nm)
$Co_{50}Ni_{50}$	24	0,46	13	22
$Co_{80}Ni_{20}$	16	0,16	15	30
$Co_{90}Ni_{10}$	3	0,13	12	28
Co	~0	0,09	22	44

Tableau III-1 : Résultats des analyses des diffractogrammes où x est la proportion de phase cfc, δ le taux de fautes d'empilement dans la phase hc, $L_{10.0}$ et $L_{00.2}$ représentent la taille des cristallites suivant les directions [10.0] et [00.2].

III.1.1.3. Particules de composition $Co_{80}Ni_{20}$

Nous allons plus particulièrement nous intéresser à la composition $Co_{80}Ni_{20}$, pour laquelle nous avons obtenu les fils avec le rapport d'aspect le plus élevé et les diamètres les plus homogènes (cf. II-4.2). Les images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) permettront d'étudier l'état cristallin des fils et leur orientation cristallographique. On analysera aussi l'influence de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse sur la structure des particules formées.

a) Etude en microscopie électronique haute résolution des fils de $Co_{80}Ni_{20}$

La microscopie haute résolution permet d'étudier la microstructure des fils. Il est aussi possible de déterminer l'orientation cristallographique des particules grâce à la transformée de Fourier 2D des images de microscopie haute résolution qui présentent différentes familles de plans atomiques.

Les clichés HRTEM donnent des images des fils de $Co_{80}Ni_{20}$ avec une résolution atomique. Sur la figure III-8, nous pouvons apercevoir plusieurs familles de plans réticulaires. Ces images montrent que la plupart des fils sont quasiment monocristallins. De plus les différences de contraste sur la tête du fil indiquent la présence de nombreuses fautes d'empilement.

La transformée de Fourier des images HRTEM et l'attribution des tâches de diffraction indiquent une structure hexagonale avec comme axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Les lignes diffuses parallèles à la direction [0002] sur la figure numérique de diffraction sont caractéristiques de la présence de fautes d'empilement le long de cet axe. Mais l'information principale que nous pouvons déduire pour les fils est que **l'axe c de la phase hc est parallèle à l'axe des fils nanométriques**.

Pour les fils de cobalt obtenus par d'autres méthodes, il est assez rare d'obtenir des fils monocristallins avec l'axe c de la phase hc parallèle à l'axe du fils. Ce type d'orientation est notamment retrouvé pour les fils de cobalt de structure hexagonale de Dumestre [4]. En revanche les fils obtenus par électrodéposition dans une alumine poreuse sont le plus souvent polycristallins avec souvent l'axe c de la phase hexagonale perpendiculaire à l'axe du fil [5].

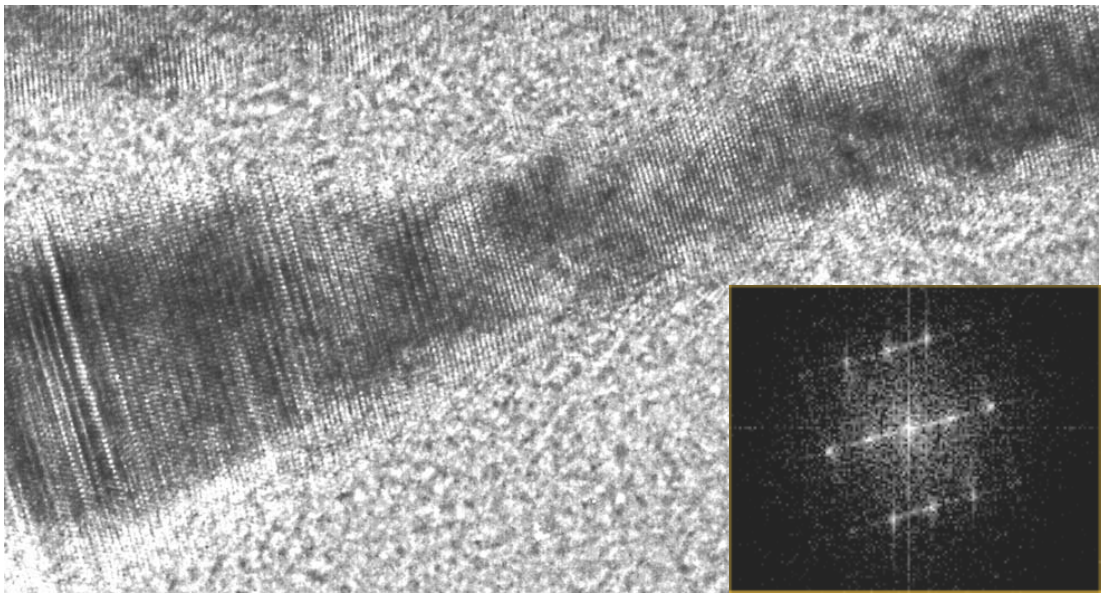


Figure III-8 : Image de microscopie haute résolution d'un fil de $Co_{80}Ni_{20}$ et sa Transformée de Fourrier.

b) Influence de l'hydroxyde de sodium sur la structure des particules de $Co_{80}Ni_{20}$

Le chapitre II a mis en évidence que la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse des particules influence la morphologie de ces dernières (cf. II-4.2.2). On essaiera de déterminer le rôle de ce paramètre et les conséquences qu'il entraîne sur la structure des particules.

La figure III-9 présente les diffractogrammes des poudres de composition $Co_{80}Ni_{20}$ préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium. Les résultats issus de l'analyse de ces diffractogrammes ainsi que la morphologie des particules sont rassemblés dans le tableau III-2.

Analyse des phases

Pour 0,05 M ≤ [NaOH] ≤ 0,15 M : la proportion de phase cubique x ne dépasse pas 25%. La phase majoritaire est donc la phase hexagonale. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les particules dans ce domaine présentent une morphologie d'oursins avec des aiguilles en formes de bâtonnets ou de fils.

Pour [NaOH] = 0,2 M : un mélange des trois phases du cobalt (hc, cfc et ε-Co) est observé. En effet **la présence de la phase ε-Co** est caractérisée sur le diffractogramme par une bande à 1,85 Å qui correspond à la réflexion (311) de cette phase [6]. Les autres raies de la phases ε-Co, (221) et (310), sont confondus respectivement avec les raies (00.2) et (10 .1) de la phase hc. Pour cet échantillon, la décomposition du diffractogramme s'est donc révélée délicate. Néanmoins en plus de l'apparition de la phase ε-Co, on observe sur le diagramme de diffraction une contribution importante de la phase cfc. La morphologie de la poudre montre une population constituée d'un mélange de petites particules et de plaquettes.

Cette étude confirme que la formation d'une phase hc majoritaire avec une faible proportion de phase cfc est une condition nécessaire à la formation de fils.

Tailles des cristallites

Pour [NaOH] = 0,05 M : les cristallites sont isotropes. Ils ont une taille moyenne de 16 nm pour les deux directions cristallographiques [10.0] et [00.2], c'est-à-dire perpendiculairement et parallèlement à l'axe c de la phase hc. La diffraction des RX donne une moyenne de la taille des cristallites sur l'ensemble de la poudre. Le faible rapport d'aspect des bâtonnets et une proportion importante de cœurs métalliques dans les oursins, expliquent qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence l'anisotropie des cristallites pour les bâtonnets.

Pour [NaOH]= 0,1 M et 0,15 M : une **anisotropie des cristallites** est observée en accord avec la forte anisotropie de forme. Dans la direction suivant l'axe c, la taille moyenne des cristallites, $L_{00.2}$, est généralement deux fois plus grande que celle dans la direction perpendiculaire [10.0]. Cependant cette différence entre les tailles moyennes selon les deux directions est faible comparée aux dimensions des fils observés en microscopie électronique. La contribution des cristallites des cœurs des oursins dans la moyenne des tailles peut expliquer cette faible différence. Mais il y a aussi le fait que les fils sont souvent distordus comme l'ont montré les images MET. Cela indique que l'ensemble d'un fil ne peut se trouver en totalité en position de Bragg sous le faisceau des rayons X. De ce fait la mesure de la taille des cristallites suivant l'axe c peut ne pas refléter la taille réelle du fil même si celui-ci est monocristallin. Nous pouvons toutefois conclure que l'anisotropie des cristallites traduit **un rapport d'aspect élevé des nanofils et une croissance privilégiée suivant l'axe c de la phase hc**.

Taux de fautes d'empilement

Pour les bâtonnets préparés avec [NaOH] = 0,05 M le taux de fautes d'empilement est de 15 %. Dans le cas des fils, ce taux augmente avec la concentration d'hydroxyde de sodium, passant de 16 % pour 0,1 M à 40 % pour 0,15 M d'hydroxyde de sodium. **Le rapport d'aspect élevé des fils n'est donc pas dû à une structure peu fautée de la phase hc**. Au contraire, nous pouvons remarquer que pour l'échantillon préparé avec 0,15 M d'hydroxyde de sodium, malgré un taux de fautes d'empilement très élevé de 40%, des fils sont obtenus. De plus pour cet échantillon, la diminution des cœurs des oursins observée en MET nous indique que **les fautes d'empilement sont localisés sur les fils**.

Conclusion

En conclusion, la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse des particules permet d'orienter la croissance des particules et modifie leur structure. Les fils semblent être constitués d'une structure hexagonale très fautée. La formation d'une phase hc majoritaire est nécessaire mais pas suffisante pour former des fils.

En effet, pour des faibles concentrations d'hydroxyde de sodium, la phase hc peu fautée est favorisée. Une telle structure ne correspond pas forcément à l'apparition des fils les plus longs. En augmentant la concentration d'hydroxyde de sodium, la croissance anisotrope des aiguilles est favorisée suivant l'axe c de la phase hc, passant d'une forme de bâtonnet à celle de fils. Elle s'accompagne aussi d'une augmentation du taux de fautes d'empilement. Mais au delà d'une concentration critique la phase cfc apparaît ainsi que la phase ε-Co. Ce changement structural accompagne le changement morphologique que constitue le passage des fils au mélange de plaquettes et de sphères.

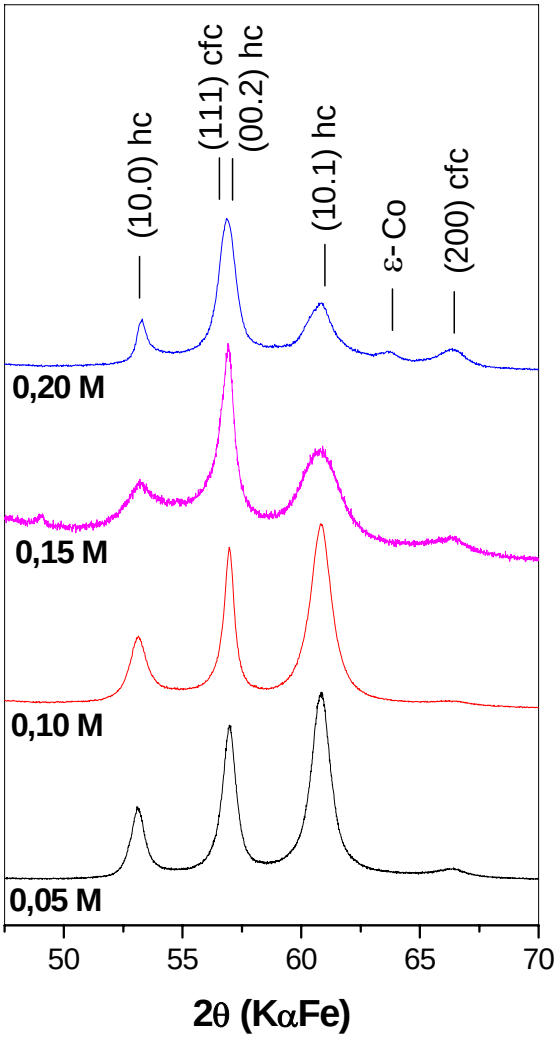


Figure III-9 : Diffractogramme des poudres de $Co_{80}Ni_{20}$ préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium

[NaOH]	Morphologie	x %	δ	$L_{10.0}$ (nm)	$L_{00.2}$ (nm)
0,05 M	oursins de bâtonnets	18	0,15	17	16
0,10 M	oursins de fils	16	0,16	15	30
0,15 M	oursins de fils	25	0,4	12	24
0,20 M	plaquettes et sphères	-	-	-	-

Tableau III-2 : Résultats des analyses des diffractogrammes des partciules de $Co_{80}Ni_{20}$ préparées avec différentes concentrations de soude, où x est la proportion de phase cfc, δ le taux de fautes d'empilement dans la phase hc, $L_{10.0}$ et $L_{00.2}$ représentent la taille des cristallites suivant les directions [10.0] et [00.2].

III.1.1.4. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$

a) Diffraction des rayons X

Le contrôle précis de la basicité lors de la synthèse des particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ a permis de modifier leur morphologie (cf. II-4.3). Pour des concentrations d'hydroxyde de sodium croissantes, nous avons obtenu dans l'intervalle [0,1125M-0,175M] des fils, des particules de formes hybrides et des plaquettes. Nous allons nous intéresser à la structure de ces différentes formes.

Les diffractogrammes des rayons X de ces poudres sont présentés à la figure III-10. La proportion de phase cubique, les valeurs des dimensions des cristallites selon les directions [10.0] et [00.2] et le taux de fautes d'empilement de la phase hc déduit de l'analyse des diffractogrammes sont reportés dans le tableau III-3.

Analyse des phases hc et cfc

Pour la proportion des phases hc et cfc, nous constatons une nette différence entre les fils, d'une part, et les particules de forme hybride et les plaquettes, d'autre part. En effet pour les **fils**, on retrouve **une phase hc majoritaire** comme dans le cas des fils de composition $Co_{80}Ni_{20}$. Alors que pour les particules de forme hybride et les plaquettes, la proportion de phase cubique devient très importante, et peut **atteindre 50%** (Tableau III-3).

Pour les **plaquettes**, contrairement à la composition $Co_{80}Ni_{20}$, nous pouvons noter qu'il n'y pas apparition de la phase ε-Co, la structure est constituée d'un **mélange équivalent des phases hc et cfc**.

Tailles des cristallites de la phase hc

Pour les **fils**, la taille moyenne des cristallites suivant la direction [10.0] est de 8 nm et de 17 nm suivant la direction [00.2]. L'anisotropie des cristallites confirme **une croissance préférentielle suivant l'axe c de la phase hc.**

Pour l'échantillon formé majoritairement **de plaquettes et diabolos** préparé avec une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,175 M, les tendances des dimensions sont inversées : soit 25 nm suivant la direction [10.0] et 15 nm suivant la direction [00.2]. Elles indiquent la présence de phase hc dans les plaquettes et que dans ces particules la croissance de la phase hc est favorisée pour les directions **perpendiculaires à l'axe c.**

Pour les particules hybrides, la taille moyenne suivant la direction [00.2] est supérieure à celle de la direction [10.0]. Cependant cette différence s'estompe avec la diminution de la longueur des particules hybrides liée à l'augmentation de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse. De plus nous pouvons constater que la taille moyenne des cristallites suivant la direction [10.0] des différentes particules est très proche du diamètre de leur tige mesuré sur les images MET. Ces deux informations nous font **supposer que la tige des particules est de structure hexagonale**. Par voie de conséquence, comme la phase cubique représente 50 % de la structure, les extrémités des particules formées de plaquettes doivent cristalliser principalement dans la structure cubique à faces centrées. Cette hypothèse sera étayée ultérieurement par l'étude en microscopie haute résolution.

Taux de fautes d'empilement

Les résultats des analyses présentées tableau III-3 indiquent qu'il n'y pas de relation directe entre le taux de fautes d'empilement dans la phase hc et la proportion de phase cfc.

On constate un taux de faute d'empilement faible lorsque la croissance de la phase hc est favorisée perpendiculairement à l'axe c comme dans le cas des plaquettes.

Au contraire lorsque la croissance est suivant c dans le cas des tiges, la densité de fautes d'empilement est importante. Comme le montrent les résultats reportés tableau III-3, l'évolution du taux de faute d'empilement de la phase hc suit les variations de la taille moyenne des cristallites suivant la direction [10.0]. **Plus le diamètre des fils et des tiges des particules de forme hybrides sont faibles, plus la phase hexagonale est fautée.** Ceci va dans le sens d'une structure hexagonale des tiges pour les haltères.

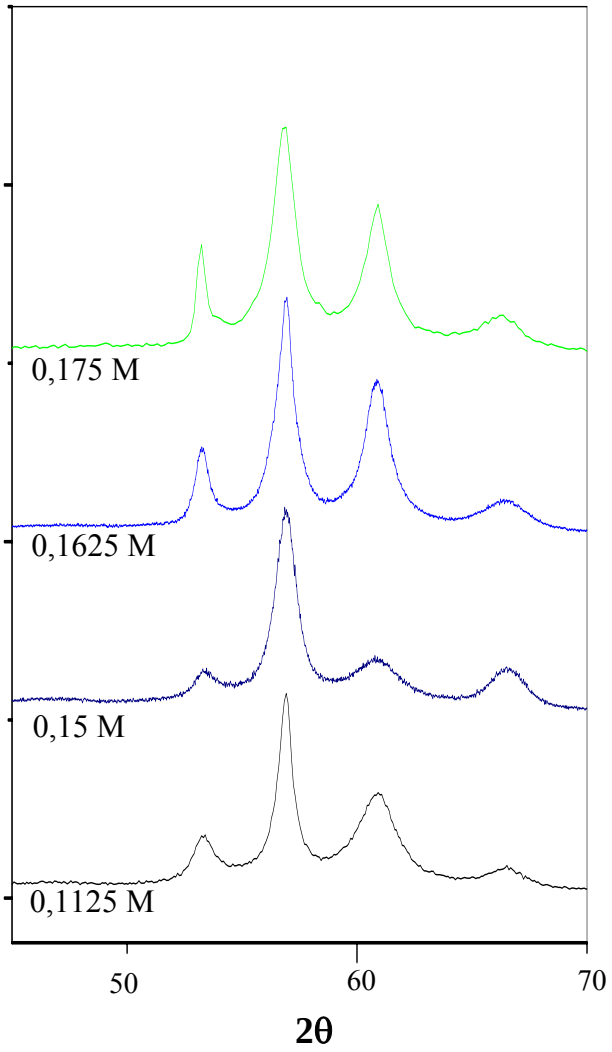


Figure III-10 : Diffractogrammes des poudres de $Co_{50}Ni_{50}$ préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium.

		DRX				MET
[NaOH]	**Morphologie**	**x(%)**	**δ**	**$L_{10.0}$ (nm)**	**$L_{00.2}$ (nm)**	**D (nm)**
0,1125 M	Fils	28	0,40	8	17	8
0,1375 M	haltères longs	50	0,64	7	12	6
0,15 M	Haltères longs et punaises	50	0,52	7	11	5
0,1625 M	Haltères courts	40	0,25	13	17	14
0,175 M	plaquettes et diabolos	45	0,17	25	15	-

Tableau III-3 : Résultats des analyses des diffractogrammes où x est la proportion de phase cfc, δ le taux de fautes d'empilement dans la phase hc, $L_{10.0}$ et $L_{00.2}$ représentent la taille des cristallites suivant les directions [10.0] et [00.2].

b) Etude en microscopie haute résolution des particules de $Co_{50}Ni_{50}$

La microscopie électronique à transmission en haute résolution va nous permettre de déterminer la structure locale des particules. En effet la transformée de Fourier des images haute résolution permet de distinguer la structure cubique de la structure hexagonale.

Pour les particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$, les images d'une portion de tige (figure III-11) et des extrémités des fils ou des particules de forme hybride (figure III-12) montrent des microstructures très fautées. Des lignes de contrastes perpendiculaires à l'axe de la particule anisotrope apparaissent régulièrement sur l'ensemble de la particule et correspondent aux fautes d'empilement.

Les transformées de Fourrier des images de la tige et de l'extrémité des particules (figure III-13 et III-14 respectivement) et l'attribution des taches de diffraction indiquent :

- une structure hexagonale pour la tige des particules avec $[2\bar{1}\bar{1}0]$ comme axe de zone.
- une structure cubique pour l'extrémité des particules avec $[0\bar{1}\bar{1}]$ comme axe de zone

Cette séparation de phases entre la tête et la tige des particules explique la proportion importante de phase cubique trouvée lors de l'analyse des diffractogrammes des particules de $Co_{50}Ni_{50}$ de formes hybrides.

L'analyse des images TF montre que les directions [111] de la phase cubique et [00.2] de phase hexagonale sont confondus et suivant l'axe de révolution de la particule. Nous avons donc une croissance épitaxiale entre la tige, de structure hexagonale, et l'extrémité de la particule, de structure cubique. La croissance de la phase hexagonale a lieu suivant l'axe c et la famille de plans (10.0) se développe. En revanche pour les extrémités de structure cubique la croissance s'effectue plutôt perpendiculairement à la direction [111]. Pour cette partie on observe donc un développement des plans denses ce qui n'était pas le cas de la tige.

Ces particules sont donc issues d'un mécanisme en deux étapes de croissance différentes.

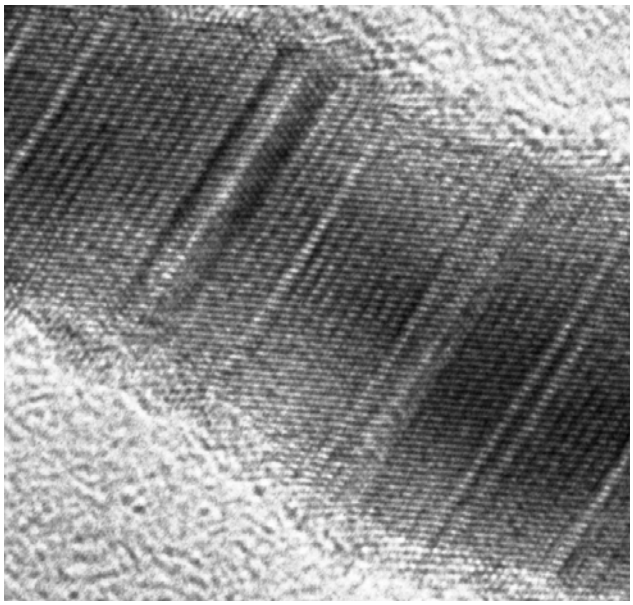


Figure III-11 : Images de METHR d'une portion de fil de $Co_{50}Ni_{50}$.

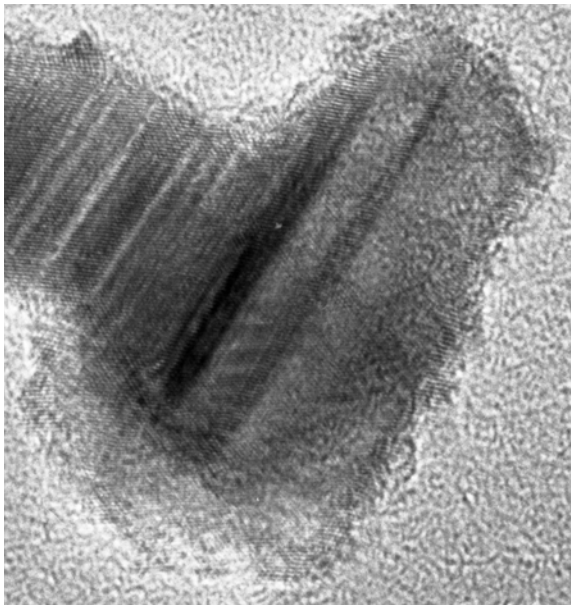


Figure IV-12 : Images de METHR de l'extrémité d'une particule de $Co_{50}Ni_{50}$.

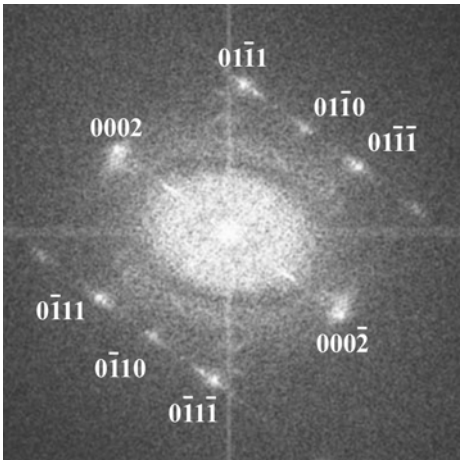


Figure IV-13 : Transformée de Fourier sur une zone centrée sur la tige des particules de $Co_{50}Ni_{50}$.

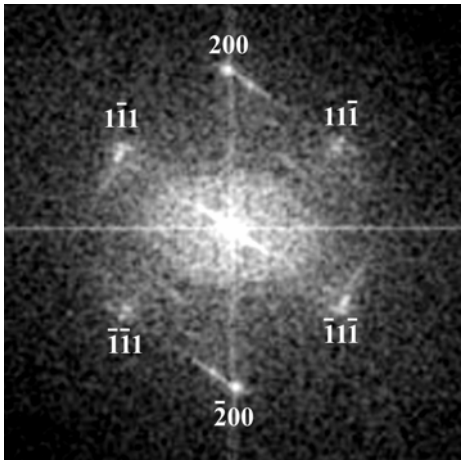


Figure IV-14 : Transformée de Fourier sur une zone centrée sur la tête des particules de $Co_{50}Ni_{50}$.

c) Conclusion

La concentration de soude a permis de contrôler la forme des particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$. Des fils, des particules hybrides et des plaquettes sont obtenus lorsque la basicité du milieu est progressivement augmentée. Ces modifications morphologiques s'accompagnent de changements structuraux.

Les fils cristallisent majoritairement dans la phase hexagonale et la croissance a lieu parallèlement à l'axe c de cette phase.

Les particules hybrides cristallisent dans un mélange équivalent de phases hc et cfc , la microscopie électronique a permis de localiser la phase hexagonale dans la tige et la phase cubique dans les plaquettes latérales. La croissance a lieu parallèlement à l'axe c pour la tige et perpendiculairement à la direction [111] pour les plaquettes. On note que ces particules présentent une forte densité de fautes d'empilement surtout lorsque le diamètre de la tige est très fin.

Les plaquettes préparées avec une concentration de soude plus élevée cristallisent aussi dans un mélange équivalent de phases hc et cfc et la croissance de la phase hc a lieu perpendiculairement à l'axe c.

III.1.2. Analyse chimique locale de la composition des particules

Nous avons réalisé une étude de la composition chimique locale des particules bimétalliques de cobalt-nickel grâce aux analyses EDX et à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

Les analyses EDX locales sont effectuées parallèlement à l'observation en microscopie électronique à transmission. La sonde, de 25 nm de diamètre, est centrée sur différentes parties des particules anisotropes. Les spectres d'émission X obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel qui permet d'estimer la proportion des éléments (cobalt, nickel et ruthénium) par une méthode semi-quantitative.

Afin de déterminer la répartition des éléments dans nos particules à l'échelle nanométrique, notamment pour les particules de formes hybrides, nous avons aussi fait appel à une technique relativement récente de spectroscopie de perte d'énergie (EELS) en mode imagerie filtrée. Ce type d'analyse requiert un microscope électronique équipé d'un filtre en énergie, ici le filtre Gatan, qui permet d'associer l'image filtrée à l'image électronique. Il est possible d'obtenir une cartographie des éléments cobalt et nickel avec une résolution de l'ordre du nanomètre en plaçant la fenêtre de sélection d'énergie sur le seuil d'ionisation de l'élément choisi.

III.1.2.1. Analyse locale des fils de $Co_{80}Ni_{20}$

Les analyses EDX locales ont été réalisées sur les particules de $Co_{80}Ni_{20}$ préparées avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium. Ces particules ont une morphologie d'oursin. Elles sont composées d'un cœur métallique à partir duquelle croissent des fils. Ces derniers présentent une tige de diamètre nanométrique et une tête évasée.

La superposition des spectres EDX normalisés sur le pic du cobalt effectués respectivement sur une tête et une tige d'un même fil montre clairement la variation de la proportion cobalt-nickel entre la tête et la tige (figure III-15). En effet le signal du nickel est plus important dans le spectre d'une zone centrée sur la tête comparé à celui centré sur la tige.

Les résultats des analyses EDX effectuées sur un grand nombre de fils de $Co_{80}Ni_{20}$ sont rassemblés dans le tableau III-4. La présence de cobalt et de nickel est détectée dans toutes les parties de l'échantillon, aussi bien dans le cœur des oursins, les tiges et les têtes des fils. Mais une variation de composition est mise en évidence dans les différentes parties de l'échantillon. Bien que le pourcentage d'erreur puisse atteindre 5%, les résultats de la quantification réalisée donnent la tendance de l'évolution de la composition dans les différentes parties des particules. Les analyses effectuées indiquent en moyenne :

- un léger enrichissement en cobalt des cœurs par rapport à la tige des fils
- un enrichissement important en nickel des extrémités des fils par rapport à la tige.

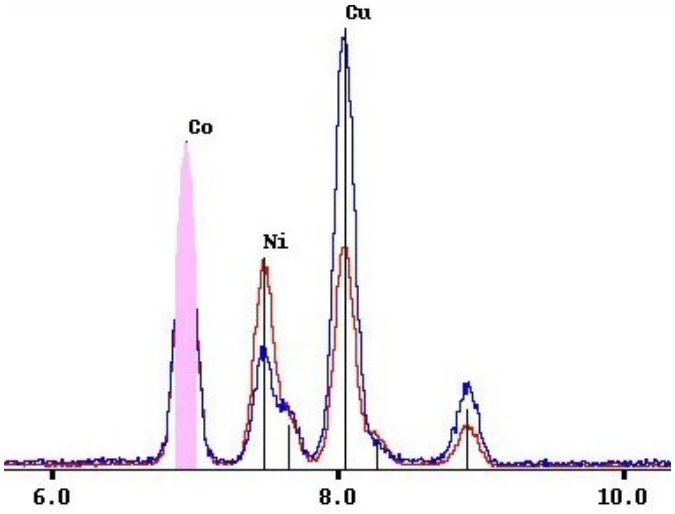


Figure III-15 : Superposition des spectres EDX effectués sur une tête (rouge) et la tige (bleu)d'un même fil normalisés sur le pic du cobalt.

Tête		Tige		Cœur	
%moyen Co	%moyen Ni	%moyen Co	%moyen Ni	%moyen Co	%moyen Ni
58	42	75	25	82	18

Tableau III-4 : Composition moyenne du cobalt et du nickel des particules de composition globale $Co_{80}Ni_{20}$ mesurée par analyses EDX locales sur différentes parties (cœur, tige et tête) de la particule.

III.1.2.2. Analyse de la composition des particules hybrides de $Co_{50}Ni_{50}$

a) EDX locale

Les analyses EDX globales des poudres confirment des compositions équimolaires de cobalt et de nickel dans les échantillons. Des analyses EDX locales avec le microscope HRTEM sur des zones de 25-30 nanomètres de diamètre centrées soit sur les tiges, soit sur l'extrémité des particules hybrides ont été effectués. Dans le tableau III-5 y sont reportés les valeurs moyennes sur plusieurs mesures.

Comme dans le cas des fils de $Co_{80}Ni_{20}$, les particules de forme hybride de $Co_{50}Ni_{50}$ présentent une **différence de composition** entre la tête et la tige des particules. En effet un enrichissement en nickel par rapport à la composition nominale est observé sur les plaquettes. Tandis que pour les tiges la composition est plus riche en cobalt.

[NaOH]	Morphologie	Analyse globale		Tige centrale		Plaquettes	
		%Co	%Ni	%Co	%Ni	%Co	%Ni
0,1125 M	Fils	48	52	62	38	31	69
0,15 M	haltères longs	48	52	67	33	41	59
0,1625 M	haltères courts	50	50	70	30	40	60

Tableau III-5 : Résultats des analyses EDX locales sur les différentes parties des particules de $Co_{50}Ni_{50}$.

b) EELS

Nous avons fait appel à l'imagerie EELS pour déterminer la répartition locale du cobalt et du nickel dans les particules. Cette technique permet des cartographies des éléments avec une résolution de l'ordre du nanomètre

Les images filtrées en énergie montrant la répartition du cobalt et du nickel dans les particules en forme d'haltère sont présentées figure III-16. Pour chacune des cartographies les zones les plus éclairées correspondent aux concentrations les plus importantes de chacun des éléments. L'intensité de l'image correspondant à l'énergie filtrée pour le nickel est plus importante sur les têtes en forme de plaquette que sur les tiges. Ceci montre une localisation du nickel majoritairement dans les plaquettes terminales. Sur la même zone l'image correspondant à l'énergie filtrée pour le cobalt montre la présence du cobalt principalement dans les tiges et à la base des plaquettes.

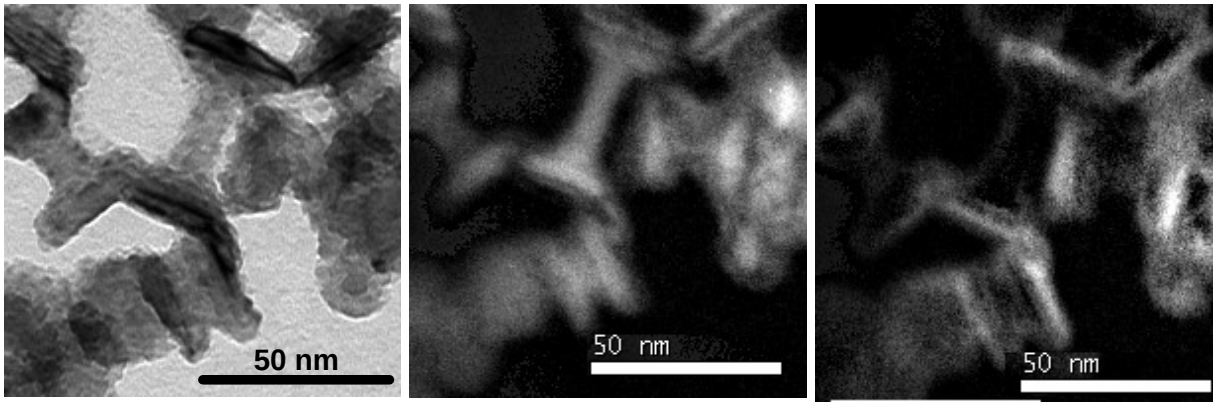


Figure III-16 : Images de microscopie à transmission associé à l'EELS des particules en forme d'haltère de $Co_{50}Ni_{50}$:
a) Image de MET (zero loss)
b) Cartographie du cobalt
c) Cartographie du nickel

Les cartographies EELS d'une plaquette de composition $Co_{50}Ni_{50}$ préparée avec [NaOH] = 0,175 M et vue sur la tranche montrent clairement que (figure III-17):

- le nickel est localisé à la surface de la plaquette
- le cobalt est localisé à l'intérieur.

Les plaquettes sont donc formées de trois couches successives de compositions différentes.

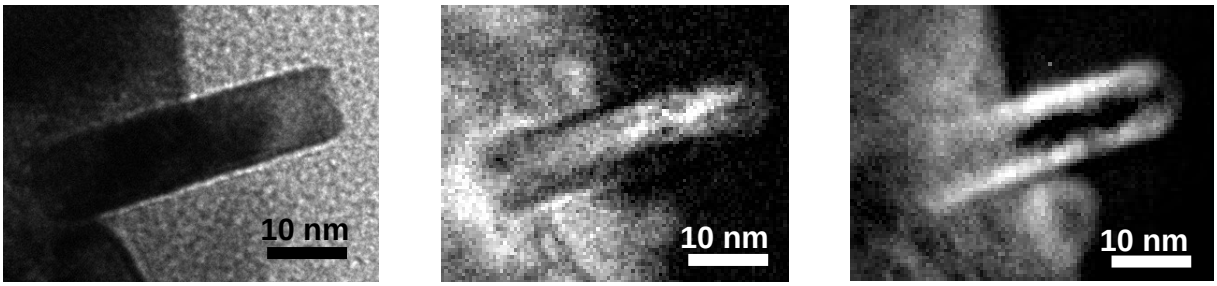


Figure III-17 : Images de microscopie à transmission associées à l'EELS d'une plaquette de composition $Co_{50}Ni_{50}$:
d) Image de MET (zero loss)
e) Cartographie du cobalt
f) Cartographie du nickel

III.1.2.3. Conclusion sur les analyses locales

Cette étude montre que pour les fils présentant une tête évasée et pour les particules de forme hybride, la variation de morphologie dans les particules est liée à la variation de composition. Pour les deux compositions étudiées l'extrémité des particules (têtes des fils et plaquettes des haltères) est enrichie en nickel par rapport à la composition nominale.

Pour les particules hybrides décrites par un mécanisme de formation en deux étapes on peut conclure que la première étape donnant la tige centrale fait intervenir majoritairement le cobalt et la deuxième étape donnant les plaquettes terminales fait intervenir en majorité le nickel.

Pour les plaquettes de composition $Co_{50}Ni_{50}$ l'analyse locale montre aussi qu'elles sont le résultat de la succession de deux étapes de croissance. La première donne une plaquette centrale de cobalt (ou riche en cobalt) et la seconde entraine la croissance de deux plaquettes de nickel sur la plaquette centrale.

Ces analyses montrent que le cobalt se réduit avant le nickel. On retrouve ici un résultat qui avait été mis en évidence dans des particules sphériques microniques et submicroniques de cobalt-nickel préparées en milieu polyol [7, 8]. Cela indique un comportement différent des deux cations métalliques vis-à-vis de la réduction en milieu polyol.

III.1.3. Conclusion sur les études structurales et la répartition des éléments cobalt et nickel

Cette étude a permis de mettre en lumière les relations entre la morphologie, la structure et la composition chimique locale des particules anisotropes de cobalt-nickel préparées en milieu polyol basique.

Les enseignements principaux sont les suivants:

- les fils métalliques cristallisent majoritairement dans la phase hexagonale avec une croissance selon l'axe c de cette phase ; la forme hybride des particules bimétalliques est liée à des variations de compositions locales importantes s'accompagnant de modifications structurales : la tige centrale riche en cobalt cristallise majoritairement dans la phase hc et les plaquettes latérales riches en nickel cristallisent majoritairement dans la phase cfc. Il sera intéressant par la suite de comprendre l'origine chimique de la précipitation séparée des deux métaux (chap. IV).
- l'obtention de la phase hc est nécessaire mais pas suffisante pour la formation de fils. En effet les plaquettes de $Co_{50}Ni_{50}$ formées en milieu basique cristallisent dans un mélange de phase hc/cfc 50/50 mais dans ce cas la croissance de la phase hc a lieu perpendiculairement à c. Les particules de $Co_{80}Ni_{20}$ synthétisées en milieu faiblement basique cristallisent très majoritairement dans la phase hc mais dans ce cas c'est la croissance du coeur qui est favorisée sans que ne se développent des fils à partir de ces coeurs.
- Un autre aspect de cette étude est la mise en évidence de quantités parfois importantes de fautes d'empilement dans la phase hexagonale. D'une manière générale le taux de fautes augmente lorsque la proportion de nickel augmente dans la composition, mais il n'est pas toujours relié à une proportion importante de phase cubique. Par ailleurs il semble que la densité de fautes augmente lorsque le diamètre des fils diminue sans que l'explication soit immédiate. La connaissance de la proportion relative des deux phases et du taux de fautes dans la phase hc pour chaque échantillon sera essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques présentées dans la partie suivante.

III.2. PROPRIETES MAGNETIQUES

Nous allons commencer par indiquer les informations que peuvent apporter le cycle d'hystérésis des particules magnétiques et par présenter un bref aperçu des processus de retournement de l'aimantation, avant de nous intéresser aux propriétés magnétiques des particules que nous avons synthétisées.

Nous analyserons l'évolution de l'aimantation à saturation Ms avant de nous focaliser principalement sur les grandeurs caractéristiques des cycles d'hystérésis (Hc, Mr/Ms et Ha). Les études sur Hc et Mr/Ms sont d'abord réalisées en fonction de la composition, puis en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium pour quelques compositions, qui ont montré des variations de morphologies importantes notamment les compositions $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$.

Les courbes d'aimantation ont été mesurées à température ambiante (300 K) avec un SQUID sur des poudres compactées.

III.2.1. Cycle d'hystérésis et propriétés magnétiques des particules

III.2.1.1. Cycle d'hystérésis

La mesure de l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué permet de déterminer les propriétés magnétiques de ce dernier. Le cycle d'hystérésis est obtenu en mesurant l'aimantation du matériau sous l'application d'un champ magnétique décroissant puis croissant. Il permet de déterminer les principaux paramètres qui définissent les propriétés magnétiques du matériaux : **L'aimantation à saturation Ms** est l'aimantation maximale du matériau, c'est une propriété intrinsèque du matériau, **l'aimantation rémanente Mr** est l'aimantation résiduelle après coupure du champ appliqué et **le champ coercitif Hc** est le champ à appliquer afin de retrouver une aimantation nulle du matériau, le **champ d'anisotropie Ha** correspond au champ de fermeture du cycle[9].

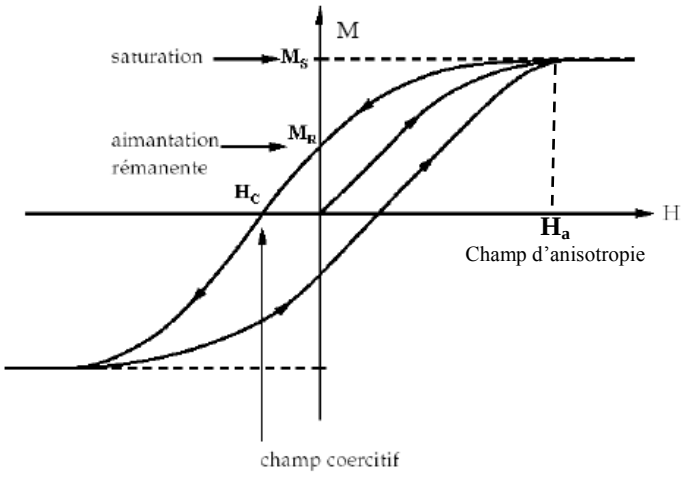


Figure III-18 : Schéma type d'un cycle d'hystérésis

III.2.1.2. Origine du phénomène d'hystérésis

Les mécanismes qui gouvernent ce phénomène d'hystérésis sont de natures différentes pour les matériaux massifs et les particules monodomaines.

Matériaux massifs

Les matériaux massifs ferromagnétiques se présentent en configurations polydomaines. Le phénomène d'hystérésis est dû à des déplacements irréversibles des parois[9].

En effet pour un matériau initialement non aimanté, sous l'effet d'un champ croissant, le processus d'aimantation peut se décomposer en trois étapes :

- d'abord pour les faibles champs, une augmentation de l'aimantation par des modifications réversibles telles que des rotations des moments de faibles amplitudes et des déformations et déplacements de parois,
- puis l'augmentation de l'aimantation se fait par des déplacements de parois irréversibles dus à des ancrages sur des défauts
- et enfin, l'aimantation atteint la saturation, avec la disparition des parois puis la rotation des moments magnétiques pour s'orienter selon la direction du champ externe.

L'irréversibilité du processus d'aimantation aux champs élevés est responsable du cycle d'hystérésis. Lors de la décroissance du champ extérieur, le matériau garde en mémoire

la direction de ce champ. Donc à champ nul, il subsiste une aimantation rémanente. Un champ supplémentaire, champ coercitif, est nécessaire pour vaincre cette aimantation.

Particules monodomaines

Dans le cas des particules monodomaines, les parois étant inexistantes par définition, le phénomène d'hystérésis ne peut pas être dû seulement aux retournements d'aimantation des particules[10]. Un champ minimum est nécessaire pour vaincre l'énergie d'anisotropie (magnétocristalline, de forme, de surface…) de la particule qui tend à conserver son aimantation. Les cycles d'hystérésis pour les particules monodomaines sont caractérisés par des aimantations rémanentes et des champs coercitifs élevés par rapport à ceux des matériaux massifs, ce qui en fait leur attrait.

III.2.1.3. Processus de retournement d'aimantation

Afin de mieux comprendre les propriétés des particules monodomaines et plus particulièrement l'origine du retournement d'aimantation pour ces dernières, plusieurs processus ont été envisagés pour modéliser ces systèmes. Ils mettent en œuvre des comportements collectifs différents des moments magnétiques[10].

- Si les moments magnétiques ou spins de la particule du système sont tous orientés dans la même direction, et qu'ils basculent à l'unisson, on parle de retournement cohérent. Il se produit pour des particules de faibles volumes.
- Pour des particules plus grandes, le retournement de l'aimantation se produit, à travers des configurations non uniformes, tous les moments ne basculent pas à l'unisson, on parle alors d'un retournement non cohérent.

Il existe différents types de retournement non uniforme possibles, dont quelques exemples sont schématisés figure III-19[10]. Les modes les plus courants sont :

- « curling » où les moments magnétiques locaux s'enroulent
- « bucking » (ou flambage), les moments ont un léger déphasage spatial.
- « fanning »
- « domino effect »

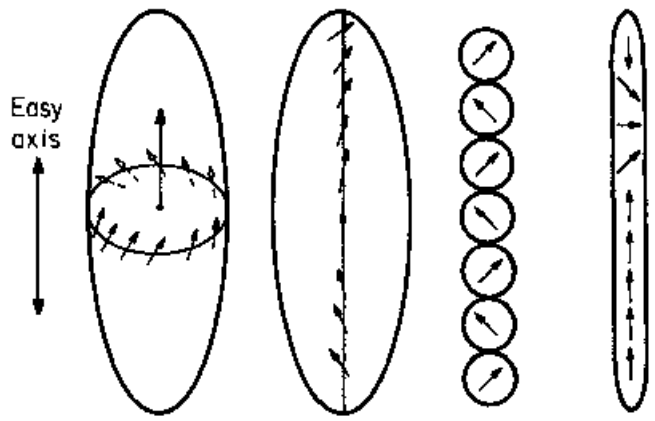


Figure III-19 : Schéma des différents modes de retournement non uniforme (curling, bucking, fanning, domino effect).

III.2.1.4. Modèle de Stoner et Wolhfarth

Pour le retournement cohérent d'aimantation, par sa simplicité, le modèle théorique développé par Stoner et Wohlfarth [11]sert souvent de référence.

On fait l'hypothèse que toute variation d'aimantation ne peut résulter que d'une rotation à l'unisson des moments magnétiques des particules.

Dans ce modèle, les particules sont monodomaines d'anisotropie uniaxiale et possèdent une forme élipsoïdale telle que l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de forme agissent dans le même sens.

L'étude du renversement d'aimantation[12] se réduit à définir le comportement de l'aimantation M soumis à un champ magnétique H, soit le cycle d'hystérésis M= f(H).

Soit θ l'angle entre la direction d'aimantation M et celle de l'axe de facile aimantation EA défini comme l'axe 0z du système, et φ l'angle entre la direction du champ appliqué H et celle de l'axe de facile aimantation EA (figure III-20), l'énergie du système peut s'écrire comme la somme trois contributions :

- L'énergie du champ magnétique démagnétisant E_D à l'origine de l'anisotropie de forme :

$$E_D = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2(N_a \cos^2\theta + N_b \sin^2\theta)$$

Où M_s est l'aimantation à saturation, N_a et N_b sont les coefficients de champ démagnétisant respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de facile aimantation.

- L'énergie magnétocristalline uniaxiale (limitée ici au second ordre):

$E_A = K_1 \sin^2\theta$

Où K_1 est la constante d'anisotropie magnétocristalline.

- L'énergie de couplage avec le champ appliqué H :

$E_H = - \mu_0 M_s^2 \cos(\varphi - \theta)$.

L'énergie totale peut s'écrire :

$$E = K \sin^2\theta - \mu_0 M_s^2 \cos(\varphi - \theta) \quad \text{avec} \quad K = K_1 + \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_b - N_a)$$

Où K est une constante d'anisotropie totale (magnétocristalline et forme) équivalente.

Les configurations stables du système, obtenues en minimisant l'énergie totale, impliquent l'existence d'une barrière d'énergie pour le retournement de l'aimantation. Cette barrière d'énergie est fournie par l'anisotropie du système. Elle diminue avec l'augmentation du champ H jusqu'à disparaître pour une champ critique H_c, défini ici comme le champ coercitif (figure III-21a).

Donc au-delà de H_c, l'énergie est suffisante pour vaincre l'anisotropie des particules et les aimantations basculent ensemble en même temps vers leur configuration stable d'énergie.

Pour des particules orientées dans la même direction [12](figure III-21b),

-si la direction de H est selon les axes de faciles aimantations,

soit $\varphi = \pi$, on a $H_c = \dfrac{2K}{\mu_o M_S}$ (valeur maximale)

-si la direction du champ H fait un angle φ avec les axes de faciles aimantations

On a $H_c < \dfrac{2K}{\mu_o M_S}$ et Hc s'annule pour $\varphi = 90°$

Pour des particules orienté aléatoirement

$Hc = 0{,}49 \times \dfrac{2K}{\mu_o M_S}$ et nous avons aussi $Mr/Ms = \dfrac{1}{2}$

Le champ d'anisotropie Ha passe par un minimum pour $\varphi = 45°$ et est maximal pour $\varphi = 0$ et $\varphi = 90°$.

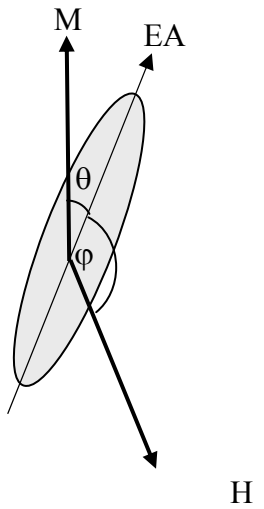


Figure III-20 : Schéma du système de référence,où θ est l'angle entre l'aimantation M et l'axe d'anisotropie EA et φ l'angle entre l'axe d'anisotropie et le champ extérieur appliqué H.

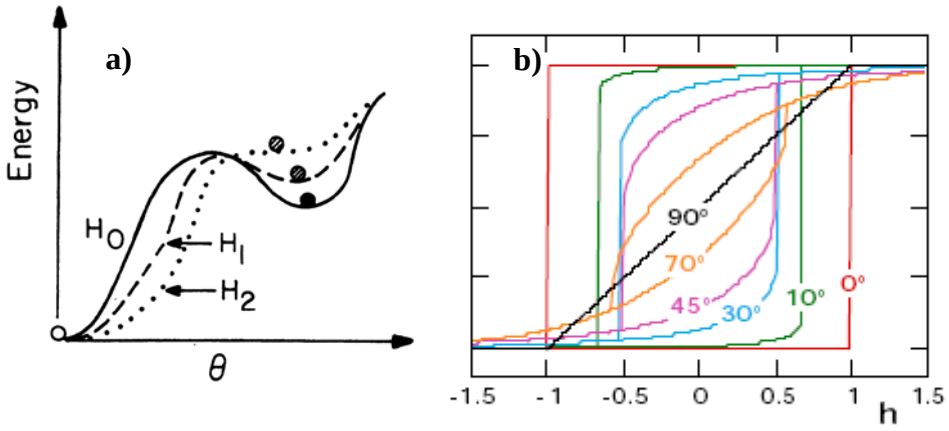


Figure III-21 :a) Schéma montrant l'abaissement de la barrière d'énergie avec l'augmentation du champ extérieur H, où $H_0<H_1<H_2$,
b) Cycles d'aimantation calculés selon le modèle de Stonner et Wohlfart pour différents angles φ.

III.2.1.5. Aimantation rémanente d'un système de particules aléatoirement orientées

Une aimantation rémanente réduite de 0,5 par rapport à l'aimantation à saturation n'est pas caractéristique du modèle de Stonner et Wohlfarth, mais dépend que de la géométrie du système[12].

En considérant un système de particules monodomaines à anisotropie uniaxiale, tels que la direction de l'axe d'anisotropie soit distribuée aléatoirement dans l'espace, l'aimantation rémanente du système s'écrit comme : $Mr = <|\cos\theta|> Ms$, où $<|\cos\theta|>$ représente la valeur moyenne de la valeur absolue des cosinus suivant toutes les orientations possibles dans l'espace considéré. Dans le cas 3D : Mr = 0,5 Ms.

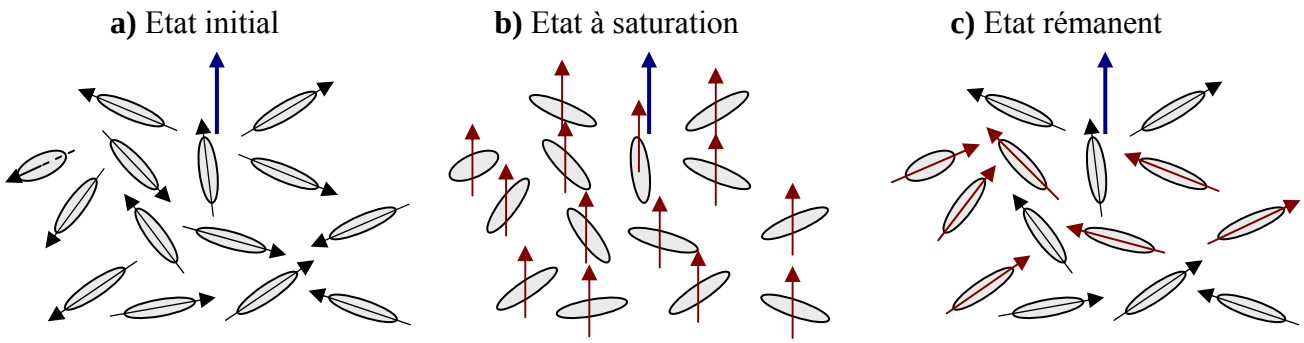


Figure III-22 : Orientations des moments magnétiques des particules monodomaines :
a) A l'état initial : H = 0 et M = 0
b) A saturation : H>0 et M = Ms
c) A l'état rémanent : H =0 et M = Mr

III.2.1.6. Influence de la concentration volumique

Le modèle de SW décrit les courbe d'aimantations de particules uniques. Dans les matériaux ou les assemblés de particules, les interactions dipolaires entre ces particules modifient les cycles d'hystérésis et contribuent à la diminution du champ coercitif. La formule suivante traduit la relation entre le champ coercitif Hc et la fraction volumique **p** de particules magnétiques dans un matériau composite[13]:

$Hc = Hc° \times (1- p)$ où Hc° est le champ coercitif d'une particule unique.

La compacité des poudres peut augmenter considérablement l'énergie dipolaire entre les particules. Elle se traduit par une diminution de la valeur du champ coercitif Hc par rapport à la valeur attendue Hc°

III.2.2. Aimantation à saturation Ms

A la figure III.23 est représentée les valeurs de l'aimantation à saturation par rapport à celle de l'échantillon massif Ms/Ms°, pour des particules de trois compositions chimiques (Co, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$) synthétisées avec plusieurs concentrations de soude. La morphologie des particules de cobalt correspondante a été étudiée au paragraphe II.4.1.1, celle de $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$, respectivement aux paragraphes II.4.2.2 et II.4.3.1.

Les particules synthétisées sont toutes ferromagnétiques à température ambiante. Dans certains cas leur aimantation à saturation, Ms, atteint celle du matériau massif de même composition, Ms°. Mais le plus souvent elle lui est inférieure.

Pour les trois compositions, les valeurs de l'aimantation à saturation les plus faibles sont observées pour les concentrations de soude intermédiaires. Elles correspondent à des particules finement divisées, les oursins de cobalt, les fils nanométriques de $Co_{80}Ni_{20}$ et les particules hybrides avec les tiges les plus fines pour la composition $Co_{50}Ni_{50}$.

Cette diminution de l'aimantation à saturation est liée à l'oxydation superficielle des particules. Les oxydes de cobalt et de nickel ne sont pas ferromagnétiques et donc les couches d'oxydes ne participent pas à l'aimantation à saturation. La chute de l'aimantation est d'autant plus grande que la surface exposée à l'oxydation est importante.

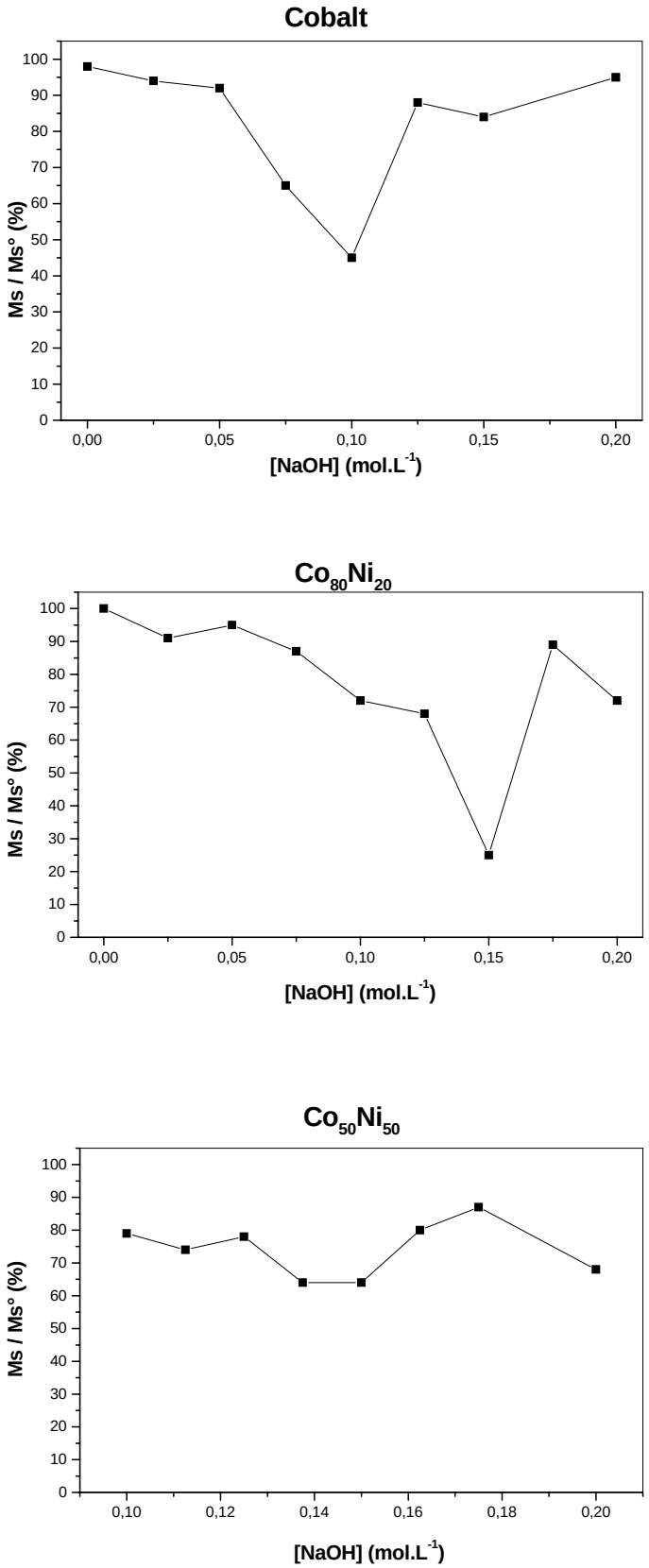


Figure III-23: Valeurs de l'aimantation à saturation par rapport à celle du massif (Ms/Ms°) , déduites des cycles d'hystérèse des poudres de cobalt, $Co_{80}Ni_{50}$ et $Co_{50}Ni_{50}$ préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium.

III.2.3. Courbes d'aimantation

III.2.3.1. Influence de la composition

Nous allons nous intéresser d'abord aux cycles d'hystérésis des particules de cobalt-nickel de compositions variées synthétisées avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium. La morphologie et la structure de ces particules ont été étudiées au paragraphe II.4.1.2 et III-1.1.2.

Les cycles d'hystérésis sont donnés figure III-24. Les valeurs de l'aimantation rémanente réduite **Mr/Ms** et celles du champ coercitif **Hc** sont représentées en fonction de la composition cobalt-nickel figure III-25.

La tendance générale montre que la valeur de Hc augmente avec la proportion de cobalt (figure III-25). Cette évolution n'est pas régulière. Elle se produit par paliers. Le rôle de la composition cobalt-nickel des particules sur la valeur de Hc est complexe car elle s'accompagne à la fois d'un changement morphologique et structural des particules.

Evolution des valeurs du champ coercitif

Pour les valeurs des champs coercitifs, deux sauts sont observés.

Le premier se situe entre la composition $Co_{30}Ni_{70}$ et $Co_{40}Ni_{60}$ (figure III-25 et figure III-24a), il coïncide avec une diminution notable du diamètre des fils, passant de 40 nm à 25 nm et entraînant une augmentation du rapport d'aspect. Il tend à montrer que l'anisotropie de forme est à l'origine des valeurs élevées de Hc.

Dans l'intervalle $Co_{40}Ni_{60}$ et $Co_{70}Ni_{30}$, Hc est constant et prend une valeur proche de 1500 Oe . Ceci est lié à la formation des particules anisotropes de **rapports d'aspect** assez élevés (>5).

Dans la figure III-25, le second saut du champ coercitif se produit pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$. Pour les compositions riches en cobalt, le champ coercitif est toujours supérieur à 2000 Oe. Ceci indique qu'une autre contribution s'ajoute à l'anisotropie de forme. Il s'agit certainement de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. En effet pour ces compositions, nous avons vu que les particules cristallisent majoritairement dans la phase hexagonale avec peu de fautes d'empilement. Cette structure est à l'origine d'une énergie magnétocristalline plus importante que celle de la structure cubique. On interprète cette valeur élevée de Hc comme le résultat d'une forte anisotropie de forme et de structure. Nous pouvons remarquer que la valeur maximale de Hc est obtenue pour la composition $Co_{90}Ni_{10}$. Les particules de

$Co_{90}Ni_{10}$ présentes des fils de diamètres homogènes et cristallisent majoritairement dans la phase hexagonale peu fautée. A cette composition correspond donc le meilleur compromis entre la morphologie, la structure et la composition pour favoriser un Hc important.

Evolution des valeurs de l'aimantation rémanente

En ce qui concerne l'aimantation rémanente réduite, nous observons une valeur élevée à partir de la composition $Co_{40}Ni_{70}$. Elle coïncide avec l'observation en microscopie de particules anisotropes allongées.

Les valeurs d'aimantation rémanente réduite atteignent rapidement un plateau à une valeur de 0,5 à partir de la composition $Co_{40}Ni_{60}$ jusqu'à celle du cobalt pur (figure III-25). Elles sont en rapport avec la formation de fils de faibles diamètres avec des rapports d'aspect élevés. Cette valeur de 0,5 pour Mr/Ms nous indique que nous sommes en présence de systèmes de **grains monodomaines** anisotropes aléatoirement orientés.

Contrairement à Hc, la variation de l'aimantation rémanente réduite suit seulement celle la morphologie des particules avec la composition, indépendamment de leur structure. On peut en conclure que l'aimantation rémanente est principalement dictée par la morphologie des particules.

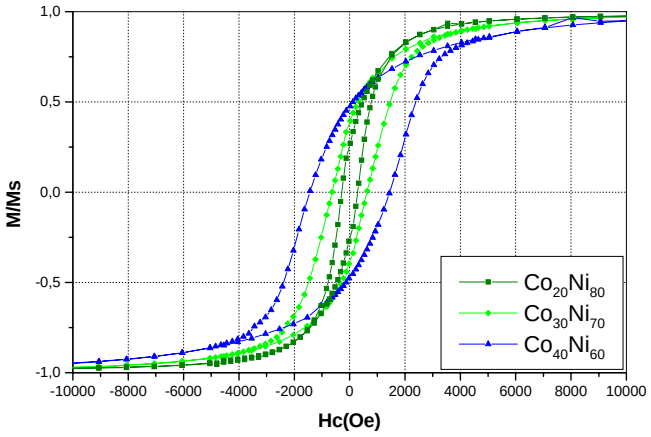


Figure III-24-a : Cycle d'hystérèse des poudres de composition $Co_{20}Ni_{80}$, $Co_{30}Ni_{70}$ et $Co_{40}Ni_{60}$

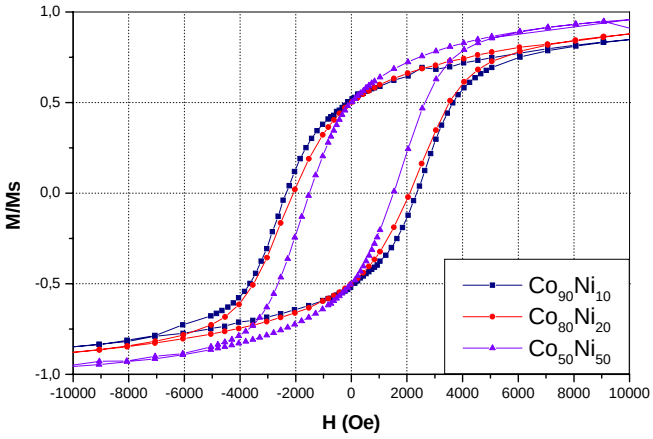


Figure III-24-b : Cycle d'hystérèse des poudres de composition $Co_{50}Ni_{50}$, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{90}Ni_{10}$

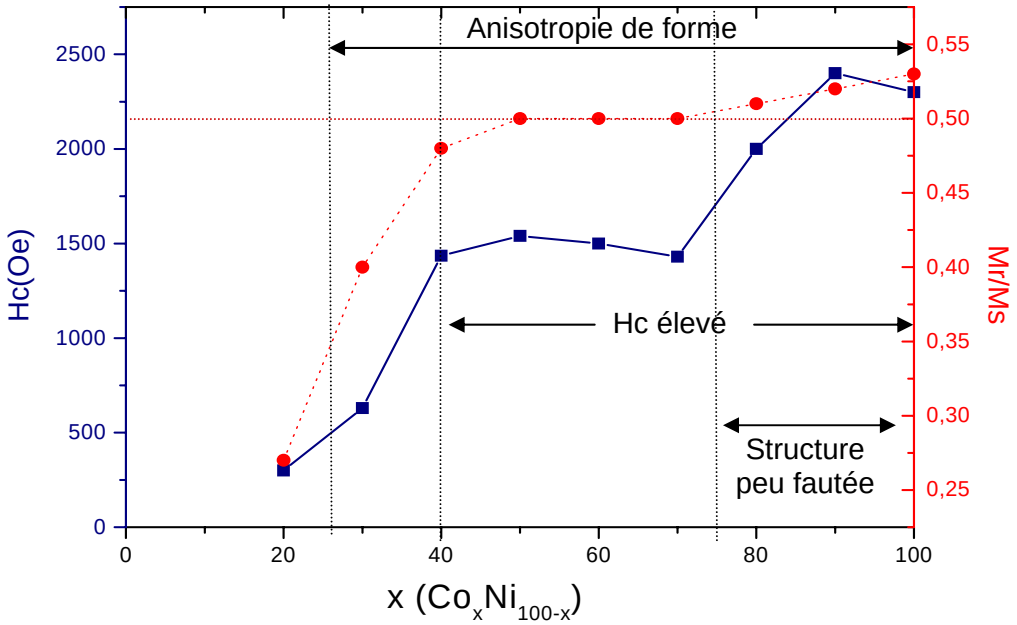


Figure III-25 : Variation du champ coercitif Hc (■) et de l'aimantation rémanente réduite Mr/Ms (●)en fonction de la composition de cobalt-nickel.

III.2.3.2. Propriétés magnétiques des particules riches en cobalt

Comme le montre l'exemple des particules synthétisées avec des compositions cobalt-nickel différentes, la morphologie et la structure des particules influencent fortement les propriétés magnétiques. Nous allons nous intéresser aux particules de $Co_{80}Ni_{20}$ et de cobalt afin de confirmer l'influence de ces deux paramètres indépendamment de la composition sur les valeurs de Hc et Mr/Ms.

III.2.3.2.1. Particules de $Co_{80}Ni_{20}$

La morphologie des particules et la structure ont été décrites aux paragraphes II.4.2.2. et III.1.1.3. La figure III-26 présente les variations du champ coercitif et de l'aimantation rémanente réduite en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée pour la synthèse des poudres de $Co_{80}Ni_{20}$. Trois domaines principaux sont localisés correspondant à des variations brutales de Hc et de Mr/Ms.

Morphologie

Les cycles d'hystérèse de la figure III-27 montrent qu'en passant d'une morphologie de bâtonnet à celle de fil, on observe une ouverture du cycle et il se referme lorsque les particules sont sous forme de plaquettes. Ces variations illustrent bien l'influence de la morphologie sur les propriétés magnétiques.

Des valeurs de champs coercitifs élevés de 1500 à 2000 Oe et une aimantation rémanent réduite égale à 0,5 sont trouvées dans une **fenêtre restreinte** en concentration d'hydroxyde de sodium, entre 0,075 M et 0,15 M. Dans ce domaine, nous avons observé en microscopie la formation des fils de 8 à 10 nm de diamètre et quelques centaines de nanomètres de long.

En dehors de ce domaine, avec une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,5 M, les images de microscopie électronique ont montré la formation d'oursins de bâtonnets. Le faible rapport d'aspect des bâtonnets et la proportion volumique importante des cœurs sont certainement à l'origine des faibles valeurs de Hc et Mr/Ms.

Avec une forte concentration d'hydroxyde de sodium (0,2 M), la chute des valeurs de Hc et Mr/Ms provient aussi certainement d'une modification de la morphologie des particules, un mélange de plaquettes et de sphères.

Ces variations des propriétés magnétiques associées à des modifications de forme des particules, nous confirment que la morphologie des particules est à l'origine de valeurs élevées du champ coercitif et de l'aimantation rémanente.

Structure

Dans le domaine des hauts champs coercitifs de la figure III-26, on constate des variations de valeurs entre 1500 et 2000 Oe. La morphologie des particules n'est donc sûrement pas le seul paramètre à considérer. Les fils obtenus avec 0,1 M et 0,15 M de soude présentent respectivement des taux de fautes d'empilement de 0,16 et 0,40 et des Hc de 2000 et 1500 Oe (figure III-28). Ils indiquent que l'augmentation des défauts dans la structure hexagonale à pour effet une diminution de Hc. Ceci est parfaitement compréhensible puisque les fautes d'empilement affectent l'organisation des atomes, donc des spins, sur les plans perpendiculaires à l'axe **c** qui est aussi l'axe d'aimantation facile de la structure hexagonale. La contribution de l'anisotropie magnétocristalline s'en trouve diminuée. Pour les fils, en plus de l'influence de la forme, il existe donc aussi une contribution de la structure pour les valeurs de Hc.

Une autre remarque que nous pouvons faire, est que la valeur de l'aimantation rémanente est moins affectée par la structure des particules.

III.2.3.2.2. Particules de cobalt

On observe une variation identique du champ coercitif **Hc** et de l'aimantation rémanente réduite **Mr/Ms** (figure III-25). Dans l'évolution des ces valeurs, on retrouve les domaines qui correspondent aux différentes morphologies observées en microscopie (cf II-4.1.1).

La valeur maximale du champ coercitif est de 2300 Oe pour une concentration de 0,1 M d'hydroxyde de sodium ; elle correspond à la formation d'oursins de pics d'une centaine de nanomètres. Ce que nous pouvons principalement remarquer, c'est que la fenêtre de concentration d'hydroxyde de sodium qui favorise des valeurs élevées de Hc et Mr/Ms est plus étroite que pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$. Ceci peut être expliqué par une variation plus brutale de la morphologie des particules de cobalt avec la concentration de soude.

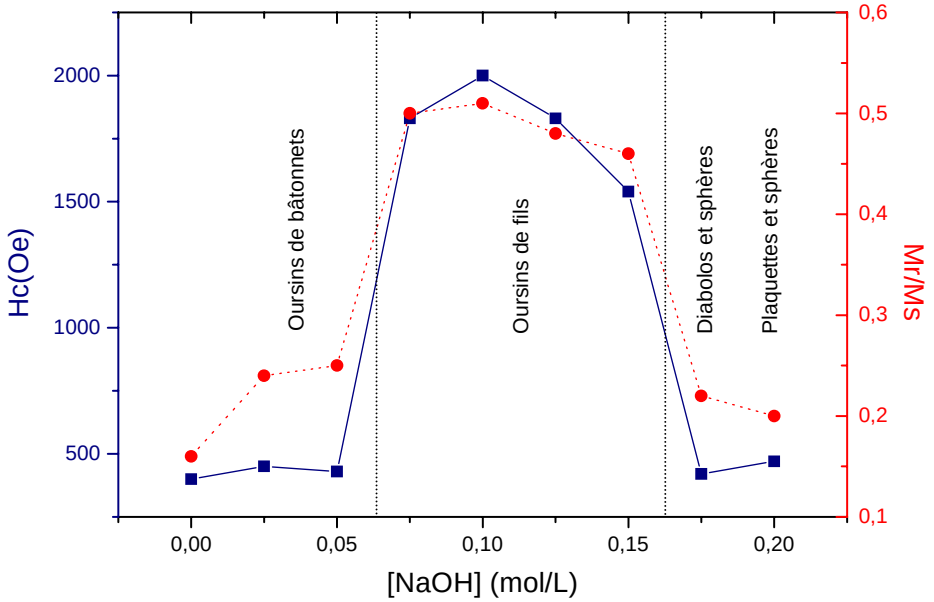


Figure III-26 : Variation du champ coercitif Hc (■) et de l'aimantation rémanente réduite Mr/Ms (●) en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée pour la synthèse des poudres de $Co_{80}Ni_{20}$.

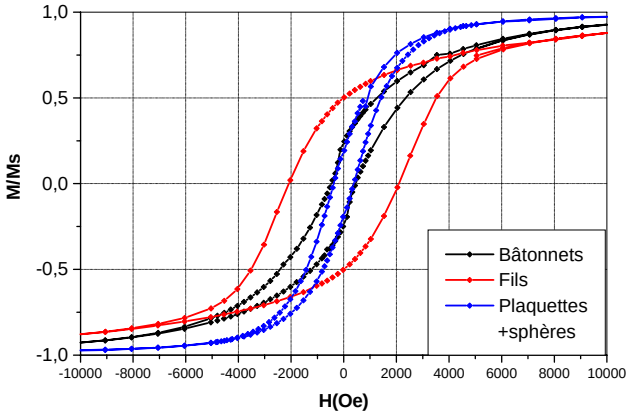


Figure III-27 : Cycle d'hystérèse des poudres de $Co_{80}Ni_{20}$ en fonction de leur morphologie

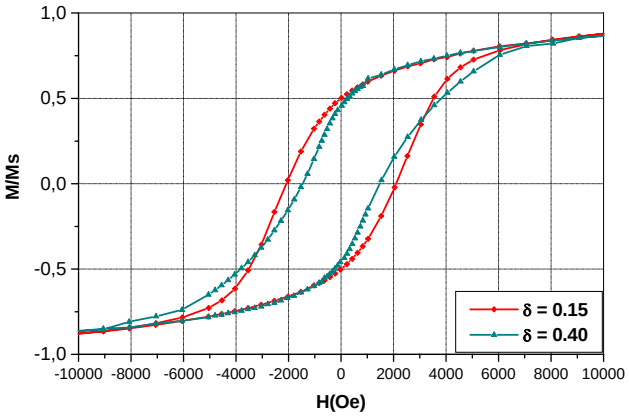


Figure III-28 : Cycle d'hystérèse des poudres de $Co_{80}Ni_{20}$ en fonction du taux de fautes d'empilement de la structure hexagonale

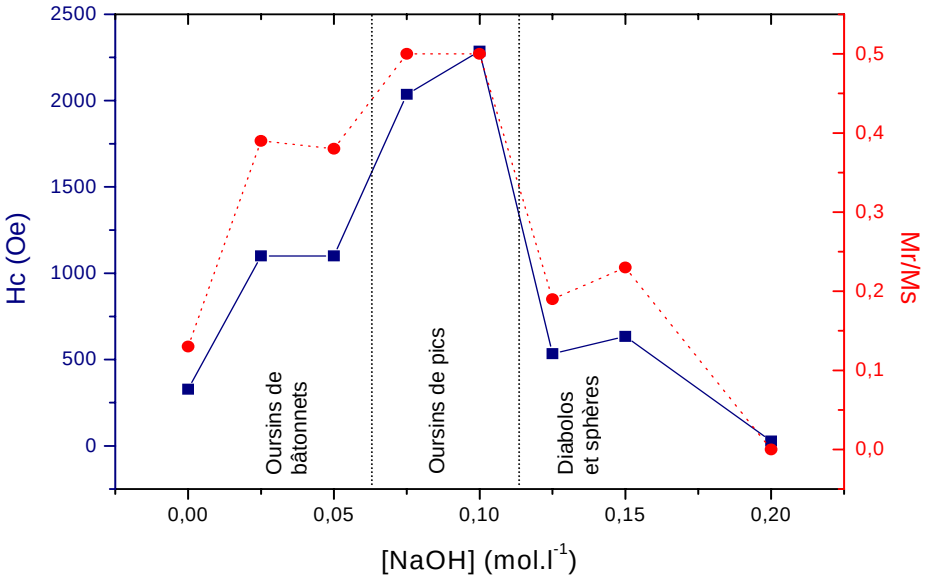


Figure III-29 : Variation du champ coercitif Hc (■) et de l'aimantation rémanente réduite Mr/Ms en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée pour la synthèse des poudres de Cobalt.

III.2.3.3. Cas des particules hybrides

Nous allons nous intéresser aussi aux particules de forme hybride pour voir l'influence d'une telle morphologie sur les propriétés magnétiques. Les analyses ont montré des variations de structure (III1.1.4) et de composition (III.1.2.2) sur les différentes parties des particules hybrides. Les haltères sont constitués d'un mélange de phases dans des proportions souvent quasi équivalentes, la tige des particules est enrichie en cobalt et cristallise dans la phase hc et les plaquettes des extrémités sont enrichies en nickel et de structure cfc.

III.2.3.3.1. Particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$

La morphologie des particules de composition $Co_{50}Ni_{50}$ a été décrite au paragraphe II.4.3 et leur structure et composition aux paragraphes III.1.1.4. et III.1.2.2.

Evolution du champ coercitif et de l'aimantation rémanente

La figure III-29 indique les variations de Hc et Mr/Ms des différents échantillons de $Co_{50}Ni_{50}$ synthétisés avec plusieurs concentrations d'hydroxyde de sodium.

La comparaison entre le cycle des fils et celui des plaquettes (figure III.30) illustre bien l'influence de la morphologie des particules sur les propriétés magnétiques. Pour les fils, le champ coercitif atteint une valeur de 1900 Oe alors que le cycle se referme lorsque l'on passe des fils aux plaquettes avec une valeur de Hc de 330 Oe seulement. On retrouve bien le résultat mis en évidence avec la composition $Co_{80}Ni_{20}$.

L'étude morphologique a montré que la longueur totale des haltères diminue progressivement lorsque la concentration de soude augmente dans la préparation. La figure III.29 montre que le champ coercitif et l'aimantation rémanente ne varient pas de manière monotone avec la longueur des particules hybrides. Hc et Mr/Ms prennent des valeurs minimums pour les haltères longs dont la tige est fine. Pour ces particules des valeurs très faibles de Hc sont observées, proches de celle mesurée pour les plaquettes. En revanche pour les haltères courts avec des tiges de diamètre plus élevé (13 nm), la valeur de Hc atteint 1360 Oe et se rapproche de celle des fils.

On notera néanmoins que la valeur de l'aimantation rémanente réduite reste une bonne indication de l'anisotropie de forme des particules. On constate qu'elle est de 0,5 pour les fils et autour de 0,4 pour les particules hybrides même lorsque le champ coercitif est faible (figure III-31).

Le domaine correspondant aux faibles valeurs de Hc est celui pour lequel les tiges de haltères ont les diamètres les plus faibles. Tout ce passe comme ci en dessous d'un diamètre de 5 nm la contribution de la tige centrale au champ coercitif devient faible. Ce phénomène peut être dû à une oxydation superficielle importante qui réduit encore le diamètre ferromagnétique ou à une structure très fautée comme l'a montrée la diffraction des rayons X (cf. III. 1.1.4).

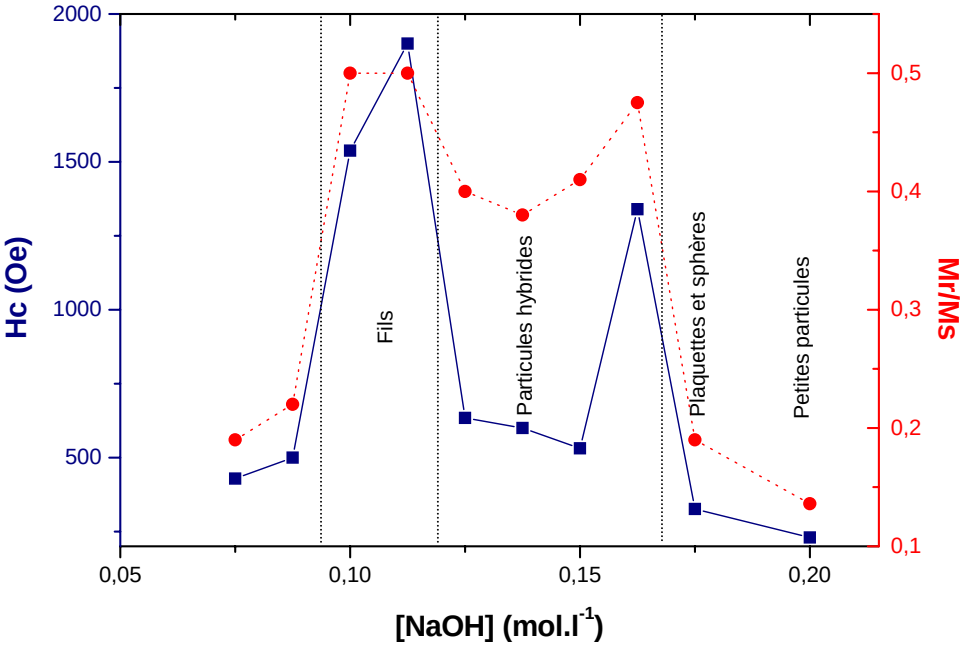


Figure III-29 : Variation du champ coercitif Hc (■)et de l'aimantation rémanente réduite Mr/Ms (●) en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée pour la synthèse des poudres de $Co_{50}Ni_{50}$.

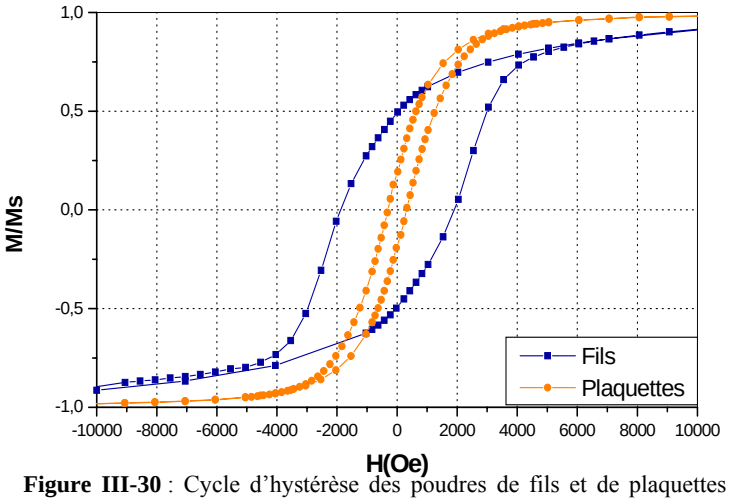


Figure III-30 : Cycle d'hystérèse des poudres de fils et de plaquettes de $Co_{50}Ni_{50}$

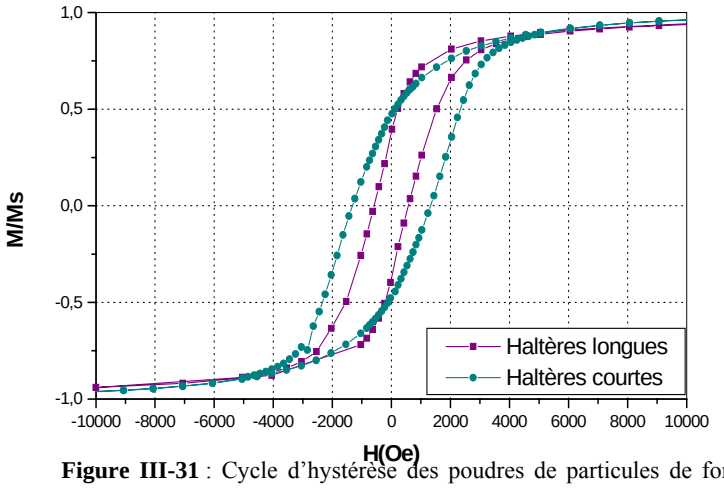


Figure III-31 : Cycle d'hystérèse des poudres de particules de forme hybride de $Co_{50}Ni_{50}$

III.2.3.3.2. Particules de composition $Co_{30}Ni_{70}$

Les variations du champ coercitif Hc et de l'aimantation rémanente réduite Mr/Ms (figure III-32) suivent l'évolution des morphologies des particules (cf paragraphe II.4.4). Les bâtonnets de $Co_{30}Ni_{70}$, correspondant à 0,1 M, présentent un champ coercitif de 600 Oe. Une valeur plus élevée est constatée pour les particules hybrides formées avec 0,125 M et 0,15 M d'hydroxyde de sodium, où le champ atteint 1000 Oe. Il est remarquable de voir que des particules de composition aussi enrichie en nickel puissent atteindre de telles valeurs. Il est probable qu'à l'image de la composition $Co_{50}Ni_{50}$ les tiges des particules de la composition $Co_{30}Ni_{70}$ soient enrichis en cobalt, expliquant ainsi les valeurs élevés du champ coercitif. Pour l'échantillon à plus forte concentration d'hydroxyde de sodium (0,175 M), où un mélange de plaquettes et de particules isotropes est observé en MET, le champ coercitif est très faible, de l'ordre de 100 Oe.

Pour des rapports d'aspect élevés, la valeur de Mr/Ms se situe entre 0,4 et 0,5, cas des bâtonnets et des particules hybrides. Alors que pour les plaquettes, elle retombe à 0,1.

Il faut noter que pour les particules $Co_{30}Ni_{70}$ de forme hybride, le diamètre des tiges observé en microscopie (10 nm) est plus élevé que celui des haltères à tige fine de composition $Co_{50}Ni_{50}$, et que l'on enregistre des valeurs plus élevées du champ coercitif supérieur à ceux des haltères à tige fine de $Co_{50}Ni_{50}$. Ceci vient appuyer l'hypothèse que c'est la diminution du diamètre des particules qui est l'origine de la chute des valeurs des champs coercitifs des particules hybrides de composition $Co_{50}Ni_{50}$ décrite au paragraphe précédent.

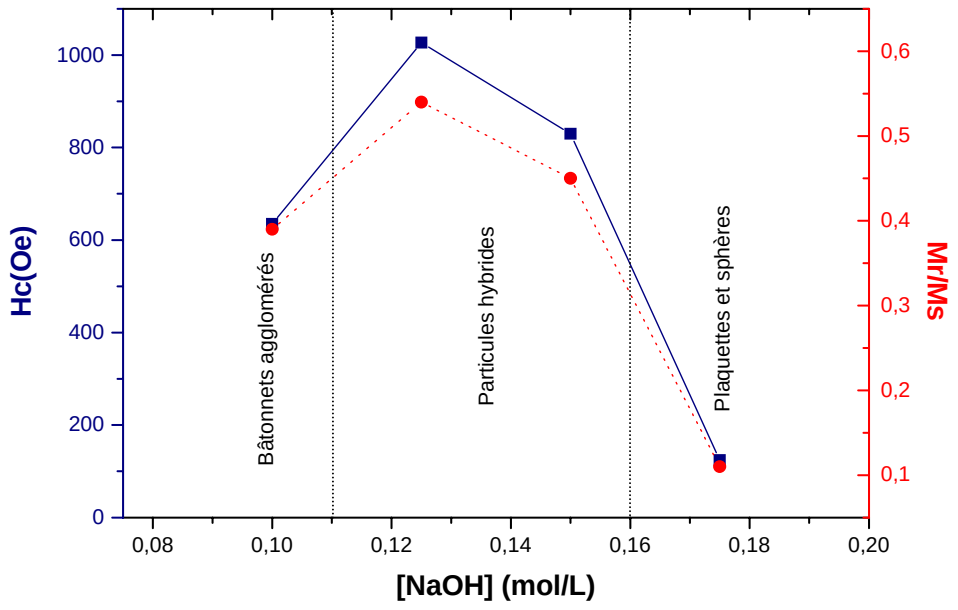


Figure III-32 : Variation du champ coercitif Hc (■)et de l'aimantation rémanente réduite Mr/Ms (●) en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée pour la synthèse des poudres de $Co_{30}Ni_{70}$.

III.2.3.4. champ d'anisotropie Ha

Le champ d'anisotropie est un bon indicateur de l'énergie d'anisotropie totale des particules. Le champ d'anisotropie Ha de fils monodomaines orientés parallèlement au champ extérieur H est égal à $2\pi Ms$ [14], si l'on considère seulement la contribution de l'anisotropie de forme. A cette valeur peut s'ajouter d'autres contributions dues à l'anisotropie magnétocristalline ou à l'anisotropie de surface.

A partir de l'aimantation à saturation des matériaux massifs, on en déduit pour les fils de cobalt une valeur de $2\pi Ms$ de 8800 Oe, et de 3050 Oe pour les fils de nickel. Comme l'aimantation à saturation des alliages coabalt-nickel varie linéairement entre les deux métaux purs, on a pour $Co_{80}Ni_{20}$ une valeur de $2\pi Ms$ de 7650 Oe et de 5900 Oe pour la composition $Co_{50}Ni_{50}$.

Pour le cobalt, à titre indicatif en comparant la valeur de 8800 Oe due à l'anisotropie de forme, à celle provenant de l'anisotropie magnétocristalline, qui prend une valeur maximale de 5800 Oe pour le cobalt de structure hexagonal, on voit que l'effet prédominant sur le champ d'anisotropie Ha est celui dû à la forme. Pour les alliages cobalt-nickel l'anisotropie magnétocristalline chute avec l'enrichissement en nickel et en particulier lorsque la structure devient cubique.

Les valeurs expérimentales de Ha de nos particules sont présentées au tableau III-6. Les valeurs de 8000 Oe pour les particules de cobalt et $Co_{80}Ni_{20}$ et de 6000 Oe pour les particules de $Co_{50}Ni_{50}$ sont supérieures à celle de l'anisotropie magnétocristalline maximale. Elles confirment que l'anisotropie de forme gouverne les courbes d'aimantation.

[NaOH] mol/L	**Ha (Co)** Oe	**Ha ($Co_{80}Ni_{20}$)** Oe	**Ha ($Co_{50}Ni_{50}$)** (Oe)
0	2500	5000	-
0,025	6500	7000	-
0,05	6500	7000	-
0,075	8000	7000	4500
0,1	8000	7500	6000
0,125	8000	7000	5000
0,15	5000	8500	3500
0,2	5000	3500	-

Tableau III-6 : Valeurs du champ d'anisotropie Ha déduites des cycles d'hystérèse des poudres de cobalt, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$, préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium.

La figure III-33 représente les champs d'anisotropie déduits des cycles d'hystérèses des particules synthétisées à 0,1 M d'hydroxyde de sodium de compositions cobalt-nickel variables ainsi que les valeurs des champs d'anisotropie attendues pour des fils monodomaines ($2\pi Ms$). Nous pouvons remarquer qu'à partir de la composition $Co_{50}Ni_{50}$ les champs d'anisotropie sont proches de la droite théorique. Ceci est en accord avec les études morphologiques observées en microscopie (II.4.1.2.) où l'on a constaté des fils d'une dizaine de nanomètres de diamètres et de rapport d'aspect élevé.

Cependant pour les fils de $Co_{80}Ni_{20}$, de structure hc peu fautée avec un axe c parrallèle à l'axe du fil, on aurait pu s'attendre à une contribution supplémentaire provenant de l'anisotropie magnétocristalline. Or nous n'obtenons qu'une seule valeur supérieure à $2\pi Ms$ (7650 Oe). Ceci peut s'expliquer par la contribution des cœurs liants les fils. Une valeur de 8500 Oe supérieur à $2\pi Ms$ est observée pour les fils synthétisés avec 0,15 M qui présentent de faibles proportions de cœurs.

L'amélioration de la morphologie et l'élimination des cœurs laissent donc espérer une augmentation de Ha.

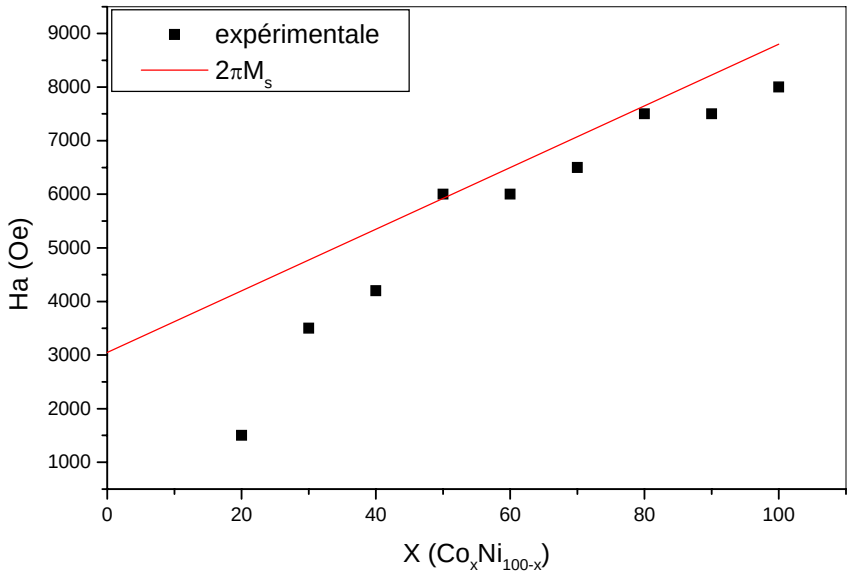


Figure III-33 : Estimation à partir du cycle d'hystérèse des valeurs du champ d'anisotropie Ha comparés aux valeurs des champs d'anisotropie théorique des fils selon de Sellmyer.

III.2.3.5. Confrontation avec le modèle de Stoner et Wolhfarth

Selon ce modèle pour un système constitué de particules uniaxiales monodomaines aléatoirement distribuées dans l'espace on a : Hc = 0,49 Ha.

Pour les fils de $Co_{80}Ni_{20}$ obtenus avec 0,1 M d'hydroxyde de sodium, nous obtenons une valeur d'environ 7500 Oe pour Ha et 2000 Oe pour Hc, soit un rapport de Hc/Ha de 0,27. Pour les fils de $Co_{50}Ni_{50}$ plus isolés, Ha est de 5000 Oe et Hc de 1900 Oe, soit Hc/Ha = 0,38. Nos valeurs sont donc inférieures à la valeur théorique du modèle SW. Mais comme nous le savons le modèle de Stonner et Wohlfarth est un modèle idéalisé.

Deux raisons peuvent être mises en avant pour expliquer cette différence avec le modèle :

- Des interactions dipolaires élevées dues à des poudres compactées ;
- Un mode de retournement non uniforme dû à la présence de défauts morphologiques ou structuraux.

Pour palier à ces problèmes et nous rapprocher du modèle, nous pouvons dans le premier cas isoler les particules les uns des autres en les diluant dans du PMMA et dans le deuxième cas améliorer la morphologie et la structure afin d'obtenir des fils isolés de meilleur cristallinité. Ces deux voies sont à creuser dans le futur pour obtenir des champs coercitifs encore plus élevés.

III.2.4. Anisotropie d'échange

Les mesures magnétiques effectuées à basse température (2K) sur des poudres de cobalt-nickel montrent un cycle d'hystérésis dissymétrique et décalé vers les champs négatifs. Ce phénomène, connu sous le nom d'anisotropie d'échange, est dû à la présence d'une couche d'oxyde en surface. Il a été mis en évidence par W.H. Meiklejohn en 1957 sur des particules de cobalt en les refroidissant sous champ avant de mesurer leur cycle d'hystérésis [15, 16]. Lors du refroidissement sous champ, la couche d'oxyde devient antiferromagnétique à une température inférieure à la température de Néel T_θ. Une direction privilégiée des spins à l'interface antiferromagnétique et ferromagnétique est favorisée, une anisotropie de surface supplémentaire est présente, figure III-34. Celle-ci est à l'origine du retard des basculements des spins dans les particules ferromagnétiques. En effet, outre le champ coercitif, un champ supplémentaire **He**, appelé champ d'échange, est nécessaire pour changer l'orientation des spins, figure III-35. Cette propriété est actuellement très étudiée pour des applications futures dans les couches minces.

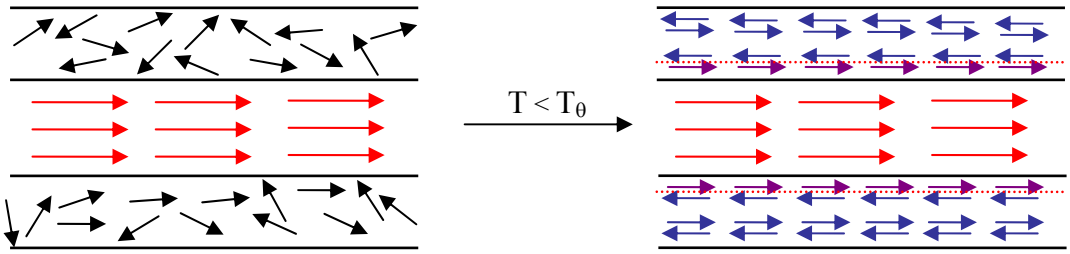


Figure III-34 : Anisotropie de surface due à l'orientation des spins à l'interface des couches ferromagnétique-antiferromagnétique.

Pour nos échantillons, figure III-36, grâce à leur aimantation rémanente, la présence d'un champ lors du refroidissement n'est pas nécessaire pour observer ce phénomène. Pour des fils de composition $Co_{90}Ni_{10}$ refroidis à 2K à l'état rémanent, le champ d'échange **He** mesuré est de 600 Oe et le champ coercitif de 3400 Oe. Pour le même échantillon mais qui a été refroidi sous un champ magnétique de 50 000 Oe, le champ d'échange et le champ coercitif sont plus élevés, respectivement de 720 Oe et 3720 Oe. L'aimantation rémanente réduite positive est légèrement plus élevée avec un refroidissement sous champ.

Afin d'étudier ce phénomène, une série de cycles d'hystérésis à différentes températures est réalisée après un refroidissement sous un champ de 50 000 Oe. Les mesures

ont été effectuées pour différentes compositions : le cobalt pur, $Co_{90}Ni_{10}$, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$. Les résultats sur le champ d'échange et le champ coercitif sont résumés dans le tableau III-7.

Le champ d'échange est plus important pour les particules de $Co_{90}Ni_{10}$ en forme de fils que pour celles de cobalt qui se présentent sous forme d'oursins de pics. On interprète ce résultat par un état plus divisé des particules de $Co_{90}Ni_{10}$ donc par une oxydation plus importante, ce qui entraîne une contribution plus grande de l'énergie de surface aux propriétés magnétiques.

Le champ d'échange et le champ coercitif ont les valeurs les plus élevées pour la composition $Co_{90}Ni_{10}$. Ces deux valeurs, Hc et He, ont tendance à diminuer avec l'enrichissement de la composition en nickel. On constate aussi que plus la composition est riche en nickel plus la diminution du champ d'échange est importante avec l'augmentation de la température. On peut interpréter ce résultat par des différences de comportement des oxydes antiferromagnétiques CoO et NiO. Le premier étant beaucoup plus anisotrope que le second et favorise l'anisotropie d'échange.

La possibilité de contrôler le champ d'échange avec la composition semble être une voie intéressante à creuser. L'objectif principal serait d'augmenter la température d'apparition de l'anisotropie d'échange qui dépend de la composition. L'une des possibilités est d'effectuer un recuit sous champ.

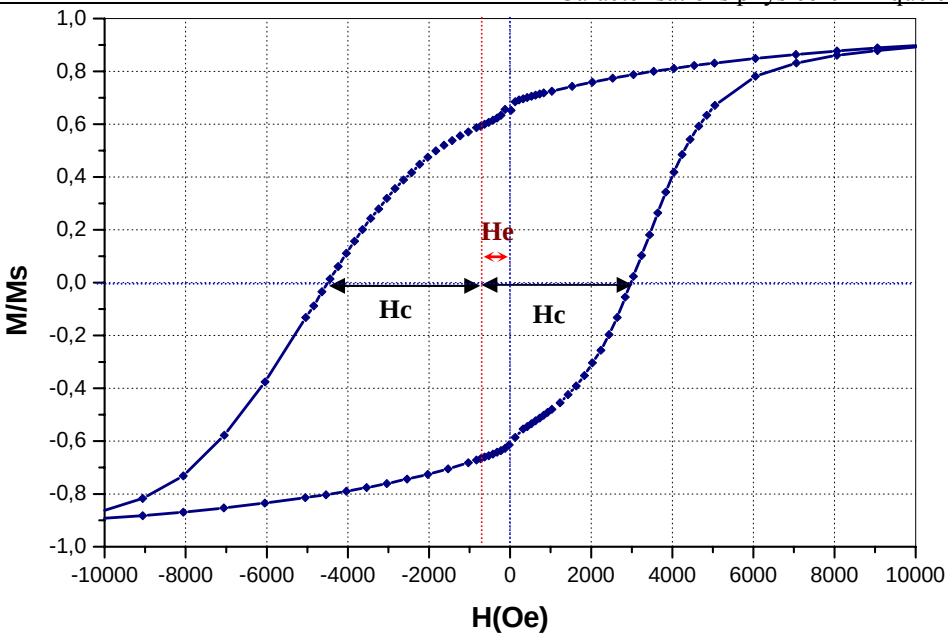


Figure III-35 : Cycle d'hystérèse à 2K d'un échantillon refroidi sous champ permettant de définir le champ d'échange He

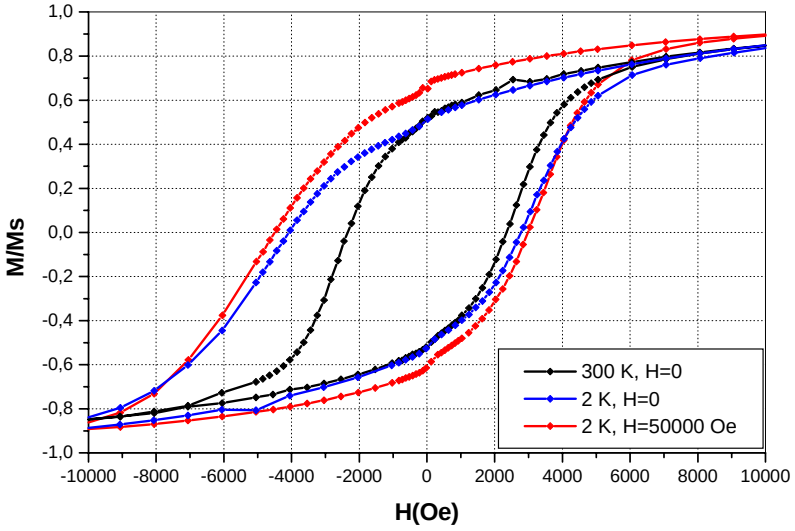


Figure III-36 : Cycle d'hystérèse mettant en évidence l'anisotropie d'échange

	Co		$Co_{90}Ni_{10}$		$Co_{80}Ni_{20}$		$Co_{50}Ni_{50}$	
	Hc	He	Hc	He	Hc	He	Hc	He
2K	3343	296	3720	720	3140	500	2136	500
20K	3343	297,5	3620	620	2935	295	1936	96
50K	3443	198,5	3400	400	2735	95	1836	0
100K	3245	96	2935	95	2340	0	1634	0
200K	2845	0	2635	0	2230	0	1635	0

Tableau III-7 : Valeurs du champ coercitif et du champ d'échange en fonction de la température des particules de cobalt-nickel refroidies sous un champ de 50 000 Oe.

III.2.5. Conclusion sur les propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques effectuées sur nos particules montrent qu'elles sont ferromagnétiques à température ambiante. L'état de division des poudres, élevé dans le domaine nanométrique, diminue l'aimantation à saturation par rapport à celle des matériaux massifs.

Les courbes d'aimantation rendent bien compte de l'importance prépondérante de la morphologie sur les propriétés magnétiques :

- L'augmentation du rapport d'aspect des particules a pour conséquence une augmentation significative du champ coercitif. Les variations de Hc suivent celles de la morphologie.
- La diminution en taille entraîne la formation de particules monodomaines d'anisotropie uniaxiale dont la présence est indiquée par une valeur d'aimantation rémanente réduite de 0,5 dans le cas des particules aléatoirement orientées. Cette valeur est indépendante de la cristallinité des particules et ne dépend que de la taille, elle constitue donc une indication sur l'obtention de particules anisotropes nanométriques monodomaines telles que les fils.
- Les fils présentent des champs d'anisotropie proches de ceux attendus pour les fils magnétiques, c'est-à-dire $2\pi M_s$.
- Toutefois lorsque le diamètre des fils devient très faible, on observe une chute du champ coercitif.

Un effet de la structure des particules est aussi présent, notamment sur les valeurs de Hc, mais sa contribution semble moins importante que celle de la forme. Une densité de fautes d'empilement importante entraîne une diminution du champ coercitif. La cristallinité des particules n'influence pas les valeurs de l'aimantation rémanente.

Il faut noter que c'est la première fois que des particules de cobalt-nickel synthétisées en milieu polyol présentent des valeurs aussi élevées de champ coercitif pouvant atteindre 2000 Oe à température ambiante pour des fils orientés aléatoirement.

III. 3. CONCLUSION DU CHAPITRE

L'étude de la structure, de la composition chimique locale et des propriétés magnétiques a permis d'avoir une description très complète des particules que nous avons synthétisées (cf conclusion des parties III.1 et III.2).

La dernière partie nous a démontré que les propriétés magnétiques sont intimement liées à la morphologie des particules. Une particularité des fils obtenus est que, comme leur axe de révolution est suivant l'axe c de la phase hc du fait de leur formation, on a additivité des anisotropies de forme et magnétocristalline. Bien que les fils de $Co_{80}Ni_{20}$ présentent déjà des Hc important de 2000 Oe, il semble encore possible d'augmenter cette valeur en contrôlant mieux la morphologie et la structure. Pour cela, il est nécessaire de mieux comprendre le mécanisme de formation. Des premières indications ont été révélées par l'étude structurale des particules. Elle montre que l'anisotropie de forme n'est pas uniquement la conséquence d'une cristallisation des particules dans une phase hexagonale peu fautée comme nous l'avons supposé au départ. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence pour les particules, notamment les haltères, des phases de croissances marquées par des variations de structure et de composition chimique locale. La succession des ces étapes est contrôlée par la basicité du milieu de synthèse et la composition cobalt-nickel.

Il est donc important d'analyser l'influence de ces deux paramètres, la basicité et la composition, sur l'état du système lors de la réduction. Ceci fait l'objet du chapitre IV.

Références bibliographiques du chapitre III

1. M. FIGLARZ, *Faculté des sciences de Paris*, 1966.
2. B. E. Warren, *Progress in metal physic,*, Pergamon Press, London (1959), 147.
3. N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, J. Mater. Chem. **13** (2003), 312-318.
4. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud and P. Zurcher, Angew. Chem. Int. Ed. **42** (2003), 5213-5216.
5. H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D. J. Sellmyer, Phys. Rev. B **65** (2002), 134426.
6. S. Sun, C. B. Murray, J. Appl. Phys. **85** (1999), 4325.
7. G. Viau, F. Fiévet, F. Fiévet-Vincent, Solid State Ionics **84** (1996), 259.
8. P. Tonneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, J. Mater. Science **35** (2000), 3767.
9. C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod.
10. R. C. O'Handley, *Modern magnetic materials : Principles and application*, Wiley and Sons, USA, 2000.
11. E.C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Philo. Trans. Roy. Soc. (London) **A 240** (1948), 599-642.
12. E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme : I- fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1999.
13. E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme : IIi- matériaux et application*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1999.
14. D. J. Sellmuer, M. Zheng, R. Skomski, J. Phys. Condens. Matter **13** (2001), R433-R460.
15. C. P. B. W.H. Meiklejohn, Phys. Rev. **102** (1956), no. 5, 1413.
16. W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. **105** (1957), no. 3, 904.

Chapitre IV :

ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES PARTICULES

Chapitre IV
ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES PARTICULES

IV.1. Analogie de forme 141

IV.1.1. Particules de ZnO 141

IV.1.2. Cristaux de neige 143

IV.2. Etude du système avant la réduction 145

IV.2.1. Présentation du système 145

IV.2.2. Protocole d'étude 146

IV.2.3. Analyse des espèces métalliques en solution 148

IV.2.3.1. Composition Cobalt pur 148

IV.2.3.2. Composition Nickel pur 150

IV.2.3.3. Composition $Co_{80}Ni_{20}$ 151

IV.2.3.4. Composition $Co_{50}Ni_{50}$ 154

IV.2.3.5. Conclusion sur les espèces en solution 155

IV.2.4. Analyse de la phase solide intermédiaire 156

IV.2.4.1. Phase solide intermédiaire de cobalt 156

a) Phases solides du cobalt(II) précédemment préparées en milieu polyol 156

b) Analyse du précipité obtenu avec 0,2 M de NaOH 158

c) Analyse du précipité obtenu avec 0,025 M de NaOH 160

d) Conclusion 162

IV.2.4.2. Phase solide intermédiaire de nickel 163

IV.2.4.3. Phase solide intermédiaire de la composition $Co_{80}Ni_{20}$ 166

IV.2.4.4. Phase solide intermédiaire de la composition $Co_{50}Ni_{50}$ 168

a) Phase violette 169

b) Phase kaki 170

IV.2.4.5. Conclusion sur les phases solides intermédiaires 173

IV.3. Discussion générale 174

Références bibliographiques du chapitre VI 178

Chapitre IV
ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES PARTICULES

L'objectif visé dans ce chapitre est d'apporter des précisions sur l'origine de la formation des particules de morphologies originales présentées au chapitre II. Nous avons effectué une recherche dans la littérature sur d'autres systèmes présentant des formes analogues. Puis pour avoir une meilleure compréhension du mécanisme de synthèse, nous avons réalisé une étude de l'état du système avant réduction.

IV. 1. Analogie de forme

La recherche bibliographique a révélé l'existence d'autres systèmes présentant des morphologies similaires mais à des échelles de dimensions différentes, micrométriques ou millimétriques. Nous allons présenter deux des exemples les plus connus, les particules d'oxyde de zinc (ZnO) et les cristaux de neige. Nous en tirerons certaines idées directrices pour expliquer l'origine de ces types de croissance.

IV.1.1. Particules de ZnO

De nombreuses stratégies ont été mises en œuvre pour obtenir des particules d'oxyde de zinc de morphologies variées. Il existe deux principales méthodes :

- les synthèses par évaporation et condensation [1, 2, 3]
- les synthèses par voie hydrothermale [4, 5, 6].

Des particules de formes très diverses ont été synthétisées, notamment des nanobâtonnets et des nanofils [7], des plaquettes [8] et des prismes hexagonaux [9], mais aussi des particules avec des formes plus singulières comme des oursins [10], des tétrapodes [11], des rubans [1], des hélices à plusieurs branches [3] ou encore des particules en forme de clou [2]. Les images de la figure IV-1 illustrent les morphologies ayant une forte ressemblance avec les particules anisotropes de cobalt-nickel obtenues au chapitre II.

La température et la pression sont des paramètres importants lors de la formation des particules par voie gazeuse. Pour les synthèses par voie de chimie douce notamment les

synthèses hydrothermales, la basicité du milieu et la présence d'anions complexant jouent un rôle essentiel pour le contrôle de la croissance.

Dans tous les cas les particules de ZnO cristallisent dans la structure wurtzite. Il s'agit d'une structure hexagonale.

Sans entrer dans le détail du mécanisme de formation qui n'est pas toujours décrit précisément, on se contentera de signaler que les analyses structurales montrent généralement des particules monocristallines avec l'axe cristallographique c parallèle à l'axe des fils ou perpendiculaire aux plaquettes. Dans la plupart des synthèses il n'y a pas d'agent template qui oriente la croissance anisotrope, le moteur de l'anisotropie de forme est l'anisotropie structurale des particules. En jouant sur les conditions de croissance il est possible de privilégier les faces (0001) au détriment des faces (1000) ou réciproquement. En cela on retrouve une forte analogie avec les particules de cobalt ou de cobalt-nickel riches en cobalt qui cristallisent majoritairement dans une phase hexagonale que nous avons présentées au chapitre II.

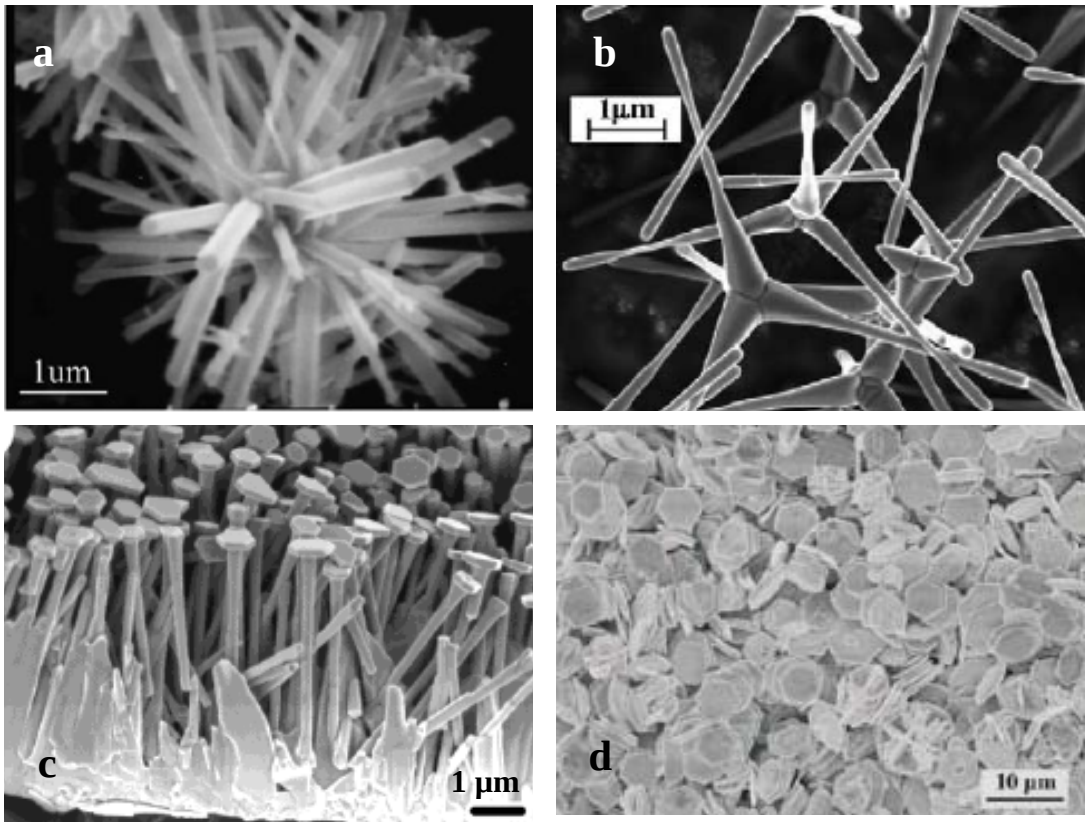


Figure IV-1 : Images MEB de particules de ZnO de différentes morphologies
a) particules en forme d'oursin **[10]** par procédé hydrothermal
b) particules en forme de tétrapode **[11]** par vaporisation et condensation en présence de carbone
c) particules en forme de clou **[2]** par une méthode de vaporisation et condensation
d) particules en forme de plaquette hexagonale **[8]** par synthèse en solution

IV.1.2. Cristaux de neige

Les cristaux de neige présentent aussi des similitudes avec notre système. Ils cristallisent aussi dans le système hexagonal. Des multitudes de morphologie sont obtenues dont des plaquettes hexagonales et des tiges de glace. Les conditions d'obtention de ces différentes morphologies ont beaucoup été étudiées [12]. La sursaturation du milieu et la température sont les paramètres importants qui permettent de contrôler la croissance des cristaux de glace. Le schéma de la figure IV-2 fait un récapitulatif des conditions d'obtention des différentes formes.

A sursaturation élevée, des croissances de types dendritiques apparaissent et complexifient considérablement le mécanisme de formation des cristaux. Cependant nous pouvons constater qu'à faible sursaturation, des régimes de croissance simples sont observés. Ils favorisent soit la croissance suivant la base de la structure hexagonale, soit la croissance suivant l'axe c. Dans le premier cas il se forme des plaquettes hexagonales, alors que dans l'autre des colonnes de glace sont obtenues. Il est surprenant de noter que ces régimes se succèdent dans un domaine très restreint en température. T. Kuroda et R. Lacman [13] montrent qu'en fonction de la température, sur les faces cristallines (10.0) et (00.1) peuvent intervenir des mécanismes de croissance radicalement différents. En particulier à haute température, proche de 0°C, la formation d'une couche d'eau amorphe (quasi-liquide) modifie les conditions de croissance des faces cristallines (10.0) et (00.1). Le développement prépondérant d'une face cristalline par rapport à l'autre, mène aux deux formes anisotropes limites, plaquettes ou colonnes.

Il est intéressant de noter enfin qu'il se forme naturellement dans les nuages des cristaux de glace qui présentent une forte ressemblance avec les haltères de composition $Co_{50}Ni_{50}$ décrits au chapitre II. Ces cristaux représentés à la figure IV-3 ont été baptisés tsutsumi par U.Nakaya car ils ont une forme similaire au tambour japonais du même nom [14]. Des expériences en laboratoire ont permis de réaliser des formes semblables grâce à la succession de deux étapes de croissance due à un changement de température. Il se produit d'abord la formation d'une colonne de glace à -5°C puis le développement des deux plaquettes aux extrémités vers -15°C.

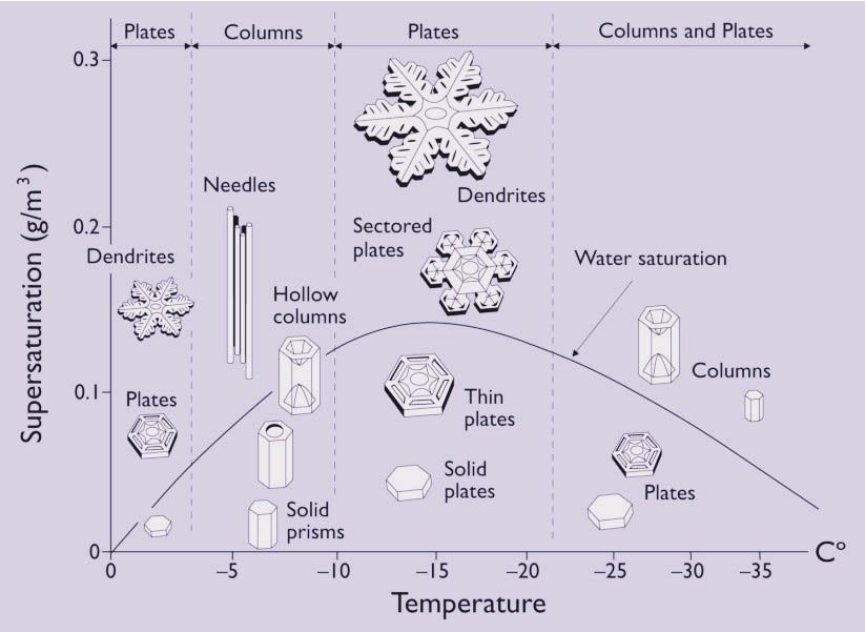


Figure IV-2 : Morphologie des cristaux de glace en fonction de la sursaturation et de la température **[12]**

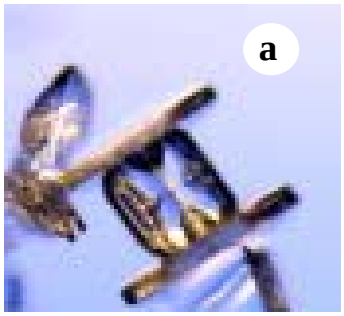


Figure IV-3 : a) Image d'un cristal tsutsumi b) Image MEB de cristaux tsutsumi

Ces formes hybrides sont le résultat de la succession d'étapes de croissance différentes qui favorisent le développement des particules dans certaines directions cristallographiques.

On peut supposer le même schéma pour la formation des haltères de $Co_{50}Ni_{50}$: une première étape faisant intervenir principalement le cobalt suivi d'une deuxième étape faisant intervenir majoritairement le nickel. Il sera intéressant dans la suite de comprendre la cause d'une telle démixtion des deux métaux dans les particules bimétalliques.

IV.2. Etat du système avant la réduction

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation des particules anisotropes et hybrides de cobalt-nickel nous avons entrepris l'étude du milieu réactionnel avant la réduction. Deux paramètres ont été plus particulièrement étudiés : la concentration d'hydroxyde de sodium et la composition cobalt-nickel.

IV.2.1. Présentation du système

Le schéma réactionnel décrivant la formation des particules CoNi par réduction en milieu polyol peut être résumé par les réactions suivantes :

$$(Co^{II},Ni^{II})_{\text{phase solide}} \underset{OH^-}{\rightleftharpoons} Co^{II}_{\text{solution}} + Ni^{II}_{\text{solution}} \xrightarrow{\text{réduction}} Co^0 + Ni^0 \xrightarrow[\text{croissance}]{\text{nucléation}} (Co^0{}_n, Ni^0{}_n)$$

Ce sont les espèces en solution qui sont réduites mais lors de la synthèse des particules métalliques de cobalt-nickel en milieu basique, avant la réduction, selon la concentration d'hydroxyde de sodium introduite, une phase solide non réduite se forme. Il apparaît alors un équilibre entre les espèces métalliques en solution et une phase solide non réduite. Cet équilibre dépend de la basicité du milieu. Les études antérieures de N. Chakroune, L. Poul et M. Taibi [15, 9, 16] réalisées sur les phases non réduites obtenues en milieu polyol ont montré la formation d'alcoxydes ou d'hydroxy-acétate selon les conditions de synthèse (taux d'hydrolyse, basicité). Mais quelle que soit la nature de cette phase intermédiaire, l'équilibre est fortement déplacé vers sa formation lorsque la concentration en hydroxyde de sodium augmente.

En se plaçant à forte basicité (b_{OH}=2,5) pour précipiter toutes les espèces métalliques, les études de G. Viau [17]et P. Tonéguzzo [18] ont montré qu'il était possible de séparer les étapes de nucléation et de croissance pour obtenir des particules de cobalt-nickel de tailles homogènes et contrôlées. La phase solide intermédiaire sert alors de phase réservoir lors de la réduction. En effet l'équilibre instauré entre les espèces en solution et la phase solide non réduite permet un contrôle constant des ions Co^{2+} et Ni^{2+} en solution lors la formation des particules métalliques de cobalt-nickel.

En ce qui concerne la formation des particules de cobalt-nickel de morphologies originales décrites au chapitre II, nous nous sommes placés dans des conditions de basicité inférieures à

la stoechiométrie ($b_{OH} < 2$). Donc afin d'avoir une meilleure compréhension de l'origine de la croissance anisotrope des particules, nous avons voulu préciser l'état du milieu réactionnel juste au moment où la nucléation se produit et donc juste avant que la réduction n'ait lieu.
A différentes concentrations d'hydroxyde de sodium et pour plusieurs compositions cobalt-nickel, nous nous sommes attachés à la fois à mesurer la concentration des espèces métalliques en solution et à décrire la nature des phases solides intermédiaires non réduites.

IV.2.2. Protocole d'étude

Nous avons réalisé des expériences dans les mêmes conditions de synthèse que celles utilisées pour obtenir les particules anisotropes mais sans ajouter de chlorure de ruthénium pour éviter l'étape de nucléation et empêcher la réduction du système. Les produits de la synthèse, le surnageant et le précipité s'il est présent, vont nous permettre d'effectuer une étude des espèces en solution et de déterminer la nature de la phase solide intermédiaire non réduite. Les synthèses sont réalisées pour plusieurs compositions cobalt-nickel et plusieurs concentrations d'hydroxyde de sodium.

Les précurseurs, les acétates de cobalt et nickel, dans les proportions choisies (cobalt pur, nickel pur, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$), sont dissous dans le 1,2 propanediol. De même on dissout la quantité désirée d'hydroxyde de sodium dans le 1,2 propanediol. Les deux solutions sont mélangées et l'ensemble est porté à 170°C avec une rampe de 5°C/min. Une fois la température atteinte, un prélèvement à chaud de la solution est réalisé. Lorsque une phase solide intermédiaire est présente, la suspension est introduite dans un tube de centrifugation et refroidie rapidement dans un bain d'eau glacée. Après centrifugation, le surnageant est récupéré et la phase solide intermédiaire est lavée plusieurs fois à l'éthanol et séchée à l'étuve vers 50°C. Le but de cette expérience n'est pas de déterminer les constantes d'équilibres car rien ne dit que les équilibres entre phase solide et solution sont atteints au bout d'un temps très court à 170°C. Il s'agit bien de décrire l'état du système au moment où la réaction a lieu.

Méthode d'analyse des espèces en solution

- Les surnageants obtenus ont été étudiés par spectroscopie UV-Visible. Ceci permet de déterminer la coordination des ions Co^{II} et Ni^{II} en solution et leur concentration.

- Dans le cas des compositions mixtes, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$, en introduisant en excès du carbonate de sodium dans le surnageant récupéré après centrifugation, il est possible de précipiter la totalité des ions métalliques présents en solution. Une fois lavé, l'analyse du précipité par analyse EDX, permet de déterminer le rapport cobalt/nickel dans le surnageant.

- De plus comme nous l'avons montré dans l'annexe, les solutions de cobalt(II) et de nickel(II) mais aussi de composition mixte cobalt-nickel dans le 1,2 propanediol suivent la loi de Beer-Lambert , à savoir que l'absorbance est proportionnelle à la concentration des espèces en solution.

Pour les compositions pures, cobalt ou nickel, nous pouvons déterminer, à partir de l'absorbance à 1170 nm du spectre UV-Visible de la solution, la concentration des espèces à partir de cette loi.

Pour les compositions mixtes, nous avons vérifié (annexe) l'additivité des contributions du cobalt(II) et du nickel(II) à cette même longueur d'onde et donc qu'il n'y pas de couplage. La loi de Beer-Lambert s'applique donc aussi. A partir de la composition cobalt-nickel en solution déterminée par analyses EDX du précipité et de l'absorbance à 1170 nm du spectre, il est possible de déterminer la concentration totale des ions métalliques en solution $[Co^{2+}+Ni^{2+}]$ mais aussi les concentrations des ions cobalt(II) $[Co^{2+}]$ et nickel(II) $[Ni^{2+}]$.

Méthode d'analyse de la phase solide

Les phases solides récupérées sont analysées avec diverses techniques de caractérisation. Les résultats permettront une comparaison avec les phases connues étudiées au laboratoire. Ces phases de référence sont des phases non réduites de cobalt et de nickel préparées en milieu polyol : l'hydroxy-acétates et l'alcoxydes [15, 9, 16] .

- La diffraction des RX permettra d'identifier les différentes phases. Cependant les diagrammes de diffraction des phases solides non réduites de cobalt et de nickel présentent peu de raies. De plus généralement les solides obtenus sont mal cristallisés. Il est alors nécessaire de procéder à des caractérisations complémentaires.
- La spectroscopie UV-visible-proche IR en phase solide, permet de déterminer le type de coordination (symétrie et environnement) du cobalt et du nickel dans le composé.

- La spectroscopie infra-rouge (IR) nous indiquera la présence des différents groupements présents dans le solide tel que l'acétate et le 1,2 propanediol.
- Les masses molaires des phases solides pourront être calculées à partir des courbes thermogravimétriques issues des analyses thermiques ATD-TG.
- Pour les phases issues des compositions mixtes, l'analyse EDX associée au MEB nous donnera la composition et la morphologie du produit et nous permettra aussi de déterminer si les phases sont homogènes en composition dans tout l'échantillon.

IV.2.3. Analyse des espèces métalliques en solution

Les transitions électroniques permises de spin caractéristiques des ions cobalt et nickel au degré d'oxydation II dans différentes symétries sont présentées en annexe.

IV.2.3.1. Composition Cobalt pur

Coordinence

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions surnageantes de cobalt sont comparés à celui d'une solution de référence qui est une solution d'acétate de cobalt dans l'eau à la concentration de 0,08 M. Dans cette solution le cobalt est en symétrie octaédriques (Oh) entouré de six atomes d'oxygène. Les spectres des solutions chauffées dans le propane diol présentent un fond continu important aux faibles longueurs d'onde. On voit néanmoins que l'allure générale du spectre est comparable à celle de la référence (figure IV-4), caractéristique du chromophore CoO_6. Les positions des deux bandes les plus intenses ν_1 et ν_3 sont identiques. Nous pouvons conclure que le cobalt(II) en solution dans le 1,2 propane diol à température ambiante est en symétrie Oh et en environnement oxygène quelle que soit la concentration d'hydroxyde de sodium dans le milieu. Il serait intéressant de poursuivre l'étude en enregistrant le spectre d'absorption à 170°C pour vérifier qu'à haute température c'est aussi le cas.

Concentration en fonction de la basicité

Les spectres UV des surnageant des produits préparés avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium sont rassemblés dans la figure IV-5. L'absorption $\nu_1(O_h)$ est la moins affectée par le fond continu. Donc des deux absorptions principales du Co^{II}, c'est elle qui sera

utilisée pour déterminer la concentration du cobalt en solution selon la méthode proposée dans l'annexe. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-1. Il existe probablement une surestimation pour les fortes concentrations de base due à la contribution du fond continu qu'il a été difficile d'estimer.

- On remarque dès 0,025 M d'hydroxyde de sodium la diminution de la concentration des ions Co^{II} en solution. Ceci indique qu'une phase solide intermédiaire de cobalt précipite même à faible basicité.
- Comme on pouvait s'y attendre, la concentration $[Co^{2+}]$ diminue lorsque celle d'hydroxyde de sodium augmente et il n'y a pratiquement plus de cobalt en solution pour une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,125 M qui correspond au rapport b_{OH} égal à 1,6. Pour cette concentration presque tout le cobalt a précipité à 170°C pour former la phase solide intermédiaire.

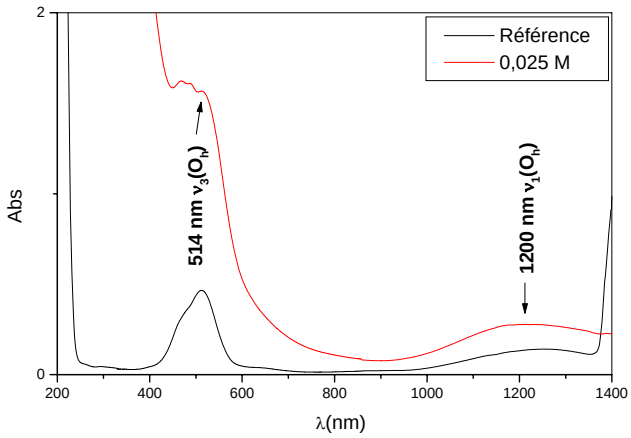


Figure IV-4 : Spectres UV de la référence et du surnageant de la solution préparée avec 0,025 M d'hydroxyde de sodium.

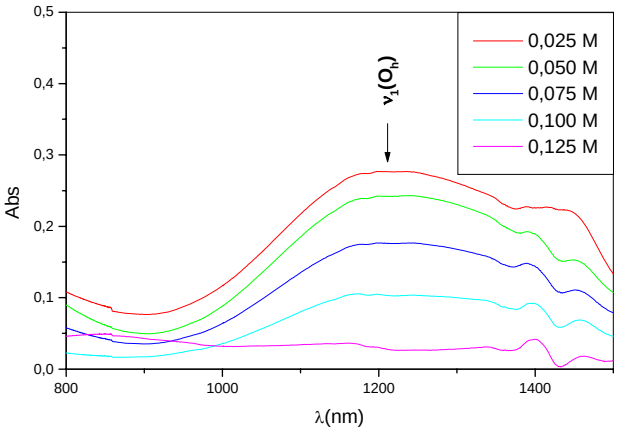


Figure IV-5 : Spectres UV des solutions de cobalt préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium.

[NaOH] mol.L-1	$[Co^{2+}]_{solution}$ mol.L-1	$[Co^{2+}]_s/[Co^{2+}]_o$
0,025	0,074	93%
0,050	0,065	81%
0,075	0,048	60%
0,100	0,029	36%
0,125	0,009	11%

Tableau IV-1: Concentration du cobalt en solution dans le surnageant et pourcentage par rapport à la concentration initiale en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la préparation.

IV.2.3.2. Composition Nickel pur

Coordinence de Ni en solution

Les surnageants obtenus lors des préparations effectuées avec les solutions de nickel pur présentent un spectre d'absorption tout à fait semblable à une solution d'acétate de nickel dissout dans l'eau qui nous sert de référence. Dans l'eau les ions nickel(II) sont en symétrie octaédrique entourés de 6 atomes d'oxygène. Les ions nickel(II) en solution dans le propanediol sont donc sous forme de chromophores NiO_6 quelle que soit la concentration d'hydroxyde de sodium (figure IV-6).

Concentration en fonction de la basicité

Comme pour le cobalt, l'absorption $\nu_1(O_h)$ est la moins affectée par le fond continu et sera utilisée pour déterminer les concentrations en solution.

Lorsque la concentration en hydroxyde de sodium augmente, une diminution de l'absorption $\nu_1(O_h)$ est observée sur les spectres d'absorption UV-visible (figure IV-7). Cette diminution des ions nickel en solution est consécutive à l'apparition de la phase solide intermédiaire. Une estimation de la concentration du nickel est donnée dans le tableau IV-2. On peut constater que :

- La phase au nickel en solution précipite à plus forte basicité que celle au cobalt. A titre d'exemple à 0,075 M d'hydroxyde de sodium: il reste 81% des espèces en solution pour Ni^{2+} et 60% pour Co^{2+}. Tandis qu'à 0,125 M d'hydroxyde de sodium : il reste 33% pour Ni et 11% pour Co
- C'est à partir de 0,175 M (b_{OH}= 2,2) qu'il n'y a quasiment plus de nickel en solution, comme l'indique la disparition des bandes d'absorption. On perçoit seulement l'augmentation du fond continu avec la concentration d'hydroxyde de sodium.

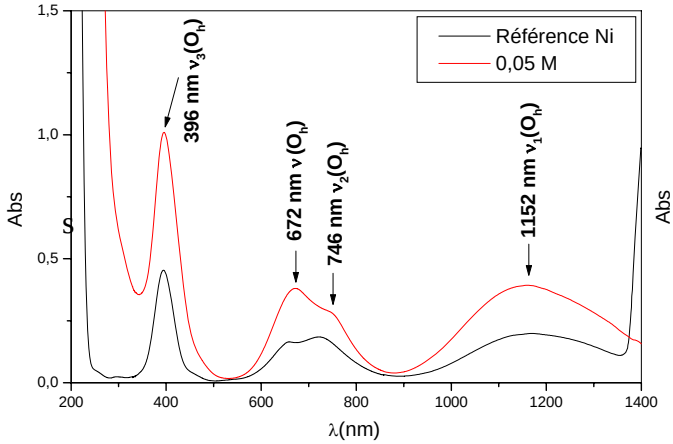


Figure IV-6 : Spectres UV de la référence de nickel et du surnageant préparée avec 0,05 M d'hydroxyde de sodium

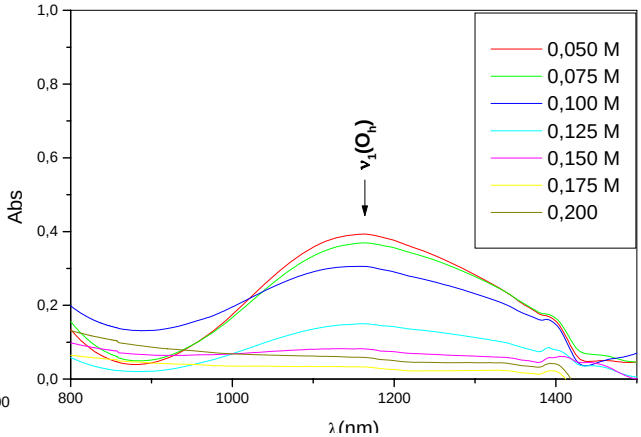


Figure IV-7 : Spectres UV des solutions de nickel préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium.

[NaOH] mol.L^{-1}	$[Ni^{2+}]_{solution}$ mol.L^{-1}	$[Ni^{2+}]_s/[Ni^{2+}]_o$
0,050	0,069	86%
0,075	0,065	81%
0,100	0,054	68%
0,125	0,027	33%
0,150	0,015	18%
0,175	-	-
0,200	-	-

Tableau IV-2 : Concentration du nickel en solution dans le surnageant et pourcentage par rapport à la concentration initiale en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la préparation

IV.2.3.3. Composition $Co_{80}Ni_{20}$

Coordinence des espèces métalliques

Les spectres des solutions surnageantes issues des préparations de composition $Co_{80}Ni_{20}$ sont la superposition des spectres des chromophores $Co^{II}O_6$ et $Ni^{II}O_6$. Les positions des différentes bandes d'absorption observées confirment la symétrie octaédrique de Co^{II} et de Ni^{II} (figure IV-8).

Concentration des espèces en solution

Les spectres UV des solutions obtenues en variant la concentration d'hydroxyde de sodium lors de la synthèse des phases intermédiaires de $Co_{80}Ni_{20}$ sont présentés à la figure IV-8.

Une solution d'acétates de cobalt et de nickel à 0,08 M de composition $Co_{80}Ni_{20}$ dissoute dans le propanediol, et le surnageant obtenu avec une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,05 M, présentent la même absorbance à 1170 nm, indiquant une concentration identique des ions métalliques en solution.

Ce n'est qu'à partir de 0,075 M d'hydroxyde de sodium qu'une diminution de l'intensité de la bande $\nu_1(O_h)$ est observée indiquant une diminution de la concentration des espèces métalliques en solution. Cela coïncide avec l'apparition de la phase solide intermédiaire. Comme pour le cobalt et le nickel, l'intensité de cette bande diminue progressivement lorsque la concentration d'hydroxyde de sodium augmente. La concentration

totale et celles du cobalt et du nickel en solution en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée pour la préparation ont été déterminées à partir des spectres UV (figure IV-9 et le tableau IV-3).

- La diminution s'établit dans une fenêtre étroite en concentration d'hydroxyde de sodium : [0,05 M - 0, 175 M], soit une basicité b_{OH} comprise entre 0,6 et 2,2.

- La chute de la concentration des ions nickel(II) en solution commence à plus forte concentration d'hydroxyde de sodium que celle des ions cobalt(II). Les compositions des surnageants sont toujours plus riches en nickel que la composition initiale $Co_{80}Ni_{20}$. Ceci confirme l'évolution observée pour les compositions pures et semble montrer que les deux ions métalliques ne coprécipitent pas au sein d'une phase mixte. La précipitation du cobalt à faible basicité n'entraîne pas celle du nickel.

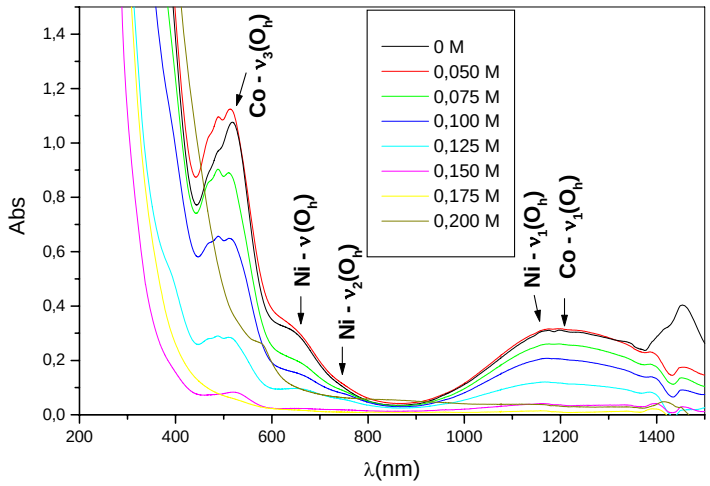


Figure IV-8 : Spectres des solutions de $Co_{80}Ni_{20}$ préparées avec différentes concentrations en hydroxyde de sodium.

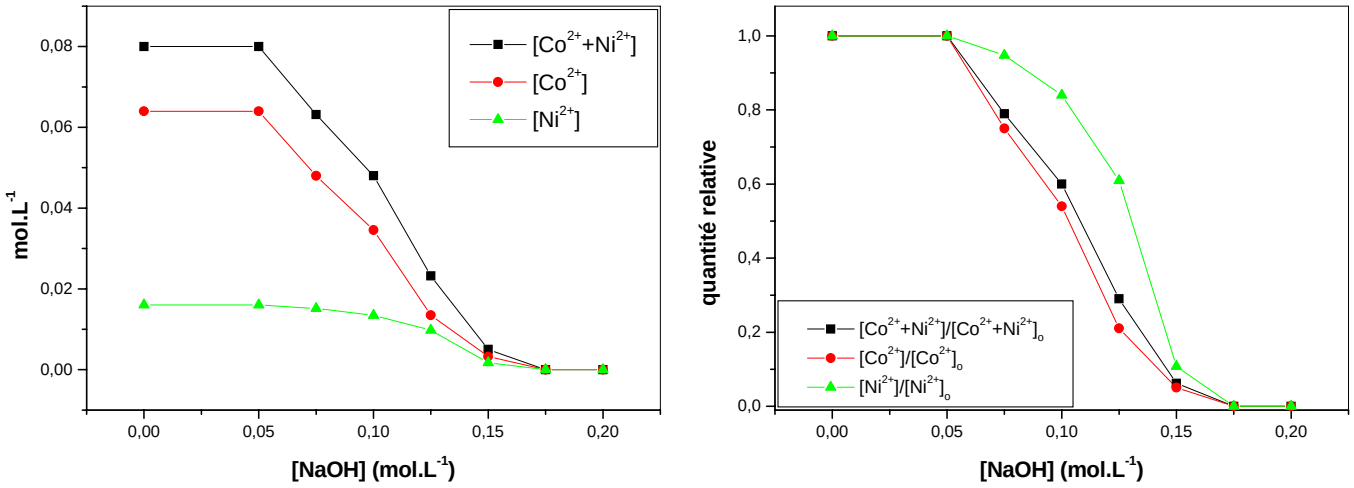


Figure IV-9 : Concentrations et quantités relatives des espèces en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium

[NaOH] mol.L^{-1}	%at Co	%at Ni	[Co^{2+}+Ni^{2+}] mol.L^{-1}	[Co^{2+}] mol.L^{-1}	[Ni^{2+}] mol.L^{-1}	[Co^{2+}+Ni^{2+}]/ [CoNi]$_o$
0,050	80%	20%	0,080	0,064	0,016	100%
0,075	76%	24%	0,066	0,050	0,016	83%
0,100	72%	28%	0,050	0,036	0,014	63%
0,125	58%	42%	0,023	0,013	0,010	29%
0,150	65%	35%	0,004	0,003	0,001	5%

Tableau IV-3 : Concentration totale des espèces en solution et concentrations du cobalt et du nickel en solution, composition cobalt-nickel de la solution et pourcentage par rapport à la concentration initiale [CoNi] (0,08 M) en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée

IV.2.3.4. Composition $Co_{50}Ni_{50}$

L'étude à faible basicité ([NaOH]< 0,1 M) est rendue difficile par un début de réduction à 170°C et la formation du métal.

Pour la composition équimolaire, comme pour les autres compositions, nous retrouvons en solution les chromophores CoO_6 et NiO_6 et nous observons la diminution des espèces en solution avec l'augmentation de la basicité (figure IV-10). Les concentrations des espèces métalliques en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium déduites à partir de l'absorption $\nu_1(O_h)$ sont présentées à la figure IV-11 et dans le tableau IV-4.

- A faible basicité, la concentration du cobalt en solution est inférieure à celle du nickel. Ces différences sont estompées avec l'augmentation de la basicité.

- Il n'y a pratiquement plus d'espèces en solution avec une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,175 M (b_{OH}= 2,2).

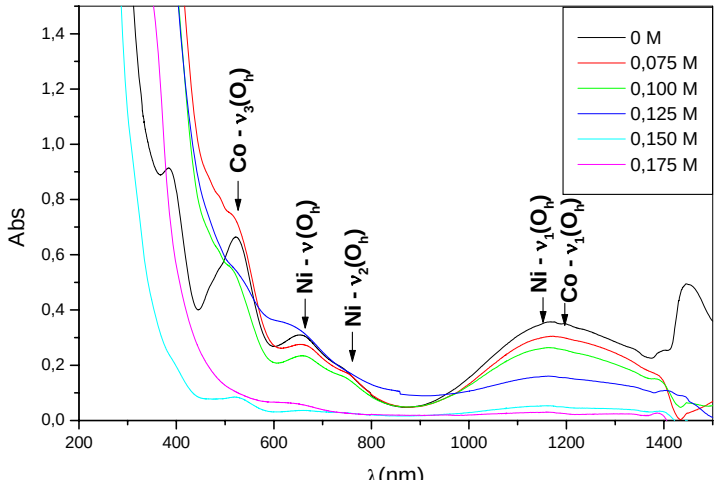


Figure IV-10 : Spectres UV des solutions de $Co_{50}Ni_{50}$ préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium

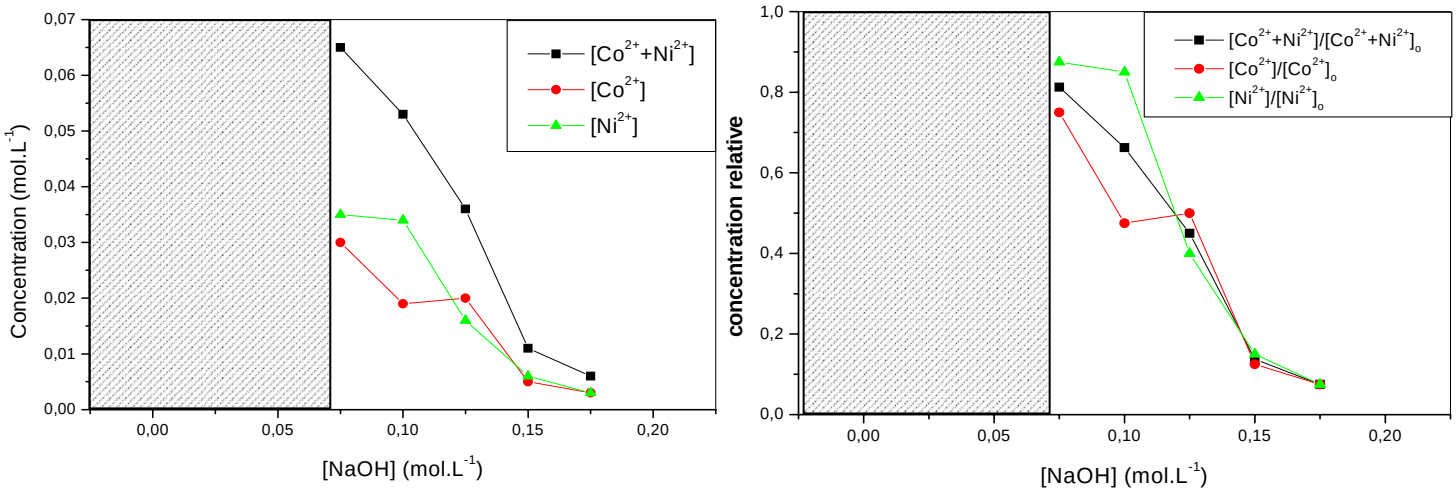


Figure IV-11 : Concentrations et quantités relatives des espèces en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium

[NaOH] mol.L^{-1}	%Co	%Ni	[Co^{2+}+Ni^{2+}] mol.L^{-1}	[Co^{2+}] mol.L^{-1}	[Ni^{2+}] mol.L^{-1}	[Co^{2+}+Ni^{2+}]/ [CoNi]$_o$
0,075	46%	54%	0,065	0,030	0,035	81%
0,100	36%	64%	0,053	0,019	0,034	67%
0,125	56%	44%	0,036	0,020	0,016	44%
0,150	46%	54%	0,011	0,005	0,006	14%
0,175	48%	52%	0,006	0,003	0,003	8%

Tableau IV-4 : Composition cobalt-nickel de la solution, concentration totale des espèces en solution, concentration du cobalt et du nickel en solution et pourcentage par rapport à la concentration initiale [CoNi] (0,08 M) en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée

IV.2.3.5. Conclusion sur l'analyse des espèces en solution

L'étude des espèces en solution montre que les ions cobalt et nickel se présentent sous forme de chromophores CoO_6 et NiO_6.

L'analyse paramétrée en fonction de la concentration d'hydroxyde de sodium indique la possibilité d'influer avec la basicité sur l'équilibre entre les espèces en solution et la phase solide, et ainsi de contrôler la concentration des espèces en solution.

La comparaison des solutions pures de cobalt et de nickel montre un comportement différent en fonction de la basicité. Une phase solide de cobalt est observée à plus faible basicité que pour le nickel. Pour les mélanges de cobalt-nickel, cette différence a des conséquences sur la composition de la solution. En particulier pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$, nous avons montré que dans le domaine de concentration d'hydroxyde de sodium où il y a un équilibre entre solide et solution, la solution est enrichie en nickel. Cette observation va dans le sens d'une précipitation séparée des phases de cobalt et de nickel.

IV.2.4. Analyses des phases solides intermédiaires

Nous allons pourvoir éclaircir cette différence de comportement des deux espèces Co^{II} et Ni^{II}, en étudiant les phases solides intermédiaires.

En accord avec la diminution de la concentration des espèces métalliques en solution, la quantité de phase solide qui précipite augmente avec la basicité du milieu. Le plus souvent les phases solides récupérées sont mal cristallisées. Cependant on constate pour toutes les compositions cobalt-nickel, qu'en augmentant la concentration d'hydroxyde de sodium dans le milieu, on favorise la cristallisation de cette phase intermédiaire. Afin de déterminer la nature des phases récupérées pour les compositions cobalt, nickel, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$, nous allons faire une analyse des phases préparées à forte basicité (0,2 M ou 0,175 M d'hydroxyde de sodium). Pour les compositions enrichies en cobalt (cobalt et $Co_{80}Ni_{20}$), nous avons remarqué un changement de coloration des phases solides récupérées en fonction de la basicité du milieu. Dans ces cas, nous nous sommes aussi intéressés aux précipités à plus faibles concentrations d'hydroxyde de sodium afin de voir si une évolution de la nature des phases avait lieu.

IV.2.4.1. Phases solides intermédiaires de cobalt

En augmentant la concentration d'hydroxyde de sodium, on constate une évolution de la couleur des phases solides récupérées. Elles passent d'une teinte mauve à une couleur bordeaux. Deux phases solides intermédiaires de coblat(II) différentes ont été isolées et caractérisées dans les polyols. L.Poul a isolé un hydroxy-acétate de cobalt de couleur bleu à partir d'acétate de cobalt dans le diéthylèneglycol [19]. Les études précédentes de N. Chakroune sur les phases intermédiaires de cobalt en milieu 1,2-propanediol ont montré la formation d'un hydroxyacétate de cobalt de couleur bleue ou d'un alcoxyde de cobalt de couleur bordeaux [15]. Nous commencerons d'abord par présenter la structure et les caractéristiques de ces deux phases solides. Puis nous confirmerons que l'évolution des colorations des précipités avec la concentration d'hydroxyde de sodium indique une évolution de la nature des phases solides.

a) Phases solides de cobalt(II) précédemment préparées en milieu polyol

Hydroxy-acétate de cobalt

Le modèle structural de l'hydroxy-acétate de cobalt de formule $Co(OH)_{1,62}(CH_3CO_2)_{0,38}.0,53H_2O$ préparé en milieu diéthylèneglycol par L. Poul [19] est de type hydrozincite (figure IV-12). Ce composé présente une structure lamellaire avec des feuillets constitués de trois couches : une couche centrale constituée d'octaèdre CoO_6 avec 11 % des sites inoccupés et de deux couches de tétraèdres CoO_4 de part et d'autre de la couche centrale. Les anions acétates substituent une partie des groupes OH^- des octaèdres, ils sont liés aux cations Co^{2+} en sites tétraédriques et occupent l'espace interfeuillet. La distance interfeuillets est imposée par la présence d'une couche d'eau entre les feuillets et d'anions coordonnés au sommet des tétraèdres. La spectroscopie infrarouge a montré que les ions acétates sont liés aux feuillets. La spectroscopie UV-visible a mis en évidence les ions cobalt(II) à la fois en site octaédrique et tétraédrique.

L'hydroxyacétate préparé en milieu 1,2 propanediol par N.Chakroune présente les mêmes caractéristiques que celui préparé en milieu diéthylèneglycol excepté que la distance interfeuillet mesurée en diffraction X est de 14,9 Å au lieu de 12,9 Å[15].

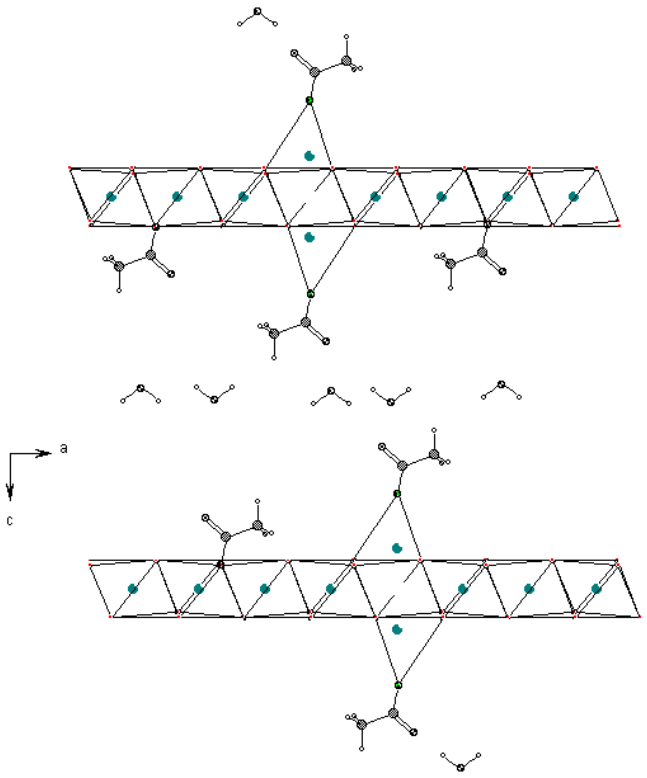


Figure IV-12 : Modèle structural proposé pour l'hydroxyacétate de cobalt, projection suivant la direction (010) (L. Poul **[19]**)

Alcoxyde de cobalt

L'alcoxyde de cobalt $Co(C_3H_6O_2)$ préparé en milieu 1,2 propanediol est obtenu en faisant chauffer une solution d'acétate de cobalt en présence de 0,2 M de soude à 150°C pendant 2 heures. La structure n'a jusqu'à présent pas pu être déterminée car la faible taille des cristaux obtenus et le caractère hygroscopique de cette phase rendent difficile sa caractérisation. Son diffractogramme présente une raie intense vers 9,04 Å qui permet d'identifier ce composé. La spectroscopie IR a permis de mettre en évidence la présence d'anions $(C_3H_6O_2)_2^-$ chélatant les ions Co^{2+}. Mais la manière principale d'identifier cet alcoxyde est la spectroscopie UV-visible, son spectre est caractéristique du chromophore CoO_5 [15]. Cette coordinence est très inhabituelle pour les ions Co(II) et ne se retrouve que dans un autre alcoxyde de cobalt : le glycérolate [20].

b) Analyse du précipité obtenu avec 0,2 M d'hydroxyde de sodium

Analyses thermogravimétriques

L'analyse de la courbe gravimétrique (figure IV-13) obtenue sous air, indique une perte de masse de 39,2 % lorsque le produit est oxydé jusqu'à obtenir l'oxyde Co_3O_4. Les calculs donnent une masse molaire pour notre échantillon de 132 $g.mol^{-1}$. Cette valeur est proche de la masse molaire théorique (133 $g.mol^{-1}$) de l'alcoxyde de cobalt $CoC_3H_6O_2$.

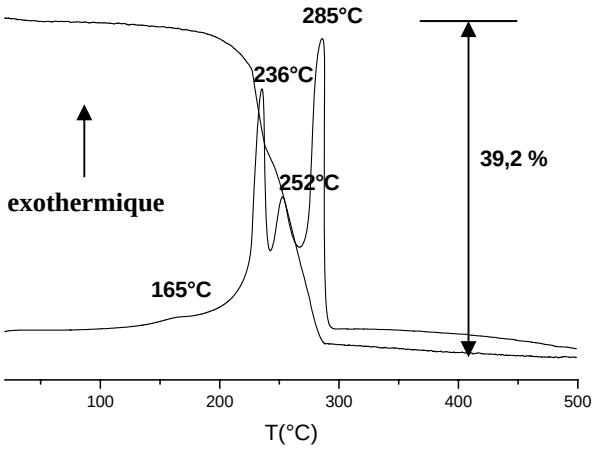


Figure IV-13 : ATD-TG sous air de la phase solide préparée avec 0,2 M de NaOH

Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du précipité de cobalt préparé avec 0,2 M d'hydroxyde de sodium (figure IV-14a) présente deux raies caractéristiques de l'alcoxyde de cobalt préparé dans le

1,2 propanediol comme le montre la comparaison avec le diagramme du composé isolé par N.Chakroune (figure IV-14b).

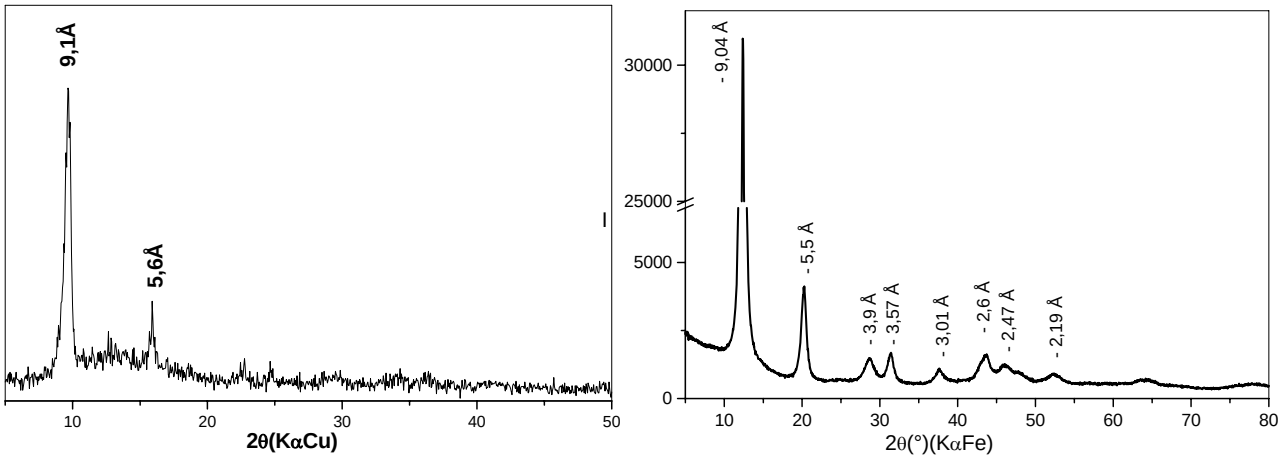


Figure IV-14 : a) Diagramme de diffraction de la phase solide préparée avec 0,2 M de NaOH
b) Diagramme de diffraction de l'alcoxyde de cobalt préparé dans le 1,2 propanediol **[15]**

Spectroscopie UV-visible

Le spectre d'absorption du précipité (figure IV-15) présente les mêmes bandes dans le domaine UV-visible-pIR que l'alcoxyde de cobalt préparé dans le 1,2 propanediol par N.Chakroune. Les différentes bandes ont été attribuées aux transitions électroniques permises de spin de l'ion Co^{2+} en coordinence 5 entouré de cinq atomes d'oxygène et présentant une symétrie C_{4v} (annexe). La transition ν_1 n'est pas observable car elle est située dans le domaine infrarouge. La transition ν_4 est caractéristique de la présence de Co^{2+} en symétrie C_{4v} car elle n'est confondue avec aucune autre bande des chromophores CoO_4 et CoO_6. Elle permet de déterminer sans ambiguité le cobalt en coordinence 5.

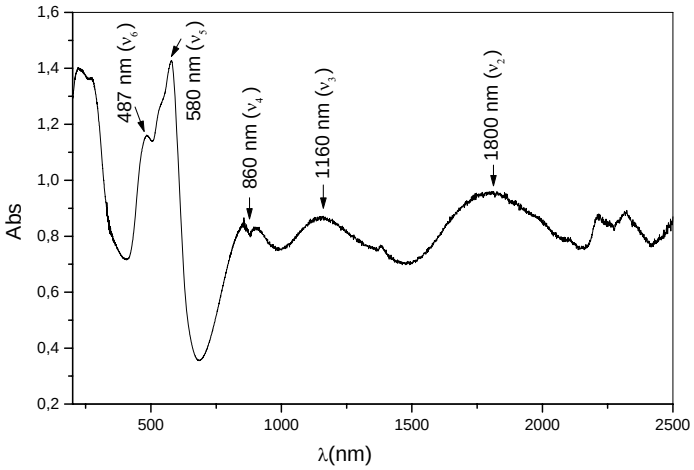


Figure IV-15 : Spectre UV-pIR de la phase solide préparée avec 0,2 M de NaOH

Analyse IR

Sur le spectre IR du solide (figure IV-16), les bandes de vibrations des groupements CH dans la région 3000-2800 cm^{-1} et les deux pics à 1080 cm^{-1} et 1135 cm^{-1} correspondant respectivement aux rotations des groupements CH_2 (ρCH_2) et à la vibration d'élongation symétrique de ν(C-O) indiquent la présence de polyol. La position de ces deux dernières bandes est caractéristique du polyol déprotoné et la présence de la quatrième bande pour les vibrations des CH à 2805 cm^{-1} révèle que le polyol est chélatant. Nous remarquons aussi des vibrations symétriques (ν_s) et antisymétriques (ν_{as}) des groupements COO. Ces bandes sont peu intenses mais montrent la présence d'ions acétates comme impureté de la phase solide mal cristallisée.

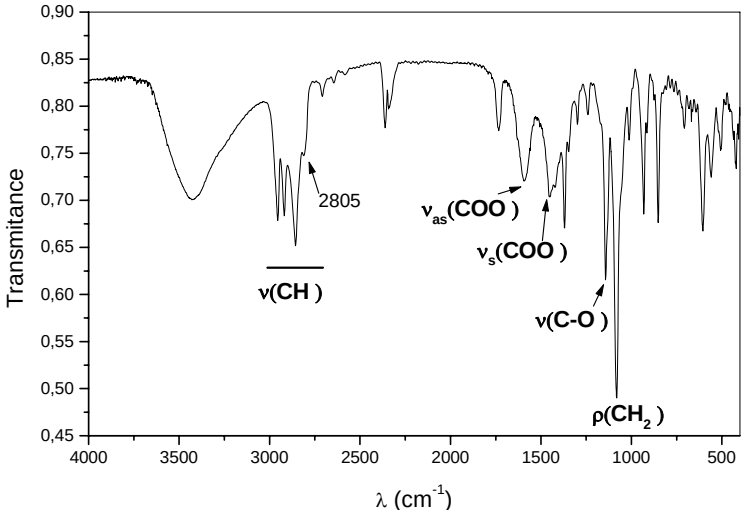


Figure IV-16 : Spectre IR de la phase solide préparée avec 0,2 M de NaOH

c) Analyse du précipité obtenu à faible basicité (0,025 M NaOH)

DRX

La phase obtenue avec des concentrations peu élevées en hydroxyde de sodium présente une très faible cristallinité. Son diagramme de diffraction X ne présente aucune raie de diffraction.

UV

Le spectre d'absorption UV présente trois contributions correspondant aux chromophores CoO_4, CoO_5 et CoO_6 (figure IV-17). On observe en effet notamment à la fois la bande (ν_3(Td)) caractéristique de Co^{II} en symétrie tétraédrique et celle caractéristique ($\nu_4(C_{4v})$) du

cobalt en symétrie C_{4v}. La présence du cobalt en symétrie tétraédrique est observée pour les hydroxyacétates de cobalt (figure IV-18). Le spectre UV indique donc que dans la poudre récupérée nous avons un mélange de phases, probablement de l'hydroxyacétate de cobalt et d'alcoxyde de cobalt.

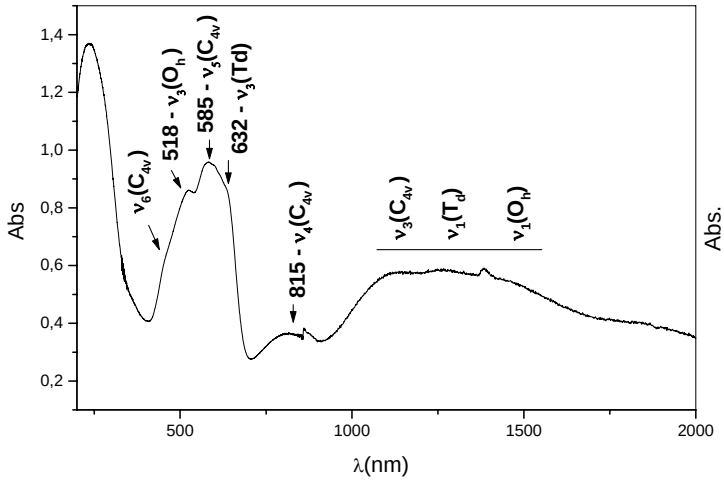


Figure V-17 : Spectre UV de la phase solide préparée avec 0,025 M de NaOH

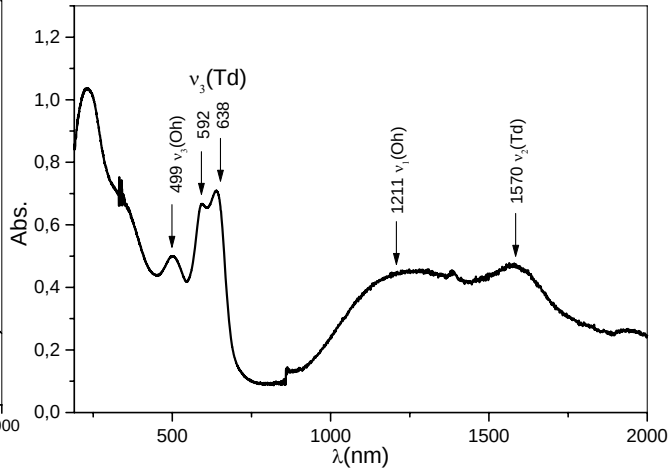


Figure V-18 : Spectre UV de l'hydroxy-acétate de cobalt (Chakroune)

IR

Le spectre IR (figure IV-19) indique les bandes intenses des groupements acétates. Ce spectre est semblable au spectre IR de l'hydroxyacétate de cobalt préparé dans le propanediol.

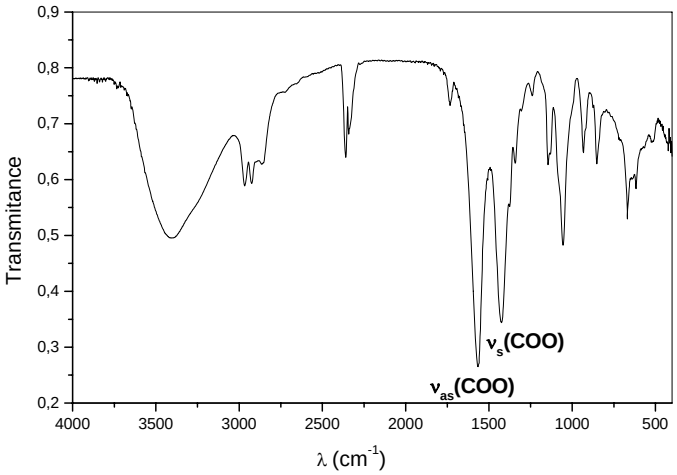


Figure IV-19 : Spectre IR de la phase solide préparée avec 0,025 M de NaOH

d) Conclusion

A fortes concentrations d'hydroxyde de sodium, l'ensemble des analyses confirme que la phase solide isolée dans nos conditions de synthèse est un alcoxyde de cobalt ($CoC_3H_6O_2$). Mais pour les échantillons préparés avec des faibles concentrations en hydroxyde de sodium, il se forme un mélange de phases mal cristallisées. En effet en plus de l'alcoxyde de cobalt, les analyses montrent l'apparition d'une phase qui présente les caractéristiques spectroscopiques de l'hydroxy-acétate de cobalt.

IV.2.4.2. Phase solide intermédiaire de nickel

Dans un premier temps nous présenterons l'hydroxy-acétate de nickel isolé et caractérisé en milieu polyol lors des études antérieures puis nous analyserons la phase solide non réduite de nickel obtenue dans notre étude.

a) Hydroxy-acétate de nickel

Les travaux de L. Poul sur l'hydroxyacétate de nickel, de formule $Ni(OH)_{1,6}(CH_3COO_2)_{0,4}$,xH_2O, obtenu par hydrolyse forcée en milieu polyol ont permis d'établir un modèle structural [19]. La structure est dérivée de celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Les feuillets hydroxylés constitués d'un arrangement triangulaire d'octaèdres partageant une arête sont conservés par rapport à ceux de l'hydroxyde, et les anions acétates se substituent à 20 % des groupes hydroxyles (figure IV-20a). Les anions sont engagés dans des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau organisées en monocouche dans l'espace interfeuillet.

Le diffractogramme (figure IV-20b) est typique d'un composé lamellaire présentant un désordre turbostratique. Il comporte deux types de raies.

- Les raies *(00l)*, avec une intensité décroissante vers les grands angles, permettent de déterminer la distance interfeuillet.
- Les raies *(hk0)* présentent une dissymétrie qui traduit le désordre turbostratique dans l'empilement des feuillets.

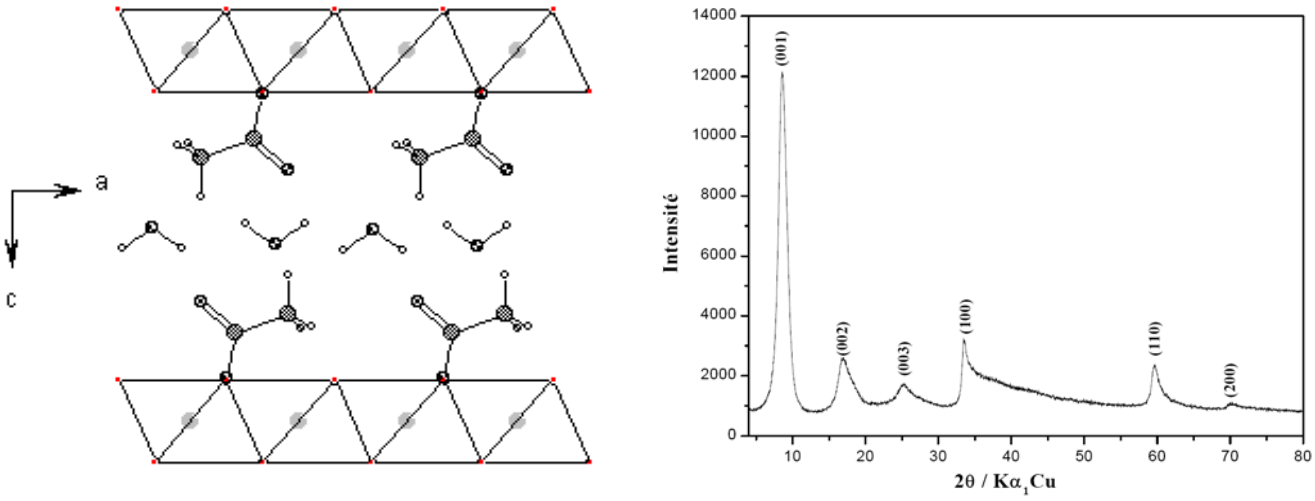


Figure IV-20 : a)Modèle structural proposé pour l'hydroxyacétate de nickel suivant la projection (010)
b)diagramme de diffraction de l'hydroxy-acétate de nickel (L. Poul **[9]**)

b) Analyse des phases solides

A partir de 0,1 M d'hydroxyde de sodium, des précipités sont récupérés par centrifugation. Ils ont une coloration verte, couleur identique à celle de l'hydroxyacétate de nickel.

Les diagrammes de poudre des phases solides obtenues présentent la même bande caractéristique des hydroxyacétates de nickel à la distance de 10 Å correspondant à la réflexion (001) (figure IV-21). De plus les raies (100) et (110), asymétriques et caractéristiques de cette phase lamellaire, sont aussi observées. Mais les diffractogrammes ne présentent pas les raies correspondant aux réflexions (002) et (003) de l'hydroxyde acétate bien cristallisé (figure IV-21).

Les spectres IR montrent des bandes caractéristiques de l'hydroxyde acétate de nickel (figure IV-22). Ils contiennent notamment un doublet situé à vers 1418 et 1615 cm^{-1} qui indique la présence d'acétate et une bande intense à 635 cm^{-1}correspondant aux vibrations de déformation plane des groupements hydroxyles δ(OH).

Le spectre UV est semblable pour tous les précipités. Il est identique au spectre obtenu pour l'hydroxy-acétate de nickel [9, 16]. Il confirme la présence de Ni^{II} en symétrie octaèdrique en environnement oxygène (figure IV-23).

c) Conclusion

Les analyses tendent à montrer que le précipité obtenu, quelque soit la concentration d'hydroxyde de sodium est un hydroxy-acétate de nickel mal cristallisé.

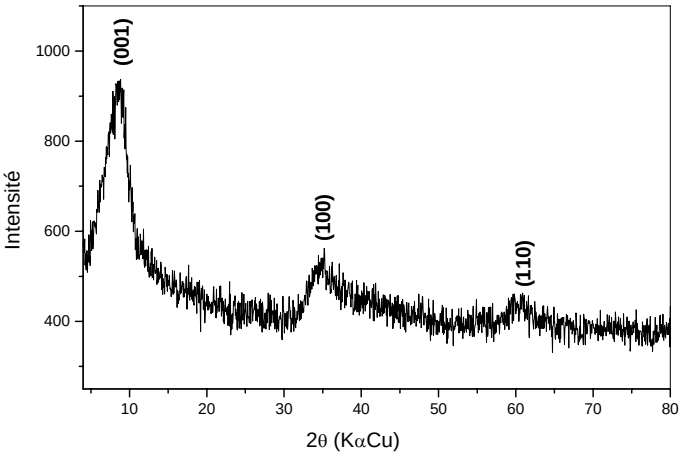


Figure IV-21 : Diagramme de diffraction de la phase solide de nickel préparée avec 0,2 M de NaOH

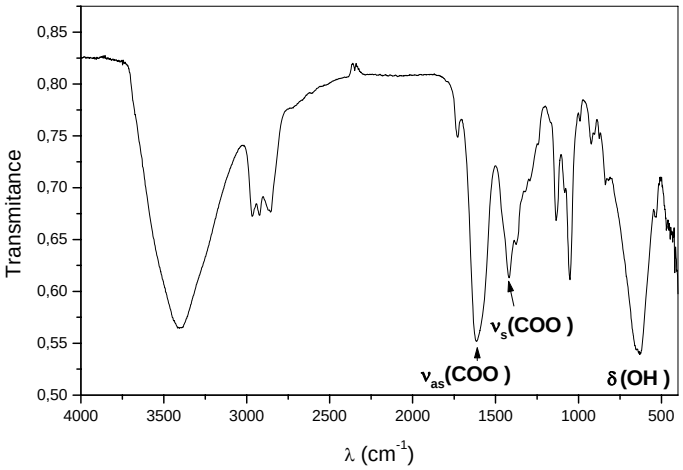


Figure IV-22 : Spectre UV de la phase solide de nickel préparée avec 0,2 M d'hydroxyde de sodium

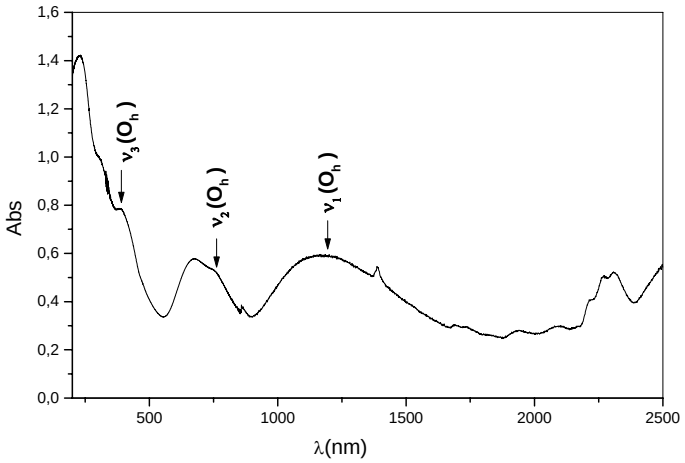


Figure IV-23 : Spectre UV de la phase solide de nickel préparée avec 0,2 M de NaOH

IV.2.4.3. Phases solides intermédiaires obtenues à partir de la composition $Co_{80}Ni_{20}$

Un précipité n'est obtenu qu'à partir d'une concentration d'hydroxyde de sodium de 0,075 M. Pour cette concentration, une faible quantité est récupérée. Celui-ci présente une teinte violette mais évolue rapidement à l'air vers une couleur bleue. A forte basicité (0,175M et 0,2 M de NaOH), les poudres obtenues ont une coloration magneta. Cette variation des couleurs des précipités indique une évolution de la nature des phases solides.

L'analyse en EDX des poudres (Tableau IV-5) indique un enrichissement de la phase intermédiaire en cobalt par rapport à la composition initiale. Cet enrichissement diminue lorsque la concentration en d'hydroxyde de sodium augmente jusqu'à atteindre la composition de départ $Co_{80}Ni_{20}$ vers une concentration de 0,15 M. Cette concentration correspond à la précipitation de la totalité des ions Ni^{II} et Co^{II}.

Cette évolution de la composition des poudres est en accord avec l'analyse des solutions qui avait montré dans le même domaine de concentration d'hydroxyde de sodium un enrichissement de la concentration de nickel en solution (figure IV-8).

[NaOH] mol.L^{-1}	% at de Co	% at de Ni
0,075	95	5
0,100	92	8
0,125	89	11
0,150	81	19
0,175	82	18
0,200	81	19

Tableau IV-5 : Compositions des poudres de $Co_{80}Ni_{20}$ préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium.

La diffraction des RX des poudres obtenues (figure IV-25) indique une évolution de la nature des précipités avec l'augmentation de la concentration d'hydroxyde de sodium :

- Pour [NaOH] = 0,075 M, on observe une distance de 14,4 Å, qui est proche de la distance des plans (001) à 14,9 Å de l'hydroxyacétate de cobalt obtenu dans le 1,2 propanediol.

- Pour [NaOH] = 0,1 M, on observe un mélange de phases. En effet en plus de la raie caractéristique de l'hydroxyacétate de cobalt, le diagramme de poudre présente des raies aux distances de 9,1 Å et 5,5 Å qui correspondent à l'alcoxyde de cobalt.

- Pour [NaOH] = 0,2 M, on n'observe plus que les raies caractéristiques de l'alcoxyde de cobalt.

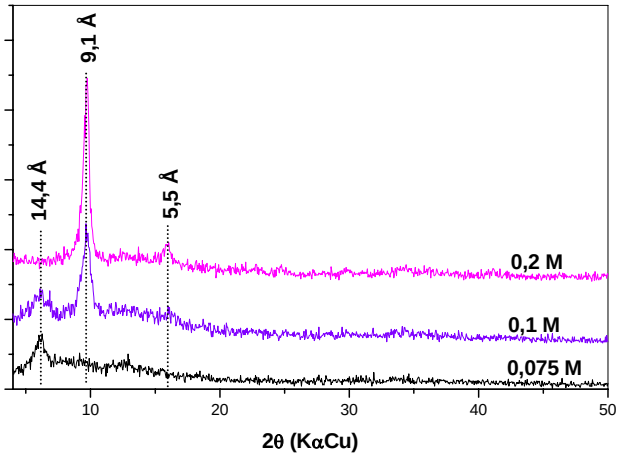


Figure IV-25 : Diffractogrammes des poudres de $Co_{80}Ni_{20}$ préparées avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium

Cette évolution de la nature des précipités est confirmée par les spectres IR. Les bandes relatives aux vibrations des acétates diminuent lorsque la concentration d'hydroxyde de sodium utilisée lors de la synthèse des poudres augmente.

A faible concentration d'hydroxyde de sodium, l'enrichissement de la phase solide en cobalt indique qu'il n'y a pas coprécipitation des deux cations métalliques. Les ions Ni^{2+} reste majoritairement en solution et précipitent à plus fortes basicités.

A forte concentration d'hydroxyde de sodium, les analyses EDX révèlent une composition $Co_{80}Ni_{20}$. Cependant le diagramme de diffraction X est identique à celui de l'alcoxyde de cobalt pur indiquant que la présence de nickel dans l'alcoxyde est donc peu probable.

Dans les deux cas, il ne semble pas y avoir coprécipitation des deux métaux. A cause de la faible quantité de produit et vraisemblablement à cause de sa mauvaise cristallinité, la phase solide dans laquelle le nickel précipite n'a pas pu être identifiée.

IV.2.4.4.Phase solide intermédiaire obtenue à partir de la composition $Co_{50}Ni_{50}$

Mise en évidence de la présence de deux phases différentes

Pour les faibles concentrations d'hydroxyde de sodium, la poudre récupérée contient du métal en petite quantité et n'a pas été analysée.

Au-delà de 0,1 M, le précipité semble être formé de deux phases. En effet, la centrifugation permet de mettre en évidence une phase dense de couleur kaki et une phase moins dense de couleur violette. Il est souvent difficile de séparer ces deux phases pour permettre leurs études.

Pour l'échantillon préparé avec 0,15 M d'hydroxyde de sodium, deux morphologies sont observées en microscopie à balayage. La première population est composée de particules sphériques d'environ 1 µm et la deuxième d'une phase dense et compacte (figure IV-26). Les analyses EDX montrent que les particules sphériques sont très riches en cobalt tandis que l'autre phase à une composition quasi équimolaire entre le cobalt et le nickel.

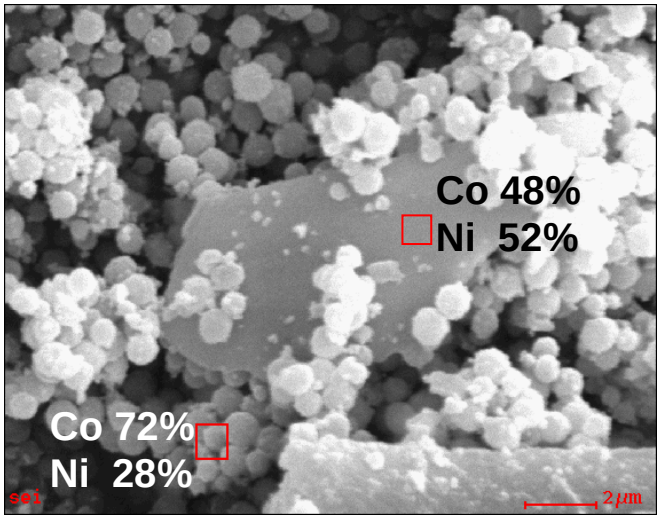


Figure IV-26 : Image MEB montrant les deux phases différentes obtenues avec une poudre de $Co_{50}Ni_{50}$ préparée avec 0,15 M d'hydroxyde de sodium et analyse localeE DX du cobalt et du nickel

Le MEB associé à l'EDX révèle des différences de morphologie et de composition de ces deux phases pour les concentrations élevées d'hydroxyde de sodium. De plus nous pouvons constater que plus la basicité est importante, plus les différences de morphologie et de composition sont marquées entre les deux populations.

Pour une concentration de 0,175 M d'hydroxyde de sodium, une séparation partielle des deux phases a pu être effectuée, une de couleur violette et l'autre de couleur kaki. Par la suite, nous allons analyser ces deux phases à l'aide des différentes techniques physico-chimiques.

a) Phase violette

La microscopie électronique à balayage montre que la phase violette est constituée d'octaèdres de 2 à 5 µm (figure IV-27). Les analyses EDX ont indiqué que les octaèdres sont très majoritairement composés de cobalt.

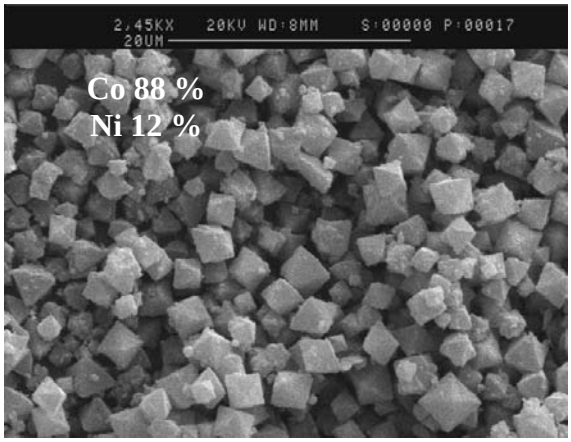


Figure IV-27 : Images MEB de la phase solide intermédiaire moins dense de coloration violette préparée avec 0,175 M d'hydroxyde de sodium et analyse EDX du cobalt et du nickel

Sur le diagramme de diffraction RX de la phase violette, nous observons les raies correspondant aux distances 9,1 Å et 5,5 Å (figure IV-28). Elles sont caractéristiques de l'alcoxyde de cobalt.

Le spectre d'absorption UV de la phase violette (figure IV-29) présente les absorptions de même nature que l'alcoxyde de cobalt. En effet nous y retrouvons le cobalt en symétrie C_{4v}. Il est notable que seules les bandes de l'alcoxyde de cobalt sont présentes. Nous n'observons pas de bandes supplémentaires qui proviendraient du Ni^{II} .

Bien que très bruité, le spectre IR de la phase violette (figure IV-30) présente aussi de fortes similitudes avec celui de l'alcoxyde de cobalt avec notamment la présence de polyol déprotonné et chélatant.

Les analyses montrent donc de très fortes similitudes avec l'alcoxyde de cobalt pour la phase violette.

b) Phase kaki

Les images de microscopie électronique à balayage présentent une morphologie granulaire avec des grains submicroniques. La composition déterminée par EDX est proche de la composition de départ de la solution $Co_{50}Ni_{50}$.

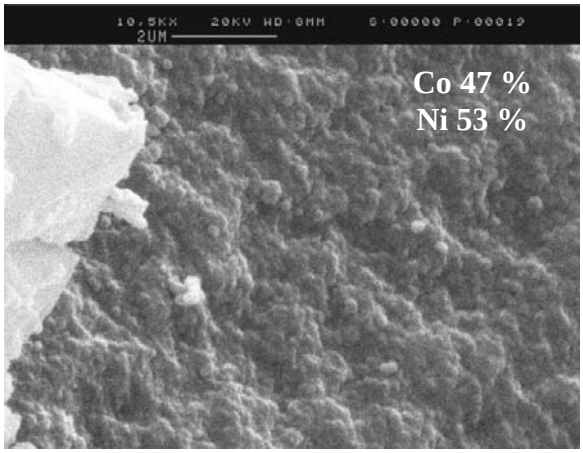


Figure IV-31 : Images MEB de la phase solide intermédiaire plus dense de coloration kaki préparée avec 0,175 M d'hydroxyde de sodium et analyse EDX du cobalt et du nickel

En diffraction des rayons X sur poudre, une bande très large apparaît vers 10,2 Å (figure IV-28). Cette distance est proche de celle correspondant aux réflexions (001) à 10,4 Å de l'hydroxyacétate de nickel

Le spectre d'absorption UV-visible de cette phase (figure IV-32) présente un maximum vers 600 nm qui est décalé de manière significative par rapport à la bande ν_2 du chromophore NiO_6. Ce décalage peut-être attribué à la quantité importante d'espèces Co(II) dans cette phase. Ceci est en accord avec les mesures de composition effectuées par EDX, qui indiquent une composition quasi équimolaire de cobalt et de nickel.

Nous retrouvons d'ailleurs sur le spectre IR (figure IV-33), les vibrations symétrique et asymétrique des groupements acétates. Ce spectre ne montre pas la présence de polyol déprotoné et chélatant.

Il est probable que la phase kaki soit un hydroxyacétate mixte cobalt-nickel. De telles phases non réduites ont été déjà mises en évidence avec un autre polyol, le diethylèneglycol, dans un large domaine de composition [16]. Mais la diffraction des rayons X ne permet pas de conclure avec certitude dans notre cas car cette phase est très mal cristallisée.

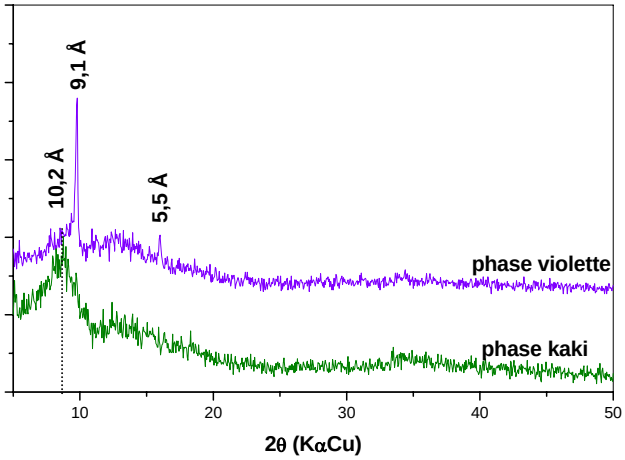


Figure IV-28 : Diffractogrammes des deux différentes phases obtenues avec une poudre de $Co_{50}Ni_{50}$ préparée avec 0,175 M d'hydroxyde de sodium.

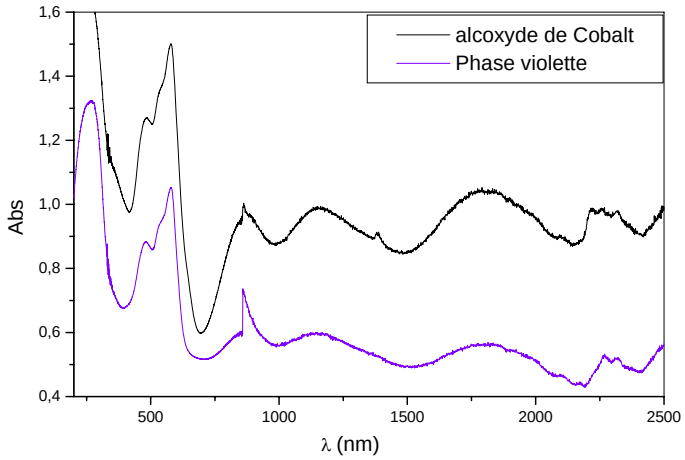


Figure V-29 : Spectre UV de la phase violette comparé à celle de l'alcoxyde de cobalt préparé dans le PEG.

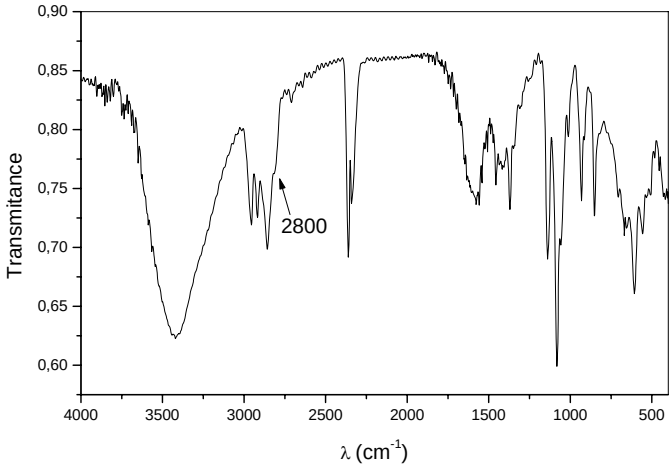


Figure IV-30 : Spectre IR de la phase violette.

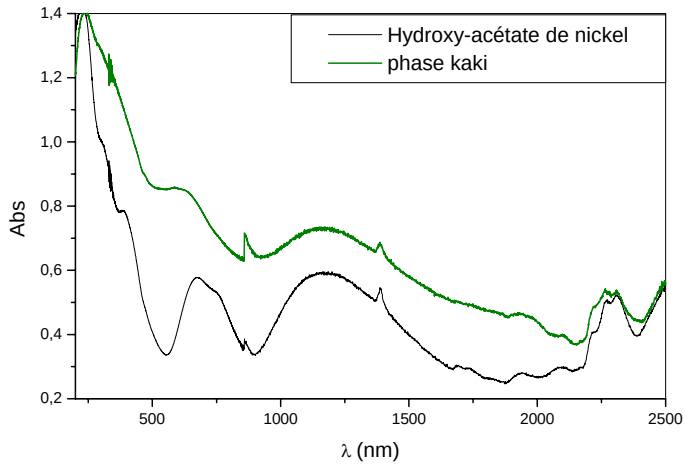


Figure IV-32 : Spectre UV de la phase kaki comparé à celui de l'hydroxy-acétate de nickel.

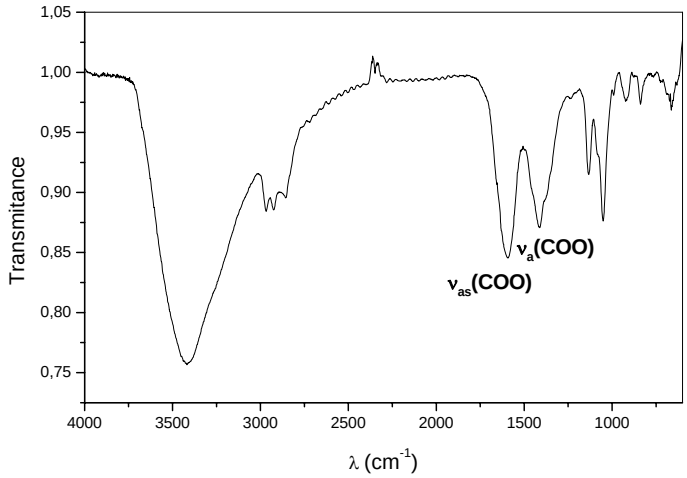


Figure IV-33 : Spectre IR de la phase kaki.

Conclusion pour les phases de $Co_{50}Ni_{50}$

En résumé, le précipité obtenu à partir de la composition $Co_{50}Ni_{50}$ est un mélange de deux phases très différentes. L'ensemble des analyses diffraction X, spectroscopie UV-visible et IR montre que la phase violette est l'alcoxyde de cobalt. Même si l'EDX enregistre la présence de nickel celui-ci vient probablement d'une mauvaise séparation de deux phases. Les ions nickel adoptent difficilement une coordinence 5 ce qui explique l'impossibilité à obtenir un alcoxyde mixte. Les ions Ni(II) préfèrent l'environnement octaèdrique et précipitent sous forme d'hydroxy-acétate. La deuxième phase kaki est probablement un hydroxy-acétate mixte cobalt-nickel car celle ci contient une part importante d'ions Co(II) et on a du mal à comprendre pourquoi en plus de la précipitation de l'alcoxyde il se formerait un mélange d'hydroxy-acétates monométalliques. L'idée d'une coprécipitation d'un hydroxy-acétate mixte est accréditée par la mise en évidence de telles phases dans des études antérieures **[16]**.

IV.2.4.5. Conclusion sur les phases solides intermédiaires

L'analyse de la composition des solutions a montré qu'une phase solide non réduite apparaît à plus faibles basicités pour les ions Co^{2+} que pour les ions Ni^{2+}.

L'analyse des ces phases solides révèle des différences supplémentaires. Pour le cobalt, l'alcoxyde de cobalt $Co(C_3H_6O_2)$ précipite principalement. Dans cette phase les ions Co^{II} sont en coordinence 5, relativement peu usuelle. On note aussi la précipitation à faible basicité d'une phase supplémentaire qui présente de fortes analogies avec les hydroxy-acétates de Co^{II} déjà isolés et caractérisés. Le comportement du nickel est très différent. Une phase solide non réduite n'apparaît qu'à partir d'une concentration de soude de 0,1 M. Il s'agit toujours de l'hydroxy-acétate, quelle que soit la basicité du milieu. Cette phase est constituée de feuillets d'octaèdre NiO_6 , soit une coordinence très classique pour cet ion. Les études antérieures ont montré que l'ion acétate est lié aux cations Ni^{II}. Cette étude révèle donc une chimie de coordination différence des cations Co^{II} et Ni^{II} en milieu 1,2-propanediol basique. Les constantes de complexation des ions acétates avec Ni^{II} semblent plus grandes que pour Co^{II}, stabilisant ainsi la phase hydroxy-acétate. Inversement la possibilité de se présenter en coordinence 5 pour les ions Co^{II} semble favoriser la formation de l'alcoxyde. L'étude des phases solides ne dit rien de la nature des espèces en solution. En particulier, on a vu que les ions Co^{II} en solution sont en environnement octaèdriques. Néanmoins, il est fort probable qu'on retrouve l'acétate et l'hydroxyde liés aux ions Ni^{2+} et l'alcoxyde liés aux ions Co^{2+}.

En ce qui concerne les compositions mixtes de cobalt-nickel, la différence de comportement du cobalt et du nickel entraîne la précipitation quasi simultanément de deux phases de nature et de composition différentes. Pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$ le phénomène n'a pu être mise en évidence, la nature des phases évolue de la même manière que pour le cobalt pur. Pour la composition $Co_{50}Ni_{50}$, les analyses ont permis de mettre en évidence la présence de deux phases. La phase la moins dense de coloration violette riche en cobalt présente les mêmes caractéristiques que l'alcoxyde de cobalt. La phase la plus dense, de coloration kaki, est un hydroxyacétate de cobalt-nickel. Ces deux phases ont donc une composition et une chimie de coordination différentes.

IV.3. Discussion générale

Les analyses structurales ont montré que les fils de $Co_{80}Ni_{20}$ ou $Co_{50}Ni_{50}$ cristallisent majoritairement dans la phase hexagonale avec l'axe des fils parallèle à l'axe cristallographique c. Bien que la cristallisation dans la phase hc soit nécessaire, elle n'est pas suffisante pour induire une croissance suivant l'axe c qui est à l'origine de la formation des fils. D'autres particules de faibles rapports d'aspect comme les oursins de $Co_{80}Ni_{20}$ préparés avec une concentration de 0,05 M d'hydroxyde de sodium cristallisent aussi dans la phase hc. Le cas des plaquettes $Co_{50}Ni_{50}$ qui sont constituées d'une plaquette centrale de structure hc et de deux plaquettes de structure cfc montre que la croissance de la phase hc peut être privilégiée perpendiculairement à l'axe c. Par ailleurs pour le nickel qui cristallise dans la phase cfc, de structure isotrope, nous avons aussi, dans certaines conditions, obtenu des particules anisotropes en forme de plaquettes.

Dans nos synthèses, en l'absence pas de tensioactif, les morphologies anisotropes proviennent vraisemblablement d'une différence de vitesse de croissance des différentes faces cristallines.

Les différentes synthèses ont montré deux paramètres déterminants sur le contrôle de la croissance des particules, la basicité du milieu et la composition cobalt-nickel (cf. chapitre II).

L'analyse d'autres systèmes qui cristallisent dans une phase hexagonale comme les particules de ZnO ou les cristaux de glace, montre l'importance du mode de cristallisation sur la morphologie des particules. Dans le cas particulier de la glace il est connu que la sursaturation et la température contrôlent les vitesses de croissance des différentes faces cristallines et donc la forme finale des cristaux.

Nous allons essayer d'analyser la formation de nos particules (oursins, fils, plaquettes, particules hybrides) pour expliquer le mécanisme à l'origine de leur morphologie.

Le bilan morphologique des particules de cobalt-nickel montre que la formation des particules est composée d'une succession d'étapes qui dépend à la fois de la concentration d'hydroxyde de sodium et de la composition cobalt-nickel.

Nous pouvons schématiser la formation des oursins de $Co_{80}Ni_{20}$ par trois étapes de croissances : (A) la formation des cœurs, (B) celle des fils et (C) celle des extrémités évasées.

Rôle de la concentration d'hydroxyde de sodium

L'analyse des espèces métalliques en solution pour la composition $Co_{80}Ni_{20}$ en fonction de la basicité a révélé un contrôle des espèces métalliques à travers un équilibre de dissolution avec une ou des phases solides non réduites. Les domaines de variation des concentrations des espèces métalliques coïncident avec ceux des morphologies différentes de particules observées en microscopie électronique à transmission comme le montre la figure IV-34.

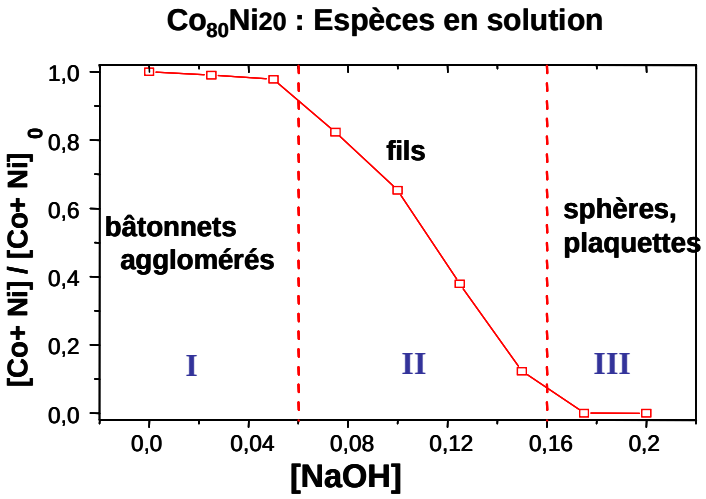


Figure IV-34 : Domaines morphologiques et concentrations relatives des cations métalliques en solution en fonction de la concentration de soude.

Dans le premier domaine I à faible concentration de soude, nous pouvons constater qu'une concentration élevée des espèces métalliques en solution sans présence de phase intermédiaire entraîne la formation d'oursins de bâtonnets. La vitesse de réduction est rapide et ainsi favorable à l'étape (A) de croissance des cœurs. L'étape (B) qui entraîne la formation des bâtonnets est minime, elle apparaît en fin de réduction avec la diminution des espèces métalliques. L'étape (C) est inexistante.

Dans le domaine III, la concentration des espèces métalliques en solution est faible, elle est gouvernée par la redissolution de la phase intermédiaire. La vitesse de réduction est plus lente et favorable à l'étape de croissance (C) des plaquettes. Les étapes (A) et (B) sont inexistantes.

Pour le domaine II qui correspond à une concentration intermédiaire de soude, au moment de la réduction les espèces métalliques en solution sont en équilibre avec une phase

intermédiaire non réduite. Ce système permet une régulation des précurseurs en solution à une concentration non nulle et inférieure à la concentration initiale. Il est favorable à la formation des fils. L'étape (B) de croissance suivant l'axe c est accrue. L'étape (A) est réduite lorsque cette concentration est faible comme l'on montré la formation d'oursins à petits cœurs pour [NaOH]=0,15 M.

L'exemple de la composition $Co_{80}Ni_{20}$ montre que la croissance des particules est dictée par la concentration des espèces métalliques en solution. Cette concentration détermine la vitesse de réduction des espèces. Et la variation de la vitesse de réduction peut expliquer les morphologies observées. A vitesse rapide, la formation de cœurs est favorisée, à une vitesse plus faible, c'est la croissance des fils qui domine, et à une vitesse lente c'est la croissance des plaquettes qui s'opère.

Rôle du nickel

Nous avons vu avec les morphologies de cobalt que l'ajout de 10 à 20 % de nickel dans la composition permettait d'augmenter considérablement la croissance des fils,(c'est-à-dire l'étape (B)). L'hypothèse d'une morphologie contrôlée par les variations de vitesse de réduction lors de la formation des particules nous amène à conclure que la présence de nickel ralentit la vitesse de réduction globale du système. Ceci implique donc que la vitesse de réduction relative du nickel est inférieure à celle du cobalt. Les différences morphologiques des particules selon la composition cobalt-nickel viennent appuyer cette hypothèse :

- Pas de phase de formation de plaquette pour le cobalt pur, la vitesse est trop élevée.
- Pour le nickel pur, la plaquette est la seule morphologie anisotrope observée, la vitesse de réduction du nickel pur n'est pas assez élevée pour les autres phases de croissance.
- Pour la composition $Co_{50}Ni_{50}$, l'étape de croissance des cœurs peut être inhibée. Le cas des particules hybrides montre notamment un succession d'étapes : D'abord l'étape (B) correspondant à la formation des tiges et puis une exaltation de l'étape (C) correspondant à la formation des plaquettes.

L'analyse chimique locale des particules hybrides de $Co_{50}Ni_{50}$ (cf III.1.2.2.b) nous avait amené à conclure que la croissance s'effectuait en deux étapes : la première impliquant principalement le cobalt pour la formation de la tige centrale et la deuxième impliquant principalement le nickel pour la formation des plaquettes. Elle met en lumière une réduction plus lente du nickel.

De plus les analyses des espèces métalliques en solution en fonction de la basicité de la solution pour les compositions $Co_{80}Ni_{20}$ ont montré que dans le domaine de formation de fils, la composition de la solution cobalt-nickel est toujours plus riche en nickel que la composition nominale $Co_{80}Ni_{20}$. Cependant les analyses EDX locales des particules en forme d'oursins montrent que les cœurs qui se forment en premier sont enrichis en cobalt et les extrémités en nickel. Ceci va dans le sens d'une vitesse de réduction du nickel plus faible que celui du cobalt indépendamment de la composition des espèces en solution.

Cette différence de vitesse de réduction entre le cobalt et le nickel peut s'expliquer par des chimies de coordination différentes des deux espèces. Bien que les ions Co^{2+} et Ni^{2+} soient tous deux en symétrie octaédrique en solution, la différence de nature des phases solides intermédiaires de cobalt et de nickel, nous amène à penser à des différence de ligands dans la sphère de coordination des cations en solution. Ceci pourrait expliquer leur différence de réactivité lors de la réduction.

La précipitation de phase non réduites de nature et de composition différentes mise en évidence pour la composition $Co_{50}Ni_{50}$ peut par des constantes de redissolution différentes, influencer la concentration relative des cations métalliques en solution et influencer de ce fait la vitesse globale de réduction.

En résumé les variations morphologiques, structurales et chimiques, concordent vers une formation des particules contrôlées par la vitesse de réduction qui dépend de la concentration et des complexes cations en solution. Ce mécanisme rend compte du rôle de la concentration de soude qui contrôle la concentration des cations Co^{2+} et Ni^{2+} via un équilibre avec une phase non réduite. Il explique aussi le rôle du nickel dont la présence permet de ralentir la vitesse globale à cause d'une chimie de coordination différente de celle du cobalt dans le milieu de croissance.

Un autre point important à étudier dans l'avenir sera le rôle de la température. En effet nous savons que les vitesses de réduction sont sensibles à ce paramètre. Des variations contrôlées de température pourraient permettre de moduler les vitesses de réduction.

Références bibliographiques du chapitre IV

1. J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. Mater. Chem. **14** (2004), 770-773.
2. J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren , Nanoletters **3** (2003), no. 2, 235-238.
3. J. Y. Lao, J. G. Wen , Z. F. Ren, Nanoletters **2** (2002), no. 11, 1287-1291.
4. B. Liu, H. C. Zeng, J. Am. Chem. Soc. (2003), no. 125, 4430-4431.
5. B. Cheng, E. T. Samulski, Chem. Commun (2004), 986-987.
6. X. P. Gao, Z. F. Zheng, H. Y. Zhu, G. L. Bao, F. Wu, D. Y. Song, Chem. Commun (2004), 1428-1429.
7. B. Chaudret, Comptes Tendus Physique 6 (2005), 117-131.
8. F.Li, Y. Ding, P. Gao, X. Xin, Z. L. Wang, Angew. Chem. (2004), no. 116, 5350-5354.
9. L. Poul, Thèse de l'Université Paris 6, 2000.
10. H. Zang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, D. Que, Nanotechnology **15** (2004), 622-626.
11. Y. H. Leung, A. B. Djurisic, J. Gao, M. H. Xie, W. K. Chan, Chem. Phys. Letters **385** (2004), 155-159.
12. K. Libbrecht, P. Rasmussen, *The snowflake: Winter's secret beauty*, Voyageur Press Inc.
13. T. Kuroda, R. Lacmann, J. Crystal Growth **56** (1982), 189-205.
14. V. Fleury, *Arbres de pierre : La croissance fractale de la matière*, Flammarion, Paris, 1998.
15. N. Chakroune, Thèse de l'Université Paris 7, 2004.
16. M. Taibi, Thèse de l'Université Paris 7, 2003.
17. G. Viau, Thèse de l'Université Paris 7, 1995.
18. P. Toneguzzo, Thèse de l'Université Paris 7, 1997.
19. L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, Chem. Mater **12** (2000), 3123.
20. P.G. Slade, E.W. Radoslovich, M. Raupach, Acta Cryst. B **27** (1971), 2432.

Chapitre V :

SYNTHESE DE FILS D'ARGENT

Chapitre V : SYNTHESE DE FILS D'ARGENT

V.1. Introduction 181

V.2. Présentation du système 183

V.2.1. Les alcanethiolates d'argent 183

V.2.2. La phase lamellaire 183

V.2.3. La phase hexagonale colonnaire 184

V.3. Réduction en phase solide 185

V.3.1. Protocole 185

V.3.2. Analyse des produits 186

V.3.3. Conclusion 189

V.4. Réduction en phase liquide 190

V.4.1. Présentation du système et descrisption du protocole 191

V.4.2. Résultats 193

V.4.2.1. Solution dans la phase toluène 193

V.4.3. Etudes des paramètres expérimentaux 199

V.4.3.1. Le rapport R= [Thiol]/[Ag] 199

V.4.3.2. Longueur de la chaîne alkyl du thiol 200

V.4.3.3. Effet de la nature du milieu 201

V.4.3.4. Température et vieillissement en solution 202

a) Influence du traitement en température 202

b) Mise en évidence d'une nouvelle phase lamellaire 203

V.4.4. Discussion sur la formation des fils 206

V.5. Conclusion 207

Références bibliographiques du chapitre V 208

Chapitre V :
SYNTHESE DE FILS D'ARGENT

V.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés aux particules anisotropes de métaux nobles, et plus particulièrement aux fils d'argent métallique. Par leurs nombreuses propriétés autant physique, chimique que biologique (conductivité, résistance à l'oxydation, non toxicité dans les organismes vivants), les métaux nobles offrent des perspectives très prometteuses dans le domaine nanométrique.

Différentes stratégies de synthèse ont permis d'obtenir une grande variété de formes : nanobâtonnets[1], nanocubes[2], nanodisques[3], nanotriangles[4] et nanofils[5].

Pour obtenir des nanofils d'argent, de nombreuses méthodes ont été mises en œuvre [6]. Par voie chimique, les diamètres minimums atteints sont souvent de l'ordre de 20 à 40 nm. Seules les méthodes templates permettent des diamètres inférieurs à une dizaine de nanomètres.

En ce qui concerne l'organisation, plusieurs équipes se sont intéressées à l'auto-assemblage des nanoparticules d'argent [7] . Pour induire une organisation, il est nécessaire de fonctionnaliser les particules. L'étape d'assemblage est souvent réalisée indépendamment de la synthèse en maîtrisant l'évaporation du solvant. Elle a permis des organisations 2D ou 3D des particules dans le cas des particules sphériques. La principale difficulté pour une telle organisation est obtenir des particules calibrées. Il est aussi possible d'organiser les particules par la méthode de Langmuir-Blodgett[8].

Nous avons cherché à mettre en œuvre une méthode simple de synthèse pour obtenir des fils d'argent métalliques de quelques nanomètres de diamètre avec une organisation naturelle sans passer par une étape supplémentaire. De tels assemblages pour des fils de cobalt ont été observés avec l'utilisation de surfactants lors de la synthèse par l'équipe de B.Chaudret[9].

L'idée initiale est d'obtenir des nanofils d'argent avec un système qui servirait à la fois de précurseurs et de matrice « template » lors de la réduction. Un tel système pourrait nous permettre d'obtenir des fils nanométriques directement auto-organisés.

Grâce à leur affinité avec les métaux nobles, les thiols ont souvent été utilisés pour l’organisation des particules. Comme ils peuvent être à la fois des ligands des ions Ag+ et des particules d'argent métallique, les alcane-thiolates d’argent ($AgSC_nH_{2n+1}$) ont été choisis comme système pour réaliser notre étude.

Nous commencerons par présenter les différentes phases des alcane-thiolates d’argent. Nous analyserons ensuite les produits de la réduction en phase solide, puis ceux obtenus par voie liquide. Ces derniers ont semblés plus prometteurs et nous ont conduit à analyser l’influence de certains paramètres lors de la réduction en milieu liquide pour avoir une meilleure compréhension du système et du mécanisme de formation.

V.2. Présentation du système

V.2.1. Les alcanethiolates d'argent

Ces thiolates d'argent cristallisent à température ambiante dans une phase lamellaire et présentent un comportement cristal liquide thermotrope. Les études par observation en microscopie optique en lumière polarisée, par calorimétrie (DSC) et par diffraction des RX en température ont permis à M.J. Baena de déterminer le diagramme de phase de ces composés en fonction de la température et de la longueur de la chaîne alkyle [10]. Avant la fusion **F**, il apparaît plusieurs phases en fonction de la longueur de la chaîne alkyl et de la température (Figure V-1a) : la phase solide lamellaire **L** et trois phases cristal-liquides, la mésophase lamellaire **M**, une phase optiquement isotrope à la lumière polarisée de structure non déterminée **C** (mais certainement de type cubique) et enfin la phase hexagonale colonnaire **H**.

Lors de cette étude, nous allons plus particulièrement nous intéresser au dodécanethiolate d'argent ($AgSC_{12}H_{25}$). Pour mieux comprendre le système, les structures des deux principales phases, lamellaire et hexagonale colonnaire, sont présentées ci dessous.

V.2.2. La phase lamellaire

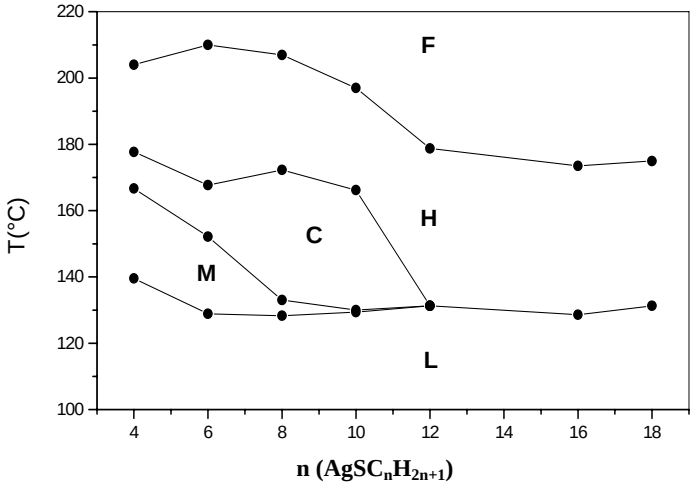
Les alkanethiolates d'argent se présentent à température ambiante en phase solide sous forme lamellaire. Dans cette structure selon Dance [11](figure V-1b), les atomes d'argent et de soufre sont situés dans des plans parallèles. Chaque atome Ag est coordonné à trois atomes S, de même pour les atomes de soufre. Les atomes d'argent et de soufre forment ainsi un réseau hexagonal distordu. Les chaînes alkyles sont situées perpendiculairement aux plans formés par les liaisons Ag-S. Du fait de la configuration trans de toutes les chaînes carbonées, confirmée par les études combinées d'infra-rouge et de diffraction X de A.N. Parikh [12], le nombre de carbone n dans la chaîne alkyle du thiol détermine la distance entre les plans d'argent (figure V-1c). Pour le dodécanethiolate d'argent, cette distance est de 35 Å.

V.2.3. La phase hexagonale colonnaire

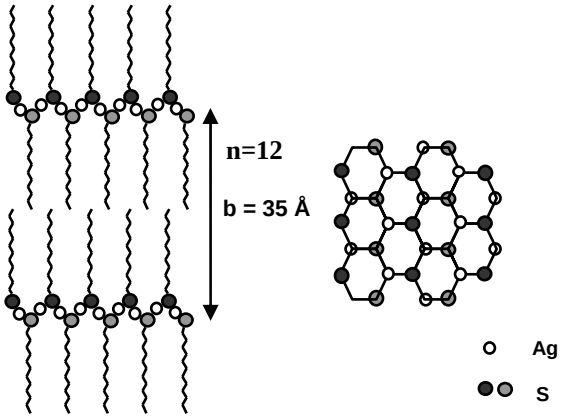
Pour n≥12, une seule transition de phase est observée (figure V-1a). Ces thiolates d'argent à longue chaîne carbonée passent autour de 130°C directement de la phase solide lamellaire cristallisée à une phase cristal liquide de type hexagonale colonnaire (figure V-1d). Le modèle structural proposé par M. J. Baena [10] est le suivant : il s'agit d'un empilement de disques formés des entités $(AgSC_nH_{2n+1})_8$, empilés en colonnes, elles mêmes organisées dans un réseau hexagonal (figure V-1d). Dans les entités discotiques, l'argent et le soufre en coordinence 2 occupent le centre, les chaînes alkyles désordonnées pointent à l'extérieur.

L'anisotropie de cette dernière phase nous semble intéressante pour réaliser notre étude. Nous étudierons principalement le dodécanethiolate d'argent ($AgSC_{12}H_{25}$) car il ne présente qu'une seule transition, de la phase lamellaire vers la phase hexagonale colonnaire vers 130°C.

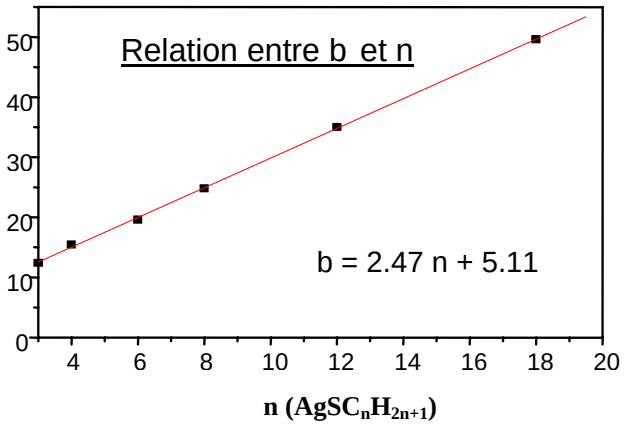
a) Diagramme de phases des AgSR



b) Phase solide lamellaire



c) Espace interfeuillet



d) Phase hexagonale colonnaire

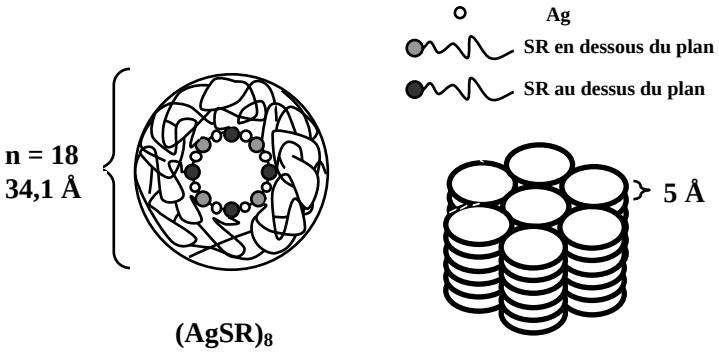


Figure V-1 : a) Diagramme de phases des alcanethiolates d'argent selon les études de Baena **[10]**
b) Structures lamellaire des alcanethiolates d'argent AgSR **[11]** ;
c) Relation entre la distance interfeuillet, b, de la phase lamellaire et le nombre de carbone de la chaîne alkyle des thiolates d'argent**[11] ;**
d) Structure hexagonale colonnaire des alcanethiolates d'argent **[10]**

V.3. Réduction en phase solide

V.3.1. Protocole

Synthèse du thiolate d'argent.

Le dodécanethiolate d'argent est préparé en mélangeant le dodécanethiol dans l'éthanol et le nitrate d'argent dans le propanediol dans des proportions stoechiométriques. La précipitation est immédiate et quantitative. Le précipité est récupéré par centrifugation. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'éthanol, puis séché à l'étuve à 50 °C.
La nature du produit récupéré est caractérisée par son diagramme de RX qui nous confirme la structure lamellaire avec un espace interfeuillet de 35 Å (figure V-2).

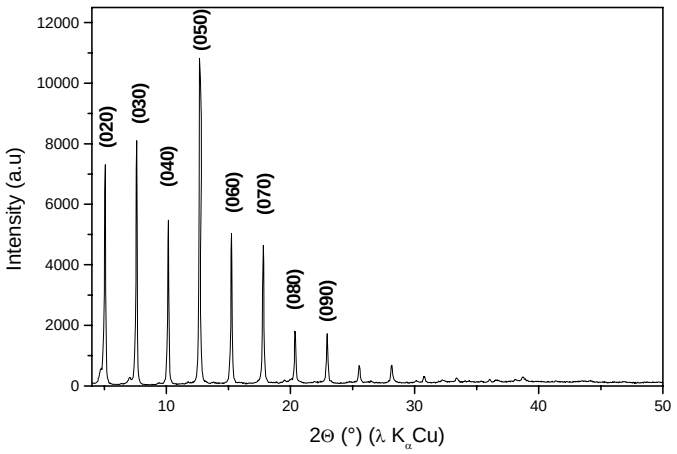


Figure V-2 : Diagramme de diffraction RX du thiolate d'argent préparé par mélange de nitrate d'argent et de dodécanethiol

Réduction

Le thiolate d'argent est réduit sous flux d'hygrogène à 150°C. Pour cela, le produit est broyé et placé dans un creuset qui est ensuite inséré dans un four. Nous avons réalisé plusieurs expériences en augmentant progressivement la durée du traitement en température.

V.3.2. Analyse des produits

Les produits obtenus avec différentes durées de traitement en température sont analysés par microscopie électronique en transmission.

Dans les premiers stades de la réduction, il se forme principalement des petites particules de 1 à 2 nm (figure V-3a). La diffraction électronique effectuée sur un ensemble de particules nous confirme la formation d'argent métallique (figure V-3b).

Lorsque la durée de la réduction augmente (10 h), on voit apparaître une deuxième population constituée de grosses particules d'une dizaine de nanomètres assez homogènes en diamètre (figure V-3c). La formation des grosses particules provient de l'agglomération des petites (figure V-3d), semblable à la croissance de particules de silice dans certains procédés sol-gel [13]. Ce type de mécanisme demande une formation en continu de petites particules précurseures qui s'agrègent ou coalescent pour former des particules homogènes en taille.

Avec un traitement long en température (20 h), les grosses particules coalescent entre elles. Ce phénomène est à l'origine des grosses particules hétérogènes en taille (figure V-3e). Mais il se forme toujours en continu des petites particules. Certaines possèdent une forme de bâtonnet ou de fil avec un diamètre régulier d'environ 5 nanomètres (figure V-3f).

Les différentes images de microscopie en transmission des échantillons traités montrent qu'il se forme principalement des particules sphériques et peu de particules anisotropes. Ces dernières apparaissent seulement avec une durée longue de traitement et sont en minorité par rapport aux particules isotropes.

	Taille des particules	
Durée	**Petites**	**grandes**
30 min	1,6 nm	8 nm
2 h	2 à 4 nm	13 nm
5 h	1,6 nm	25 nm
10 h	1,6 nm	40 nm
20 h	1,6 nm	8 à 45 nm

Tableau V-1 : Tailles des particules d'argent selon la durée des traitements en réduction d'après les images de microscopie électronique.

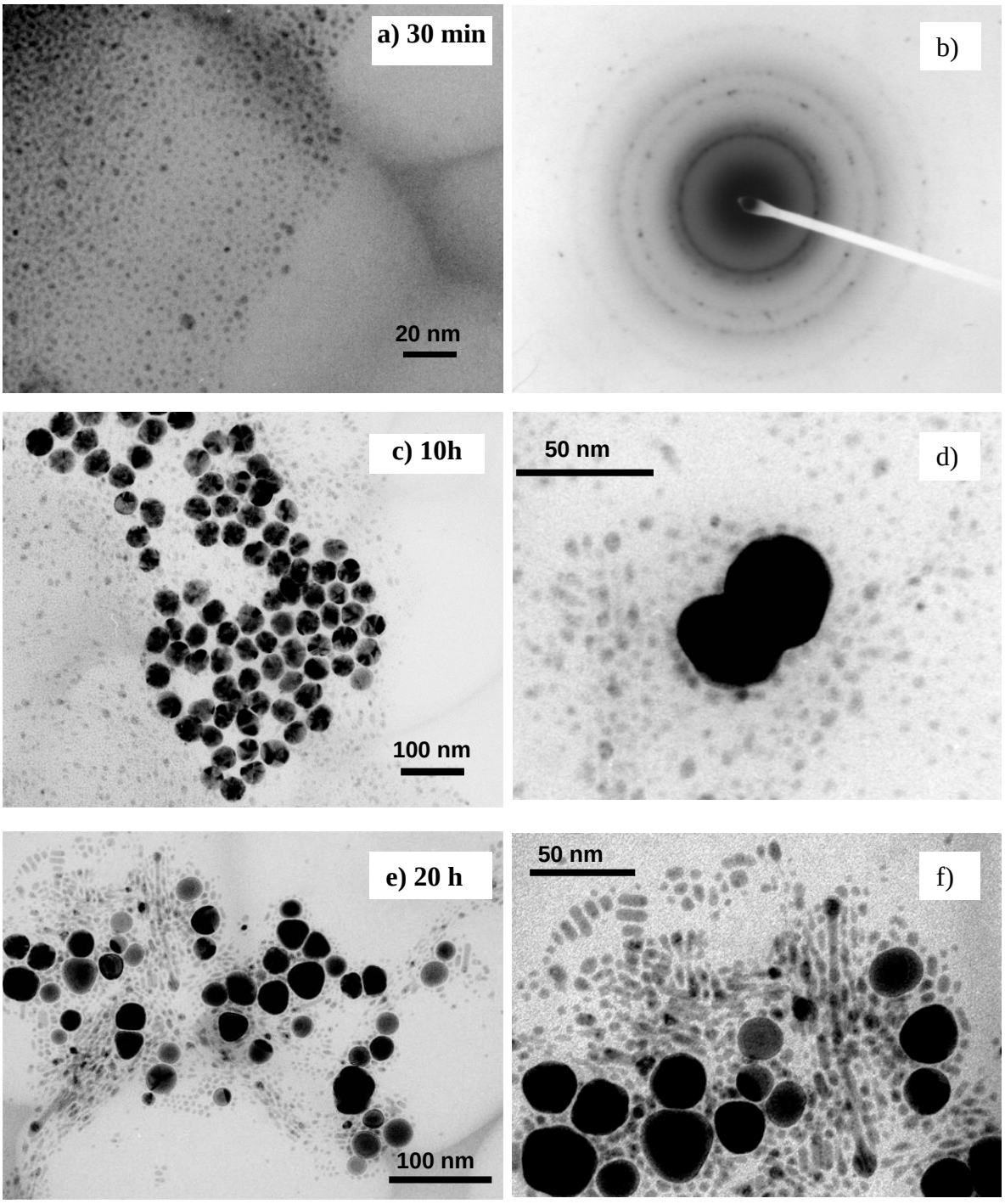


Figure V-3 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) des dodécanethiolate d'argent avec des durées de réduction croissantes

a) 30 min et b) diffraction électronique sur un ensemble de nanoparticules
c) 10 heures et d) coalescence des petites particules autour des grosses
e) 20 heures et g) zoom sur une zone présentant des particules anisotropes

La microscopie électronique à transmission nous a aussi permis de repérer la présence de particules cubiques (figure V-4a). Même si ces entités sont assez instables sous le faisceau d'électrons, il a été possible de réaliser un cliché de diffraction (figure V-4b). Il montre que cette particule est monocristalline. L'analyse de la figure de diffraction indique une structure cfc avec [001] comme axe de zone. La particule expose donc les plans {100} qui ne sont pourtant pas les faces les plus stables dans le système cfc pour l'argent. De telles particules d'argent ont déjà été mises en évidence par plusieurs équipes. Leur forme cubique provient de la croissance d'une particule cuboèdrique où les faces (100) sont stabilisées par des tensioactifs [14].

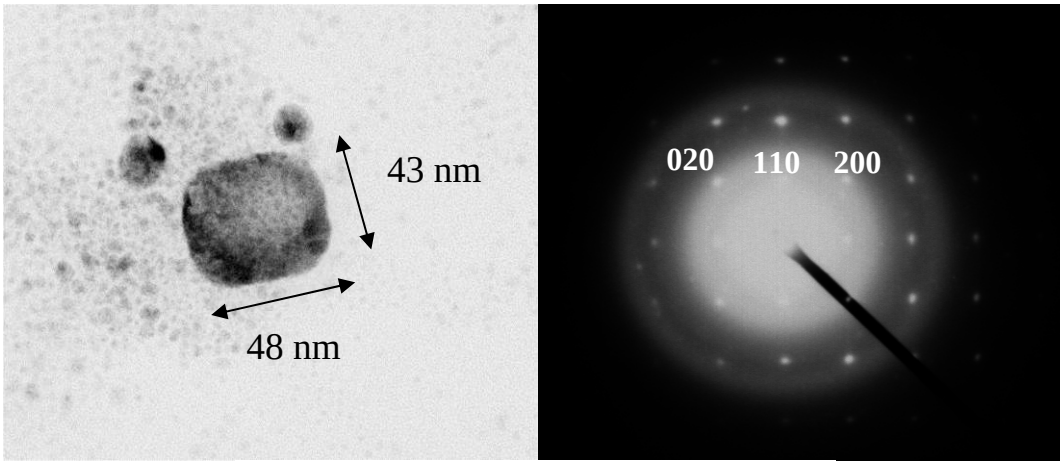


Figure V-4 : a) Image MET d'une particule cubique
b) Diffraction électronique de la particule

V.3.3. Conclusion

Cette étude n'a pas permis de trouver les conditions adéquates de réduction du thiolate d'argent pour obtenir des fils métalliques ou des particules anisotropes en quantité importante. Même lorsque la réduction est menée à une température à laquelle le thiolate d'argent se présente dans la phase cristal liquide de structure hexagonale, le mécanisme principal de formation des particules métalliques donne des particules isotropes. Des particules fines de 1,6 nm de diamètre se forment en continu dans la matrice et elles s'agglomèrent pour donner des particules secondaires plus grosses. Après une durée de traitement importante des particules anisotropes ont été observées mais leur formation semble être limitée.

V.4. Réduction en phase liquide

V.4.1. Présentation du système et description du protocole

Comme la réduction en phase solide s'est avérée peu prometteuse et difficile à maîtriser, nous avons cherché à réduire le thiolate d'argent en milieu liquide. Nous avons recherché un milieu réducteur et favorable à la dissolution de ce composé.

Des études préliminaires ont montré qu'une dissolution du dodécanethiolate d'argent dans le toluène se produit vers 90°C, ainsi que dans les mélanges toluène-1,2 propanediol. Après refroidissement, il se reforme un précipité de thiolate d'argent avec une morphologie de feuillets en forme de fleur (figure V-5).

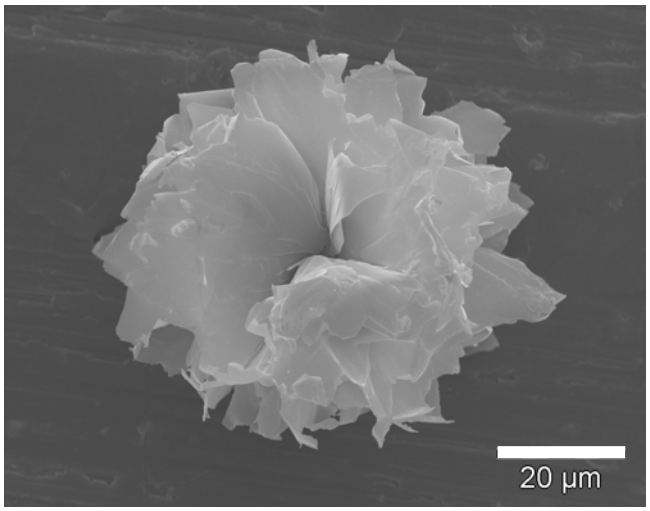


Figure V-5 : Images MEB du thiolate d'argent après dissolution et précipitation dans le toluène.

Le mélange toluène-1,2 propanediol n'est pas miscible à température ambiante. Le mélange des deux solvants forme un milieu biphasique. Le toluène de densité moins importante que le polyol, constitue la phase supérieure. Et par voie de conséquence, la phase inférieure est du 1,2 propanediol. Cependant il est intéressant de noter qu'en élevant la température jusqu'à l'ébullition qui se produit vers 110°C, le milieu toluène-1,2 propanediol, initialement biphasique devient monophasique. Les deux solvants deviennent donc miscibles à ébullition.

Le milieu 1,2 propanediol/toluène présente donc les caractéristiques adéquates. L'élévation de température dans ce milieu permettra la dissolution du thiolate d'argent par le toluène évitant ainsi la réduction en phase solide. Elle entraînera aussi la réduction de l'argent par le polyol 1,2 propanediol.

Pour faciliter la réduction de l'argent, de l'acétate de sodium (CH_3CO_2Na) a été ajouté dans le milieu. L'addition d'une base dans le polyol permet de réduire la température et la durée de chauffage. Afin d'éviter l'agglomération des particules d'argent, nous avons aussi introduit de l'acide acétique (CH_3COOH) afin de moduler la basicité et éviter une réduction trop rapide.

Protocole

Dans un tricol, on mélange dans le milieu 1,2 propanediol /toluène, du nitrate d'argent et du dodécanethiol en présence d'acétate de sodium et d'acide acétique. La solution est portée à ébullition pendant une heure sous reflux et sous agitation. La figure V-6 schématise l'expérience de référence réalisée.

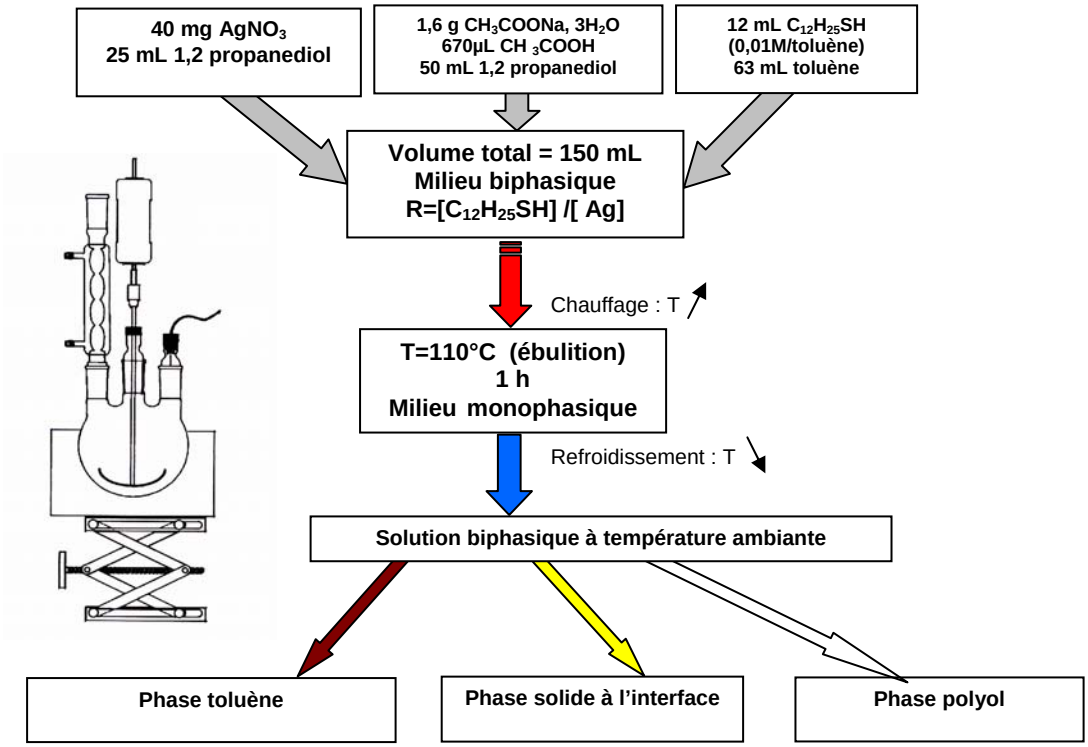


Figure V-6 : Schéma de la synthèse de référence

Observations

Au début de la synthèse, en mélangeant le sel d'argent et le thiol, le thiolate d'argent précipite. Mais il se dissout rapidement vers 90°C lors de la montée en température. Nous avons aussi remarqué que le milieu, initialement biphasique, devient monophasique à ébullition et redevient biphasique à température ambiante. Après le traitement, la phase

toluène présente une coloration marron-rouge. Nous voyons aussi apparaître la précipitation d'une phase solide à l'interface des phases toluène et 1,2 propanediol. Le polyol est incolore.

Par la suite nous allons faire varier plusieurs paramètres expérimentaux afin de déterminer leurs impacts sur la morphologie des particules.

Nous avons notamment faire varier :

- le rapport R, [thiol]/[Ag] ;
- la longueur de la chaîne alkyle des thiols ;
- la nature du polyol ;
- les traitements en température.

V.4.2. Résultats

Nous allons exposer dans cette partie les résultats les plus intéressants que nous avons observés dans les solutions toluènes et sur les phases solides à l'interface. Les expériences ont dans la majorité été réalisées avec un rapport R de 0,5.

V.4.2.1. Solution dans la phase toluène

La coloration marron-rouge de la phase toluène est caractéristique de la présence de nanoparticules d'argent métallique. Ces dernières sont enrobées de thiols à longue chaîne carbonée qui leur permettent d'être solubles dans le toluène et de former ainsi une solution colloïdale. Le spectre UV-visible de la solution toluène présente une bande à 455 nm correspondant à la résonance plasmon de nanoparticules d'argent métallique de formes sphériques (figure V-8a). Les images de microscopie montrent des particules d'argent d'environ 5 nm de diamètre. Ces dernières peuvent être très homogènes en tailles, ce qui leur permet de s'organiser à la surface de la grille de carbone de microscopie après évaporation du toluène (figure V-8b). En effet il a été montré que les thiols autour des particules d'argent les protègent de l'agglomération et leur permettent aussi une certaine organisation 2D voire 3D [7].

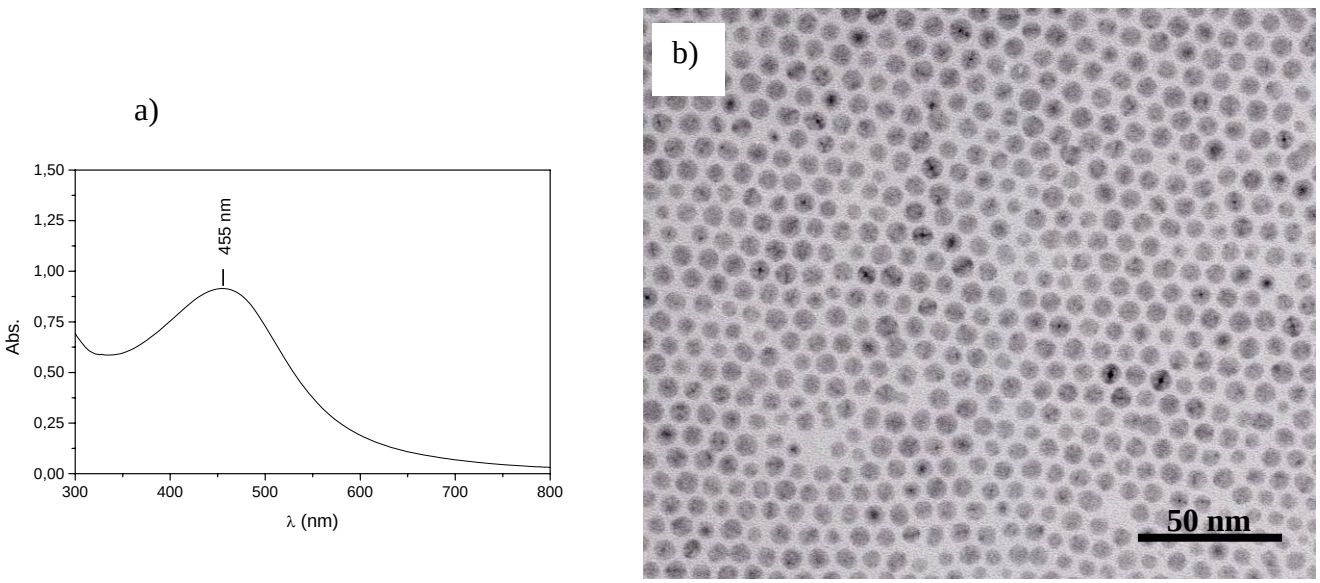


Figure II-8 : a) Spectre UV de la solution colloïdale dans le toluène
b) Image MET de la solution colloïdale dans le toluène déposée sur la grille de carbone

V.4.2.2. Caractérisation de la phase solide

DRX et UV

Pour la phase solide récupérée à l'interface, la diffraction des RX (figure V-9a) montre que le produit est constitué de thiolate d'argent et le spectre UV solide (figure V-9b) indique par la bande située vers 420 nm la présence de nanoparticules d'argent métalliques. Sur le diffractogramme sont présentes les bandes (0*k*0) du thiolate d'argent. Nous pouvons constater que la distance interfeuillet est moins bien définie, que la raie (010) est large, entre 33 et 36 Å, et qu'il y a un dédoublement des raies (0k0). La présence d'argent métallique doit perturber la structure lamellaire.

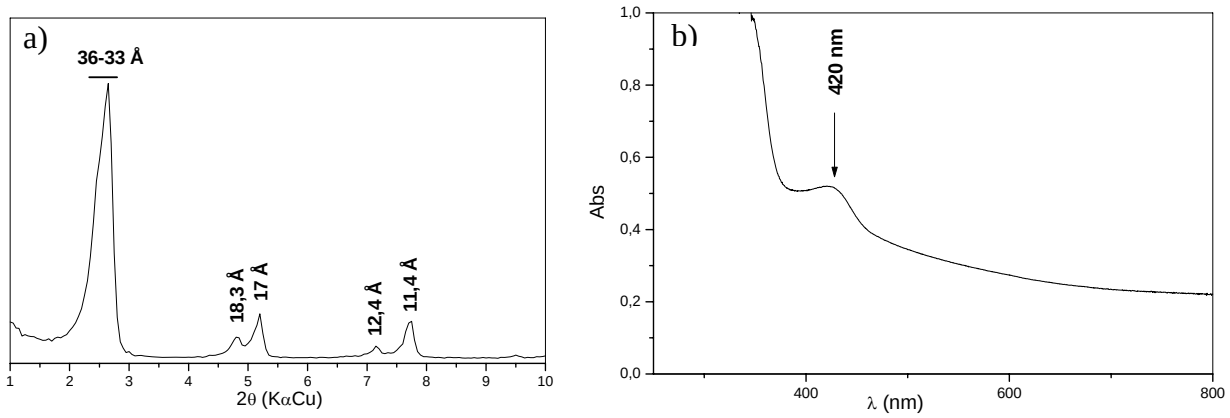


Figure V-9 : a) Diagramme de RX de la phase solide
b) Spectre UV de la phase solide

Microscopie Electronique à Balayage

L'examen en microscopie à balayage (MEB) de différents échantillons récupérés à l'interface dans des conditions de synthèse très diverses, révèle la présence de morphologies variées de thiolates d'argent (figure V-10). Deux sont récurentes : l'une est lamellaire (figure V-10a, b, c) et l'autre est formée de fibres enchevêtrées (figure V-10d, e, f).

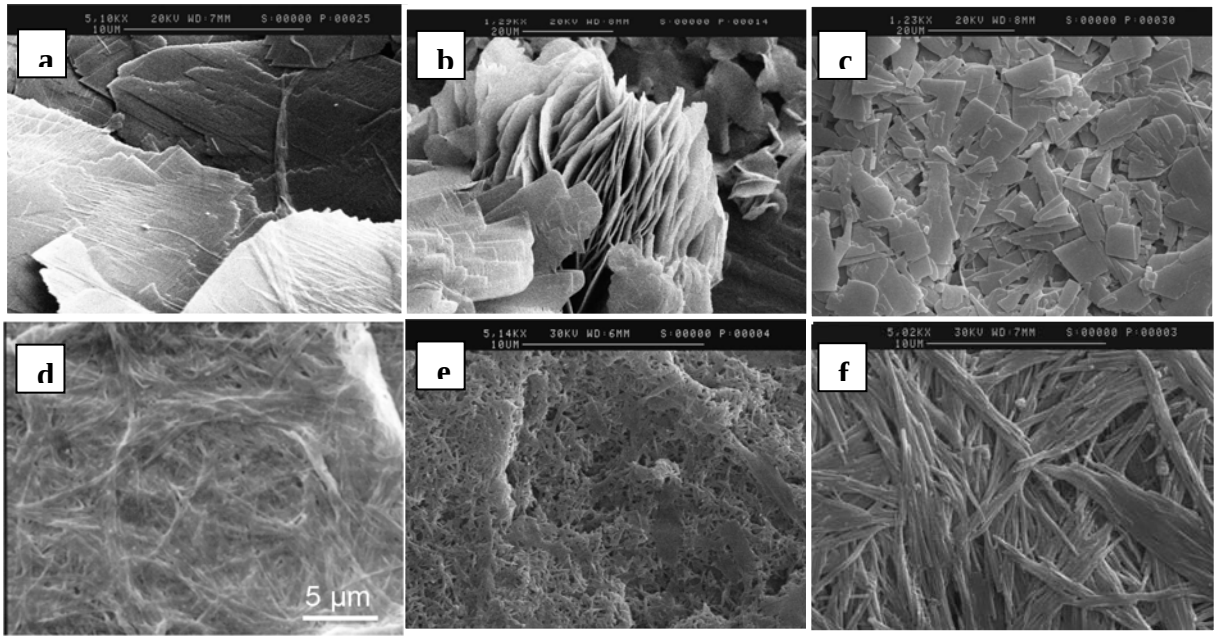


Figure V-10 : Images MEB des différentes morphologies de la phase solide
a), b) et c) morphologies lamellaires
d), e) et f) morphologies fibreuses

Microscopie électronique à transmission

Pour la morphologie lamellaire, on observe des particules d'argent enrobées dans les feuillets sans organisation particulière.

En revanche pour certaines des fibres de thiolate d'argent, nous avons observé en microscopie électronique à transmission des faisceaux de fils nanométriques avec des diamètres homogènes de 6 nm (figure V-11a). Les fils sont alignés le long de la fibre sur des longueurs microniques (figure V-11b). L'espacement entre les fils est régulier et de l'ordre de 1,6 nm. Ceci est certainement la conséquence de la présence de dodécanethiols en surface. Les images de microscopie semblent indiquer une organisation bidimensionnelle des fils le long des fibres (figure V-11c).

Par ailleurs la microscopie électronique haute résolution révèle le caractère polycristallin des fils (figure V-12). Les fils de $Co_{80}Ni_{20}$ étudiés au chapitre III présentaient un caractère monocristallin indiquant une croissance atome par atome alors qu'ici la texture suggère une croissance par agglomération de particules.

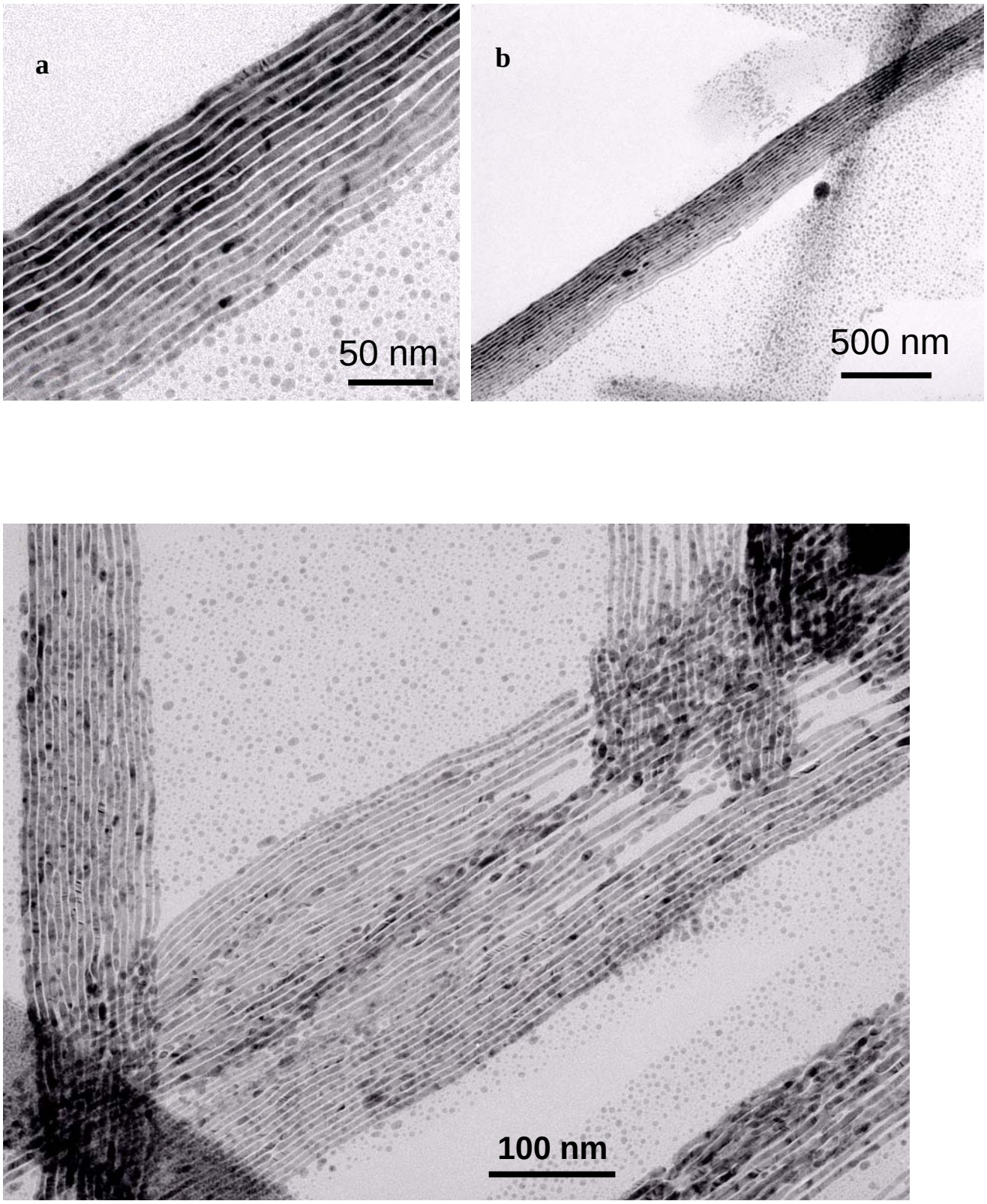


Figure V-11 : a) Image MET de fils d'argent nanométriques de 6 nm
b) Fils auto-organisés sur des longueurs microniques
c) plusieurs faisceaux de fils

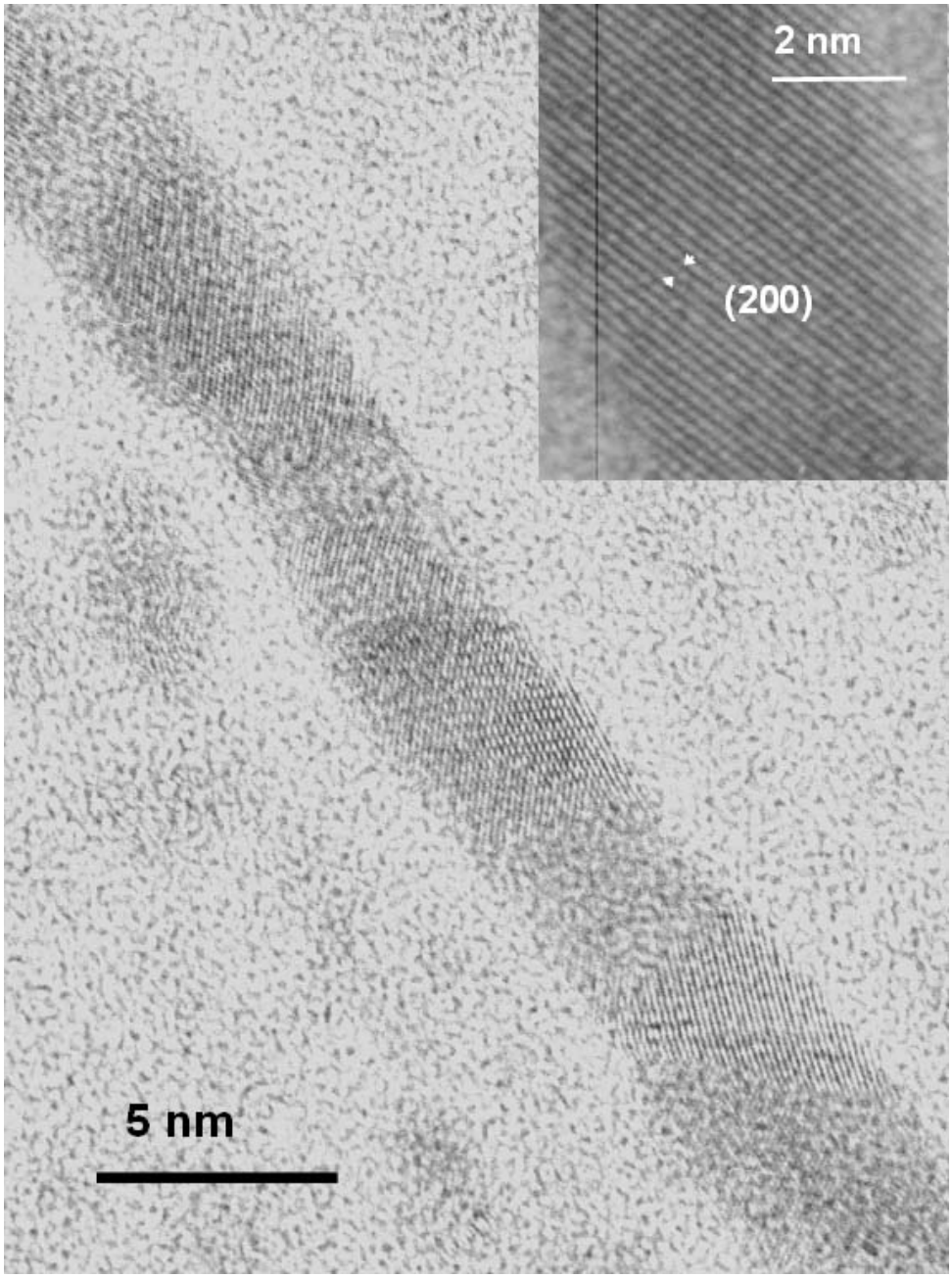


Figure V-12 : Image de microscopie haute résolution d'un nanofil d'argent

Cependant toutes les fibres ne présentent pas un autoassemblage de nanofils aussi spectaculaire. Les images de la figure V-13 représentent quatre textures caractéristiques des fibres. Dans de nombreux cas, nous constatons que les fibres contiennent des nanoparticules isotropes sans organisation particulière (figure V-13a). Mais nous pouvons aussi apercevoir des alignements de nanoparticules sphériques à la surface des fibres (figure V-13b) et la formation de fils à des stades moins avancés (figures V-13c et d).

Ce qui est remarquable, aussi bien pour les fils que les embryons de fils, c'est leur diamètre assez constant compris entre 5 et 6 nm.

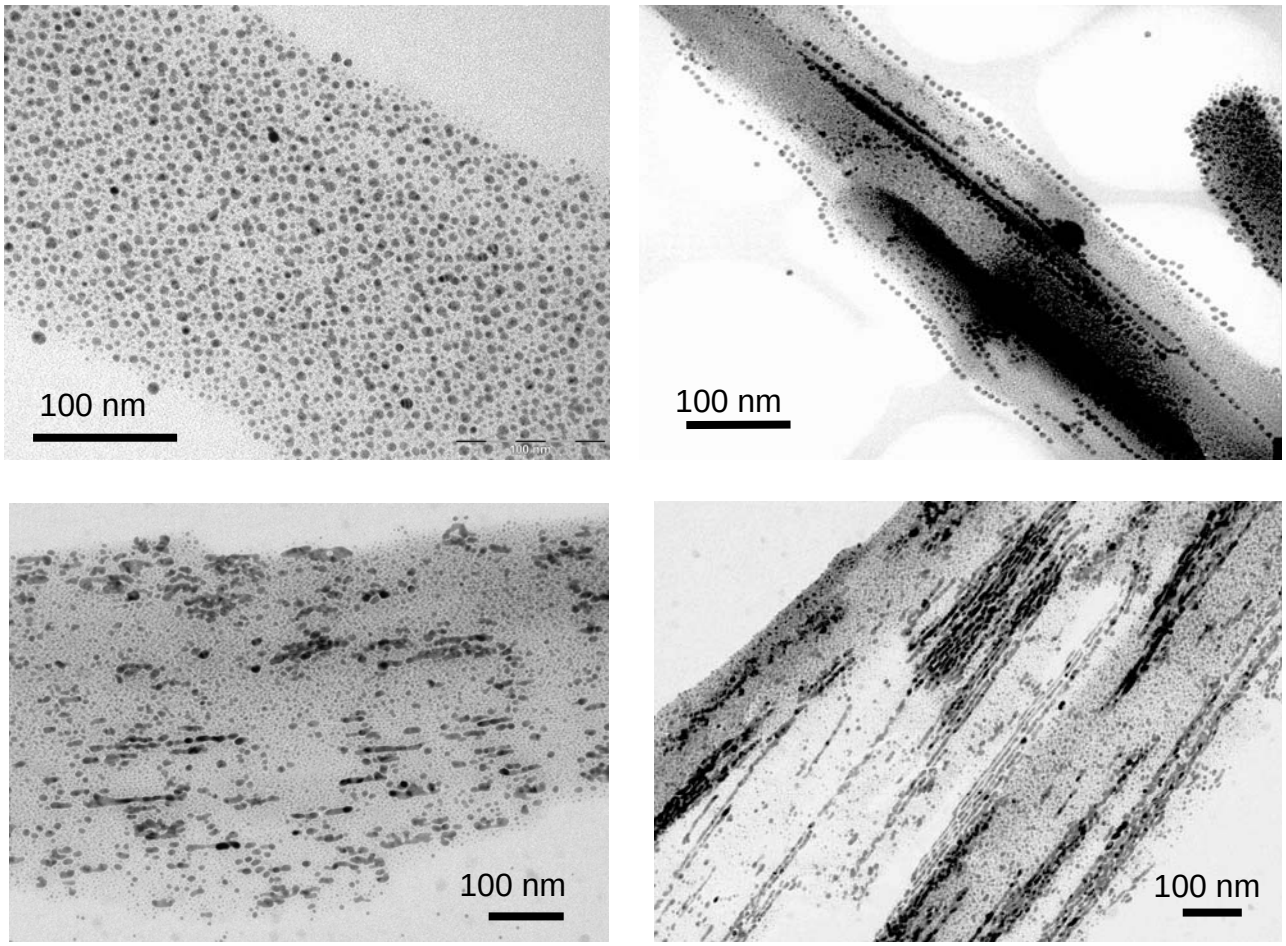


Figure V-13 : a) fibres de particules d'argent
b) alignement de nanoparticules sur la fibre de thiolate d'argent
c) début de coalescence : embryons de fils
d) début de formation de fils organisés

V.4.3. Etudes des paramètres expérimentaux

La réduction du nitrate d'argent selon le procédé utilisé a semblé très prometteuse pour obtenir des nanofils d'argent auto-organisés. Nous avons cherché à favoriser cette formation. Pour cela, à partir de l'expérience qui nous a permis d'obtenir des nanofils, c'est-à-dire celle décrite dans la figure V-6 avec un rapport R de 0,5, nous avons fait varier plusieurs paramètres. Nous analysons par la suite les séries d'expériences les plus révélatrices. On essaiera d'en tirer des informations sur le mécanisme de formation.

V.4.3.1. Le rapport R= [Thiol]/[Ag]

Les expériences qui ont donné des nanofils mais avec un faible rendement ont été réalisées avec un rapport R de 0,5. Des expériences réalisées en variant ce paramètre, nous renseigne sur son importance.

- Avec R=1, il se forme principalement du thiolate d'argent, la phase solide non réduite. Cette phase est stable et difficile à réduire en milieu polyol. La faible coloration de la phase toluène indique des nanoparticules d'argent métallique en faible quantité.
- Avec R=0,25, la solution finale ne présente pas de précipité à l'interface de la phase toluène et de la phase polyol. L'excès d'argent introduit par rapport au dodécanthiol n'a pas permis la formation du thiolate d'argent. La coloration rouge de la phase toluène nous indique que l'argent métallique s'y trouve sous forme de nanoparticules enrobées de dodécanethiols.

Un rapport non stoechiométrique entre l'argent et le thiol avec un excès d'argent pas trop conséquent pour que le thiolate d'argent se forme, soit un rapport R entre 0,25 et 1, est nécessaire. Dans ces conditions, nous sommes dans une situation où il existe une compétition entre la formation du thiolate d'argent et celle des nanoparticules d'argent enrobées de thiols. Il semble que la présence simultanée du solide et des nanoparticules soit nécessaire pour former des nanofils.

V.4.3.2. Longueur de la chaîne alkyle du thiol

Afin de déterminer le rôle de la longueur de la chaîne alkyle du thiol, nous avons utilisé deux autres thiols de longueur de chaîne différente, une plus courte avec une chaîne carbonée de 8 carbones (l'octanethiol), et une plus longue, avec 18 carbones (l'octadécanethiol).

Les expériences sont réalisées dans les conditions de la figure V-6.

- Avec l'octanethiol (C_8SH), les fibres sont constituées de particules de taille moyenne plus grande que le dodécanethiol et plus polydisperse (figure V-14). Ceci est le résultat d'une agglomération de particules plus importante. En effet, la chaîne alkyle étant plus courte, les répulsions stériques entre les particules sont plus faibles.

- Avec l'octadécanethiol ($C_{18}SH$), il se forme principalement des petites particules de 1 à 2 nm de diamètre, soit beaucoup plus petites que celles observées avec le dodécanethiol dont le diamètre moyen était de 5 à 6 nm (figure V-15). La longueur de la chaîne protège les particules de l'agglomération par répulsion stérique et inhibe ainsi leur croissance. La réduction par le polyol devient plus difficile avec cette couche de thiols qui protège efficacement les particules. Ceci explique la faible taille des particules métalliques avec l'utilisation de $C_{18}SH$.

L'utilisation du dodécanethiol semble être le meilleur compromis. Avec un thiolate à chaîne courte il se produit une agglomération sans orientation particulière, alors qu'avec une chaîne alkyle plus longue il n'y a pas de coalescence.

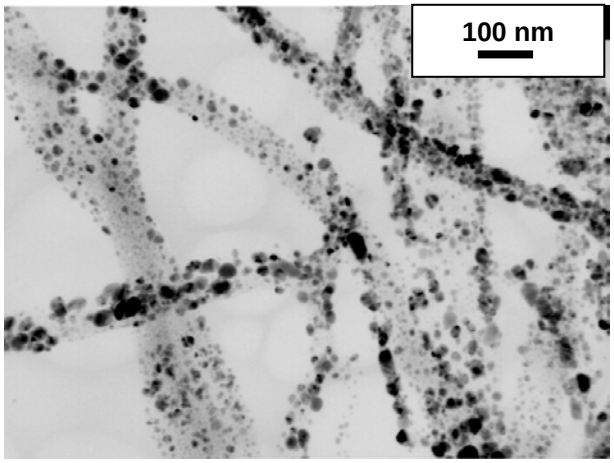


Figure V-14 : Image MET de la phase solide préparée avec l'octanethiol.

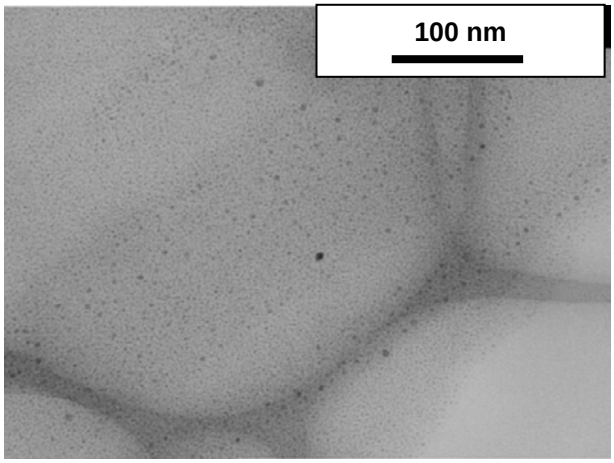


Figure V-15 : Image MET de la phase solide préparée avec l'octadécanethiol.

V.4.3.3. Effet de la nature du milieu

Nous avons testé différents milieux en gardant les mêmes conditions de synthèse que l'expérience de référence. Le tableau V-2 présente les expériences réalisées, les observations que nous avons faites lors des synthèses et l'analyse des phases solides en MET.

Echantillon	Milieu	Observations	MET
MAg5	1,2 propanediol/ Toluène	- Milieu biphasique à 25°C - PEG et toluène sont miscibles à ébullition	- possibilité d'obtenir des fils organisés
MAg20	1,2 butanediol/ Toluène	- Milieu monophasique - Milieu biphasique après réduction de l'argent	- Fibres de particules d'argent - embryons de fils - zones de fils alignés
UDAg50	Diéthylèneglycol / Toluène	Milieu biphasique	- Fibres de particules d'argent - Embryons de fils - rares zones de fils alignés
UDAg61	1,2 propanediol	Pas de dissolution du thiolate d'argent	- Particules d'argent polydisperses enrobées dans une matrice

Tableau V-2 : Conditions de synthèse et analyses MET des échantillons préparés dans des milieux différents

L'expérience UDAg61, effectuée uniquement en milieu propanediol, montre que la l'utilisation de toluène est nécessaire. Il permet en effet la redissolution du thiolate d'argent, évitant ainsi une réduction en phase solide qui est défavorable à la formation de particules anisotropes comme nous l'avons montré dans la partie précédente.

Les autres expériences réalisées en milieu polyol-toluène avec des polyols différents présentent quelques débuts de fils. Elles indiquent la possibilité d'obtenir des nanofils indépendamment de la nature du polyol. Seule la dissolution du thiolate d'argent est une étape indispensable.

V.4.3.4. Température et vieillissement en solution

Un certain nombre d'échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions que l'expérience de référence. Cependant, après 1 heure à ébullition, les solutions on été maintenues à une température inférieure pendant une certaine durée. Nous avons progressivement durci le traitement en température en augmentant la durée puis la température de vieillissement. Le tableau V-3 récapitule les expériences réalisées et l'analyse du précipité en MET.

Echantillon	Vieillissement	MET	Images caractéristiques
UDAg13	22 h à 80°C	**Feuillets** de petites particules parsemés de grosses particules	
UDAg9	3 jours à 80°C	**Fibres** constituées de très petites particules Alignements des particules avec un espacement de 24 Å	figure V-16
UDAg7	30 min à 90°C 3h à 85°C	Débuts de fils nanométriques alignés Particules sphériques 5nm Alignements de particules autour des **fibres**	Analogue à la figure V-13d figure V-13b
UDAg8	20 h à 90°C	**Fibres** contenant des fils, plus ou moins longs	figures V-13c et d
UDAg19	16 h à 100°C	**Fibres** constituées de petites particules avec quelques rares débuts d'agglomération	Analogue à la figure V-13c
UDAg20	16 h à 100°C sans agitation	**Fibres** de grosses particules de 5 nm Fibres de petites particules avec parfois des alignements Quelques débuts de fils	Analogue à la figure V-13a Analogue à lafigure V-13d
UDAg21	17 h à 107°C	**Fibres** de grosses particules **Fibres** de petites particules, avec parfois des alignements Particules de 5 nm alignées à la surface des fibres Rares débuts de fils	Analogue à la figure V-13a Analogue à la figure V-13b Analogue à la figure V-13c

Tableau V-3 : Conditions de synthèse et analyses MET des échantillons préparés avec des traitements en température différents

a) Influence du traitement en température

Ces expériences indiquent qu'un palier de température vers 90°C favorise la formation des nanofils. Un traitement long en température ne favorise pas le rendement des fils.

- A plus basse température de palier, vers 80°C : aucun nanofil n'est aperçu, des petites particules de 1à 2 nm dans une matrice de thiolate d'argent constituent la population majoritaire (UDAg9 et UDAg13).

- A plus haute température de palier, vers 100°C : des fibres de thiolate parsemées de particules d'argent sont principalement observées.

Ces différences dans la morphologie de la phase solide peuvent s'expliquer par le comportement du thiolate d'argent en milieu polyol/toluène en fonction de la température. En effet, lors du traitement de la phase lamellaire du thiolate dans un milieu 1,2 propanediol/toluène, il se produit une dissolution de la phase au-delà de 95°C et une exfoliation de la phase lamellaire à plus basse température.

- A 80°C, la phase lamellaire du thiolate d'argent se forme. Etant très stable, elle empêche la réduction de l'argent. Une durée longue de traitement en température entraîne probablement une redissolution des grosses particules d'argent métalliques.
- A 100°C, le phase solide est dissoute. Le milieu est favorable à la croissance des particules d'argent ainsi qu'à leur coalescence.
- Vers 90°C, le thiolate d'argent est en équilibre entre solution et solide, le milieu contient des nanoparticules d'argent et du thiolate d'argent en phase solide. Ce milieu semble propice pour la formation de nanofils organisés.

b) Mise en évidence d'une nouvelle phase lamellaire

Au cours des différentes expériences, l'analyse des phases solides a permis de mettre en évidence une nouvelle phase lamellaire du thiolate d'argent.

Cette nouvelle phase est notamment observée dans le solide produit par la synthèse UDAg9. Celui-ci a été synthétisé dans les conditions de l'expérience de référence puis traité pendant trois jours entre 80°C et 85°C. Les images MET montrent des fibres contenant de très petites particules d'argent métallique de l'ordre du nanomètre. Au sein de certaines fibres, une organisation unidimensionnelle des petites particules est observée (figure V-16). Nous pouvons percevoir des alignements de petites particules sur plusieurs rangées. Ces alignements sont espacés d'environ 24 Å.

Le diffractogramme de rayons X aux petits angles du solide à l'interface de UDAg9 n'a pas permis d'extraire le signal de cette nouvelle phase. Seule la phase lamellaire du thiolate d'argent est aperçue. Ceci est certainement dû à la faible quantité de cette phase dans le solide récupéré. Une signature de cette phase a pu toutefois être effectuée (figure V-17) sur le précipité récupéré dans la phase toluène de UDAg9 après un vieillisement de deux mois à température ambiante. La distance de la nouvelle phase lamellaire déduite de l'analyse du diffractogramme coïncide avec la distance des alignements observée sur les images MET. On

notera qu'aux bas angles, on observe aussi comme le thiolate d'argent un dédoublement des pics de diffraction.

Une phase lamellaire analogue a aussi été observée dans des expériences réalisées avec l'octadécanthiol ($C_{18}SH$). Dans l'expérience où la solution après une heure à l'ébullition (110°C) est traitée pendant 16 heures à 80°C, les images MET (figure V-18) montrent des espacements d'environ 30 Å sur la fibre. Nous pouvons constaté que la distance interfeuillet de cette phase dépend de la longueur de la chaîne alkyle.

Cette nouvelle phase lamellaire apparaît avec le temps. Cependant les conditions de sa formation ne sont pas celles qui favorisent la formation des fils de 5 nm de diamètre.

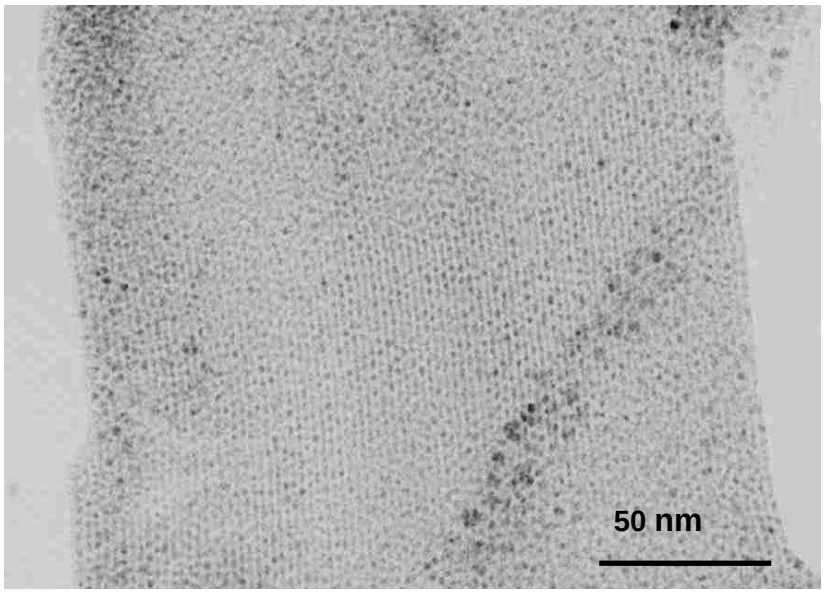


Figure V-16 : Image MET d'une fibre de UDAg9 montrant des alignements de petites particules

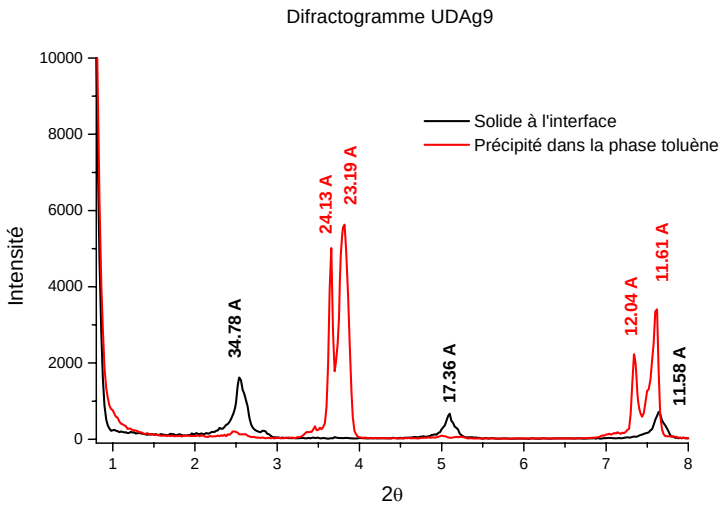


Figure V-17 : Diagrammes de diffraction des phases solides récupérées avec l'expérience UDAg9

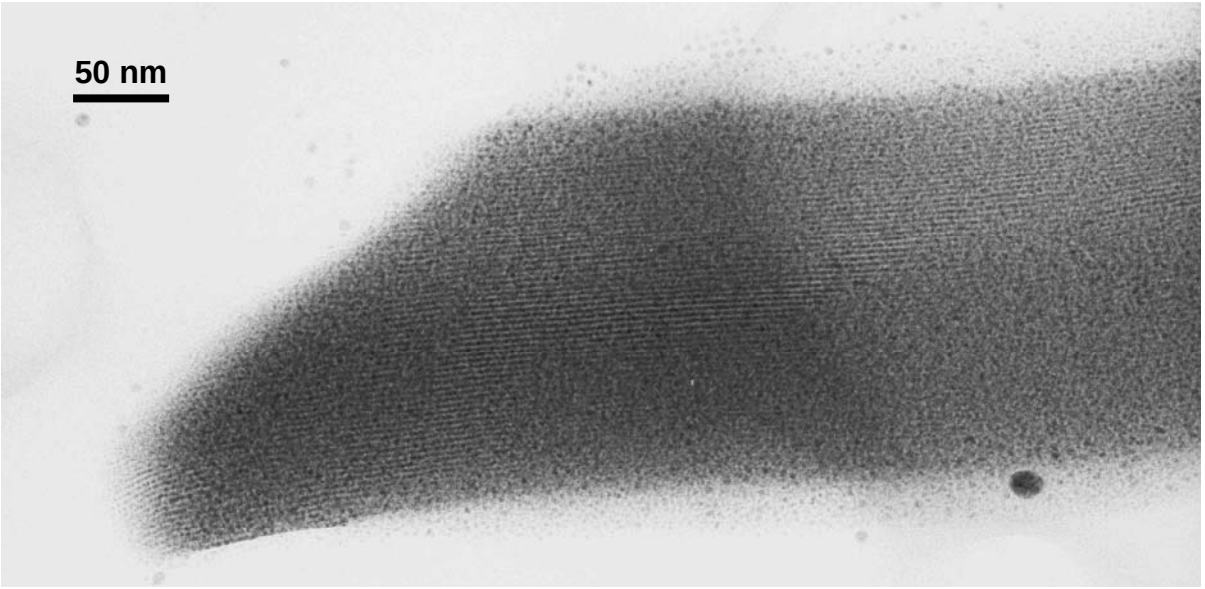


Figure V-18 : image MET d'une fibre de UDAg43 préparée avec de l'octadécanethiol montrant des alignements de petites particules

V.4.4. Discussion sur la formation des fils

La réduction en milieu liquide a permis d'obtenir la formation de fils de 6 nm de diamètre alignés selon une structure 2D. Pour améliorer les rendements qui sont assez faibles, plusieurs paramètres ont été étudiés. Ils ont permis d'avoir une meilleure idée du mécanisme.

- La dissolution du thiolate d'argent est une étape nécessaire.
- Les expériences avec différents rapports R, [thiol]/[Ag], indiquent qu'il ne faut ni favoriser uniquement la formation du thiolate d'argent, ni entraîner la réduction totale des ions argent en nanoparticules pour former des fils.
- Un traitement en température qui favorise l'existence d'un équilibre entre la précipitation du thiolate d'argent et la formation des particules est propice à l'obtention de fils métalliques.
- De la longueur de la chaîne alkyle dépend le degré de coalescence des particules d'argent

Les différents clichés de microscopie (figure V-13) donnent une idée du mécanisme à l'origine de la formation des fils. La première étape consiste en un alignement des particules le long de la fibre de thiolate d'argent. Dans une seconde étape si toutes les conditions sont réunies, il y a une agglomération unidirectionnelle des particules d'argent, formant ainsi des fils (figure V-19).

Les images HRMET montrant la polycristallinité des fils et le fait que les fils possèdent un diamètre constant de 6 nm, valeur identique au diamètre des particules sphériques, viennent appuyer ce mécanisme de formation.

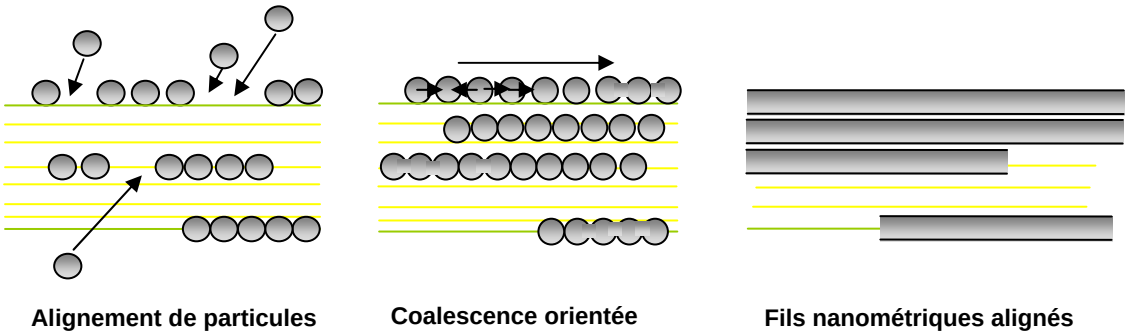


Figure V-19 : Schéma de la formation des nanofils par coalescence orientée

Ce type de mécanisme de formation par coalescence de particules d'argent pour former des fils ou des bâtonnets à partir d'une surface à déjà été mis en évidence[15, 16, 17]. Il faut toutefois noter que cette coalescence est difficile à maîtriser, notamment avec l'argent qui est de ce point de vue très réactif. L'origine d'une coalescence orientée des particules de quelques nanomètres a été mise en évidence par Giersig[16]. Il a montré à l'aide des images de microscopie haute résolution, que les faces (100) s'agglomèrent de façon préférentielle.

Pour notre système, les mécanismes d'adhésion des particules et leur agglomération sélective suivant une direction restent encore à élucider.

V.5. Conclusion du chapitre V

La réduction sous flux d'hydrogène à 150°C du thiolate d'argent sous sa forme hexagonale colonnaire n'a pas permis d'obtenir des nanofils d'argent organisés. Bien que des particules anisotropes apparaissent après une durée importante de réduction, il se forme principalement des particules sphériques

La réduction en milieu liquide, dans une solution biphasique toluène-polyol, a permis d'obtenir des nanofils d'argent de diamètre homogène de 6 nm, auto-assemblés de façon bidimensionnelle. Bien que très spectaculaire, la formation de ces nanofils n'est pas le mécanisme principal. Les études exploratoires sur les paramètres de synthèse n'ont pas permis d'augmenter significativement le rendement de formation des fils. Ces particules sont certainement issues de l'organisation et de la coalescence organisée de particules d'argent métalliques le long des fibres de thiolate d'argent. Cependant les paramètres de contrôle précis de ces phénomènes en solution doivent encore être déterminés. Si nous arrivons à élucider les mécanismes exacts de ces phénomènes, nous pouvons espérer obtenir de façon quantitative des nanofils organisés et tenter d'étendre à d'autres métaux.

Références bibliographiques du chapitre V

1. N.R. Jana, L.A. Gearheart, C.J. Murphy, J. Phys. Chem. B **105** (2001), 4065-4067.
2. T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Science **272** (1996), 1924.
3. S. Chen, D.L. Carroll, Nanoletters **2** (2002), 1003-1007.
4. G. S. Métraux, C.A. Mirkin, Adv. Mat. **17** (2005), 412-414.
5. Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, Nanoletters **2** (2002), 165-168.
6. C. Laurent, "Nanofilaments inorganiques-synthèse, caractérisation, propriétés," *Matériaux nanostructurés*, Galerne (Editor), Galerne, 2002.
7. M.P. Pileni, J. Phys. Chem. B **105** (2001), 3358-3371.
8. A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, P. Yang, Nanoletters **3** (2003), 1229-1233.
9. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud and P. Zurcher, Angew. Chem. Int. Ed. **42** (2003), 5213-5216.
10. M. J. Baena, P. Espinet, M. C. Lequerica, A. N. Levelut, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992), no. 4182-4185.
11. I. G. Dance, K. J. Fisher, R. M. H. Banda, M. L. Scudder, Inorg. Chem. **30** (1991), 183-187.
12. A. N. Parikh, S. D. Guillmor, J. D. Beers, K. M. Beardmore, R. W. Cutts, B. I. Sawanson, J. Phys. Chem. B **103** (1999), 2850-2861.
13. C. J. B. a. G. W. Scherer, "Chapter 4 : Particulate sols and gels," *The physics ans chemistry of sol-gel processing*, B. a. Scherer (Editor), Academic Press, 1989.
14. B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia, Chem. Eur. J. **11** (2005), 454-463.
15. T. Maddanimath, A. Kumar, J. D'Arcy-Gall, P. G. Ganesan, K. Vijayamohanan and G. Ramanath, *Wet-chemical templateless assembly of metal nanowires from nanoparticules*, Chem. Commun (2005), no. 11, 1435-1437.
16. M. Giersig, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan, Mat. Chem. **14** (2004), 607-610.
17. G. Wei, H. Zhou, Z. Liu, Y. Song, L. Wang, L. Sun, Z. Li, J. Phys. Chem. B **109** (2005), 8738-8743.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le contrôle de la morphologie de particules métalliques nanométriques est un enjeu important comme nous l'avons illustré dans le premier chapitre. Dans ce mémoire nous avons présenté deux méthodes différentes de synthèse de fils métalliques nanométriques. La première fait appel à un contrôle de la croissance en solution des particules de cobalt-nickel. La seconde exploite les phénomènes d'assemblage et de coalescence orientée des particules d'argent pour former des nanofils organisés.

La synthèse des particules cobalt-nickel a été réalisée en milieu polyol basique en procédant par nucléation hétérogène. L'étude minutieuse des différents paramètres a permis la formation de particules anisotropes de formes variées telles que des oursins, des fils, des plaquettes mais également des particules de formes plus singulières comme des haltères. Chacune des morphologies est obtenue dans un domaine de concentration de soude étroit. Pour une composition chimique donnée, on observe successivement des oursins des fils et des plaquettes lorsqu'on augmente la basicité. La présence de nickel modifie profondément les morphologies observées : les oursins de composition $Co_{80}Ni_{20}$ présentent des aiguilles beaucoup plus longues que ceux de cobalt pur. La formation des fils est observée dans un large domaine de composition cobalt-nickel : de $Co_{50}Ni_{50}$ à $Co_{90}Ni_{10}$. C'est pour la composition équimolaire $Co_{50}Ni_{50}$ que des haltères ont été obtenus.

Dans tous les cas, la présence importante de germes est nécessaire pour déclencher la réduction, mais le taux de nucléation ne détermine pas les dimensions des particules synthétisées comme dans les cas des particules sphériques. En ce qui concerne les autres paramètres de réduction, ceux qui influencent l'équilibre solide-solution des cations métalliques modifient les morphologies.

La richesse de formes des particules cobalt-nickel synthétisées en fonction de la concentration de soude dans le milieu, nous a amené à réaliser des analyses cristallographique et chimique afin de mieux comprendre l'origine des variations de morphologies des particules.

- L'étude structurale nous révèle que les fils cristallisent majoritairement dans la phase hexagonale et que la croissance s'effectue suivant l'axe c de cette phase. Une structure très fautée ne perturbe pas la formation des fils. Cependant, l'anisotropie de structure de la phase

hexagonale n'explique pas entièrement toutes les formes observées notamment pour la composition $Co_{50}Ni_{50}$. La croissance peut être orientée suivant l'axe c dans le cas des fils ou s'effectuer perpendiculairement à cet axe dans le cas des plaquettes. Pour les particules hybrides nous avons déterminé que les tiges cristallisent dans une phase hc alors que les plaquettes latérales cristallisent dans la phase cfc.

- Les analyses chimiques locales nous ont permis de mettre en évidence des variations de composition cobalt-nickel dans les particules. Nous avons notamment constaté que les cœurs des oursins et les tiges des haltères sont plus enrichis en cobalt, les extrémités des fils et les plaquettes latérales des haltères sont enrichies en nickel par rapport à la composition nominale.

Les analyses de la morphologie, de la structure et de la répartition des éléments chimiques semblent indiquer une croissance des particules par étapes successives. Ces différentes étapes sont marquées par des variations de structure et de composition chimique qui sont à l'origine des différentes morphologies observées.

Pour pouvoir obtenir des particules de dimensions mieux définies, il est nécessaire de comprendre la cristallogenèse des particules de cobalt-nickel dans le domaine nanométrique. Pour ce fait, nous avons étudié l'état de notre système avant la réduction. Nous avons analysé les espèces présentes en solution et la nature de la phase intermédiaire formée. Les analyses ont montré que le domaine en concentration de soude favorable à la croissance des fils de $Co_{80}Ni_{20}$ correspond à celui où subsiste une concentration des cations en solution inférieure à la concentration initiale introduite. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence une différence de comportement du cobalt et du nickel. En solution, les cations de nickel(II) précipitent à plus forte basicité que ceux du cobalt. En phase solide, on observe la précipitation simultanée de deux phases de nature et de composition différentes.

Ces études, couplées aux observations précédentes sur la morphologie et la composition locale du cobalt et du nickel, nous ont amené à proposer un mécanisme de formation principalement contrôlé par la concentration des espèces en solution. Comme le nickel présente une réactivité moins importante que le cobalt vis-à-vis de la réduction. Il jouerait un rôle de régulateur de vitesse lors de la formation des particules. Cette différence de comportement entre les deux éléments pourrait s'expliquer par la présence de complexes cationiques différents des deux éléments en solution.

Le mécanisme proposé suppose un contrôle précis des concentrations des espèces en solution lors de la réduction. Elle est dans ce système régit par un équilibre entre la phase solide intermédiaire et les cations en solution.

Les particules sont toutes ferromagnétiques à la température ambiante. Les caractérisations magnétiques des particules cobalt-nickel ont montré des propriétés principalement contrôlées par la forme des particules. La diminution de taille entraîne des aimantations à saturation moins importantes dues à une oxydation plus élevée de surface. On observe des augmentations du champ coercitif, du champ d'anisotropie et de l'aimantation rémanente réduite parallèlement à une augmentation du rapport d'aspect des particules. La valeur élevée de l'aimantation rémanente nous indique la formation de fils monodomaines.

Ceci montre l'importance du contrôle morphologique des particules sur leurs propriétés magnétiques. Les études structurales ont montré que l'axe des fils et l'axe c de la phase hexagonale sont parallèles. De part cette particularité de la structure des fils, les contributions d'anisotropie magnétocristalline et d'anisotropie de forme s'ajoutent. Par un meilleur contrôle de la morphologie et de la cristallinité des fils, il est certainement encore possible d'augmenter la valeur du champ coercitif.

Dans le cas de l'argent, une réduction en milieu organisé, dans des phases anisotropes de thiolates d'argent, n'a pas permis de former des nanofils. Toutefois la réduction en phase liquide de l'argent en présence de thiol a mise en évidence la possibilité des former des nanofils organisées bidimensionnellement. Différentes synthèses ont été réalisées pour avoir une meilleure compréhension de ce système. Elles indiquent l'importance de la présence d'une phase solide de thiolate d'argent et de nanoparticules d'argent métalliques en solution. Les différentes observations semblent montrer une formation des fils par organisation de nanoparticules d'argent sur une fibre et puis par coalescence unidirectionnelle. Dans ce cas présent, contrairement à la formation de fils magnétiques de cobalt-nickel, ce n'est pas la croissance mais la coalescence des particules qui est orientée. Ceci explique la difficulté de la maîtrise de cette synthèse et le faible rendement, mais présente l'avantage d'une organisation spontanée. Il faut noter qu'un tel contrôle d'organisation et d'agglomération des particules est remarquable à l'échelle nanométrique notamment dans le cas de l'argent.

En conclusion, ce travail a permis de mettre au point des méthodes novatrices de synthèse de particules anisotropes métalliques, notamment des nanofils. La particularité de

ces synthèses, est qu'elles permettent d'obtenir des fils de moins d'une dizaine de nanomètres et de longueurs microniques par réduction chimique sans utilisation de matrices poreuses. A notre connaissance seuls quelques cas ont été obtenus notamment par décomposition de complexes organométalliques. En plus de la simplicité de mise en œuvre des synthèses avec un procédé simple, les précurseurs utilisés sont des sels métalliques usuels. Pour les fils magnétiques de cobalt-nickel, l'étude du système a permis d'avoir une meilleure compréhension du rôle des paramètres expérimentaux macroscopiques mais qui contrôlent la croissance à l'échelle nanoscopique. Par ailleurs cette étude permettra certainement à l'avenir de maîtriser la cristallogenèse des particules de cobalt-nickel en milieu polyol et de former des particules de tailles et de formes recherchées, ceci pour la compréhension des phénomènes magnétiques et pour des applications futures.

ANNEXE

ANNEXE
Techniques expérimentales

I-Spectroscopie UV-Visible et PIR

La spectroscopie de transmission ne s'applique qu'à l'étude des solutions et des solides en couche très mince et peu diffusante. Cette technique permet de déterminer la coordinence et le degré d'oxydation des cations nickel et cobalt.

- Pour l'étude des solutions, les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Cary Varian 5E en mode transmission. Des cuves de quartz de 1 cm de longueurs ont été utilisées. La solution de référence est le solvant de la solution à analyser (eau ou 1,2-propanediol). Le domaine spectral se situe entre 190 nm et 1500 nm.

- Pour l'étude des solides pulvérulents, on fait appel à la spectroscopie de réflexion diffuse qui utilise les rayonnements renvoyés par les surfaces mates. Le principe de cette méthode repose sur la comparaison entre la lumière diffusée par l'échantillon et celle diffusée par une substance de référence. L'appareil mesure l'absorbance apparente égale à $\log R_0/R$, où R_0 est le pouvoir réflecteur de la référence et R celui de l'échantillon.

Les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés sur un spectromètre Cary Varian 5E équipé d'une sphère d'intégration revêtue de polytetrafluoéthylène (PTFE). Le domaine spectral se situe entre 190 et 2500 nm.

Au cours de l'enregistrement des spectres, les échantillons sont déposés sur des plaques en Téflon (PTFE) comportant une cavité de quelques millimètres d'épaisseur. Ils sont maintenus en place par une fenêtre en quartz.

I-1. Transitions électroniques du cobalt et du nickel

- La figure A-1 donne l'éclatement des niveaux d'énergie de l'ion Co^{II} ($3d^7$) de configuration haut spin en symétrie octaédrique. Les trois transitions électroniques d-d permises de spin à partir du niveau fondamental de l'ion Co^{II} $^4T_{1g}(F)$ vers les niveaux $^4T_{2g}$ (ν_1), $^4A_{2g}$ (ν_2) et $^4T_{1g}$ (ν_3) caractérisent les spectres UV-Visible de ces espèces.

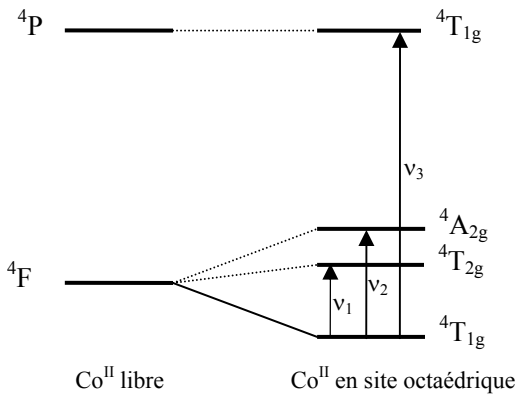


Figure A-1 : Etats issus des termes ^4F et ^4P pour Co (d^7) en site octaédrique

- L'état fondamental du cation Ni^{2+} en symétrie octaédrique est $^3A_{2g}$. A partir de cet état, trois transitions de spin sont permises vers les états $^3T_{2g}$ (ν_1), $^3A_{2g}$ (ν_2) et $^3T_{1g}$(ν_3) (figure A-2).

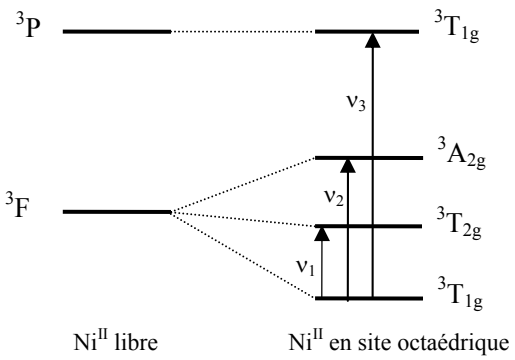


Figure A-2 : Etats issus des termes ^3F , ^3P et ^1G pour Ni (d^8) en site octaédrique

Le diagramme d'éclatement des termes pour la configuration d^7 en sysmétrie C_{4v} est représenté à la figure A-3. L'état fondamental est le niveau $^4A_2(F)$ et on s'attend à six transitions permises de spin vers les niveau $^4E(F)$, $^4B_2$, $^4E(F)$, $^4B_1$, $^4E(P)$ et $^4A_2(P)$. La bande ν_1 n'est pas observable car elle est située dans le domaine infrarouge. Ce qui explique que seules cinq transitions sont observées.

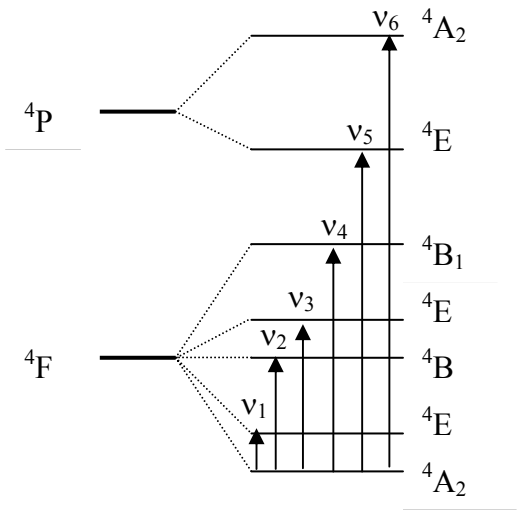


Figure A-3 : Etats issus des termes ^4F et ^4P pour Co^{II} (d^7) en symétrie C_{4v}

I-2. Détermination de la concentration des espèces en solution

En solution aqueuse, il est possible de déterminer par spectroscopie UV-visible la concentration des espèces grâce à la loi de Beer-Lambert. Celui-ci relie l'absorbance à une longueur d'onde donnée et la concentration de l'échantillon.

$$A_\lambda = \varepsilon \times L \times C \qquad (1)$$

Où A_λ est l'absorbance ou densité optique à la longueur d'onde λ

ε : coefficient d'extinction de l'échantillon

L : la longueur de la cuve

C : la concentration

Pour déterminer la concentration des cations métalliques en solution en milieu polyol, nous allons déterminer dans un premier temps la validité de la loi de Beer-Lambert pour les compositions pures, cobalt et nickel. Pour cela, nous avons effectué une série de spectres de solutions de concentrations différentes. Pour toutes les analyses, nous nous sommes fixés à une longueur d'onde λ de 1170 nm qui correspond à l'absorbance maximale de la transition du nickel(II) la moins affectée par le fond continu et proche de celle du cobalt(II).

Les spectres et les analyses de ces résultats (figure A-4) montrent que la loie de Beer-Lambert est valable en milieu 1,2-propanediol pour Co^{2+}, Ni^{2+}, mais aussi pour les compositions mixtes comme les compositions $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$.

De plus les spectres des solutions de compositions variables de cobalt-nickel à une concentration de 0,8 M et les analyses des absorbances à 1170 nm (figure A-5), montrent une additivité des absorbances. Donc :

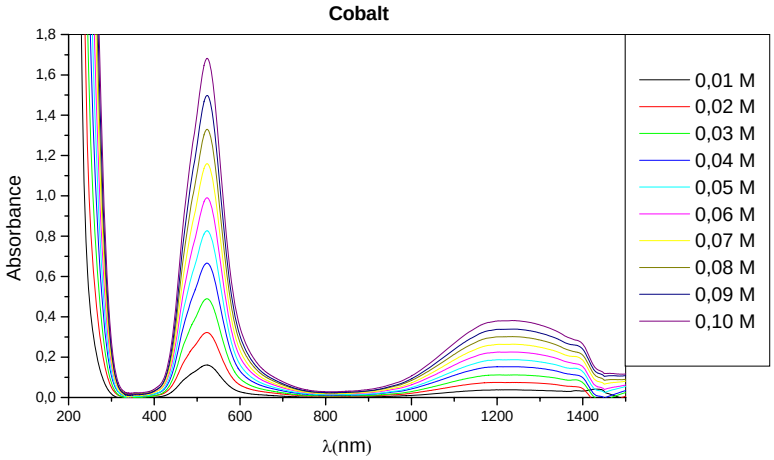
$$\varepsilon\,(Co_xNi_{100-x}) = \frac{x}{100}\varepsilon(Co^{2+}) + \frac{100-x}{100}\varepsilon(Ni^{2+}) \qquad (2)$$

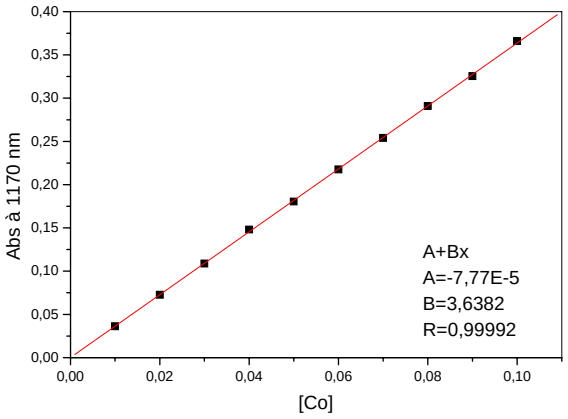
$$A_{1170} = \varepsilon\,(Co_xNi_{100-x}) \times L \times [Co^{2+}+Ni^{2+}] \qquad (3)$$

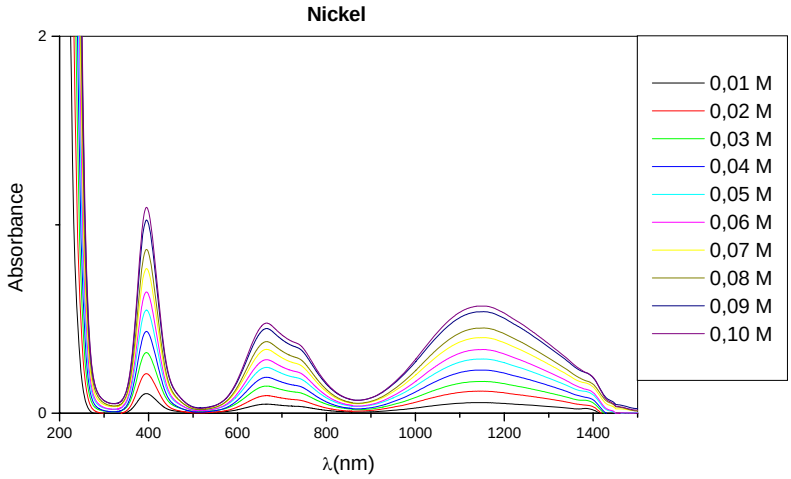
La composition de la solution est déterminée en analysant par EDX le solide obtenu par précipitation de tous les cations métalliques à l'aide d'une solution de carbonate de calcium concentrée.

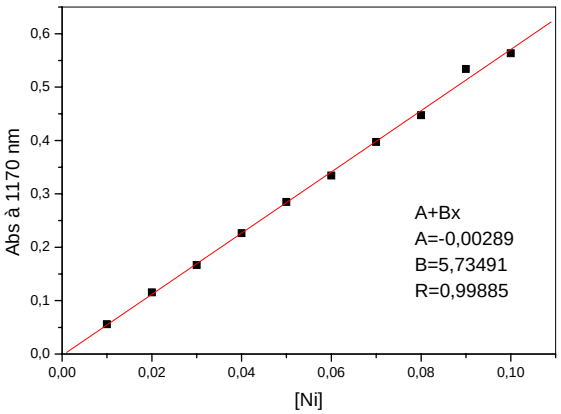
A partir de ces deux propriétés, (2) et (3), il est possible de déterminer la concentration des cations métalliques en solution et d'en déduire la concentration du cobalt(II) et celle du nickel(II) à l'aide de la composition.

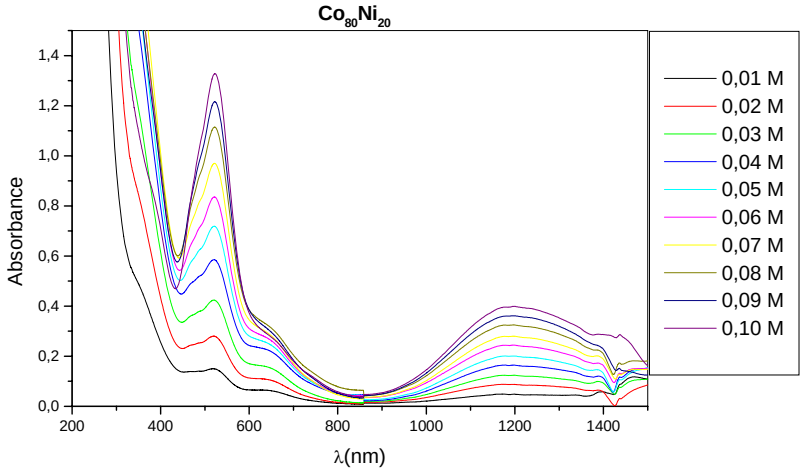
Figure A-4 : Spectres d'absorption de solutions dans le 1,2-propanediol de cobalt, nickel, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{50}Ni_{50}$ à différentes concentrations et vérification de la loi de Beer-Lambert à 1170 nm

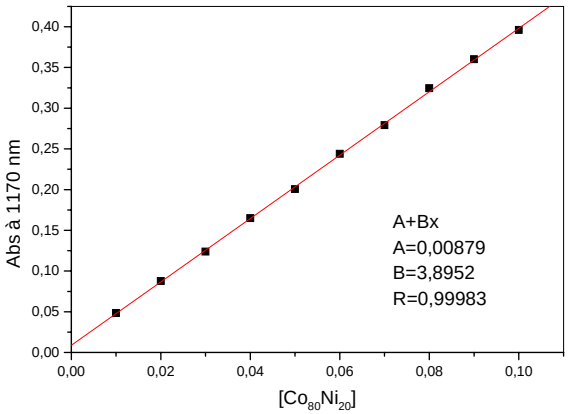

Cobalt
Absorbance
λ(nm)
0,01 M
0,02 M
0,03 M
0,04 M
0,05 M
0,06 M
0,07 M
0,08 M
0,09 M
0,10 M

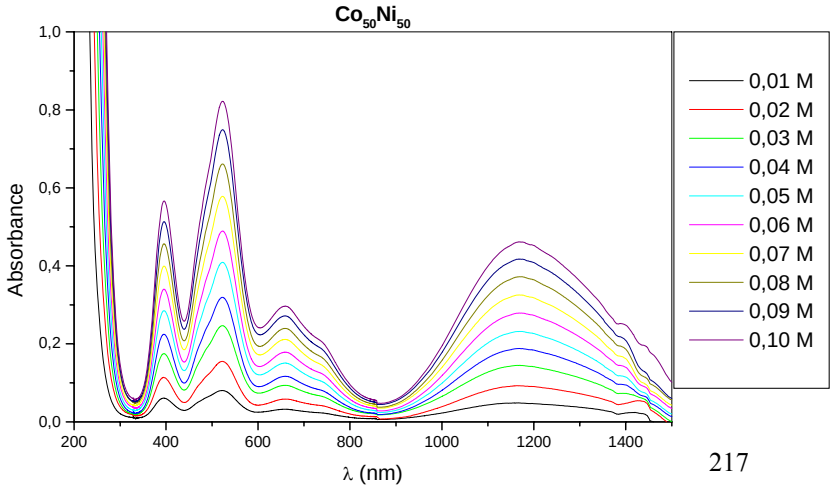

Abs à 1170 nm
[Co]
A+Bx
A=-7,77E-5
B=3,6382
R=0,99992

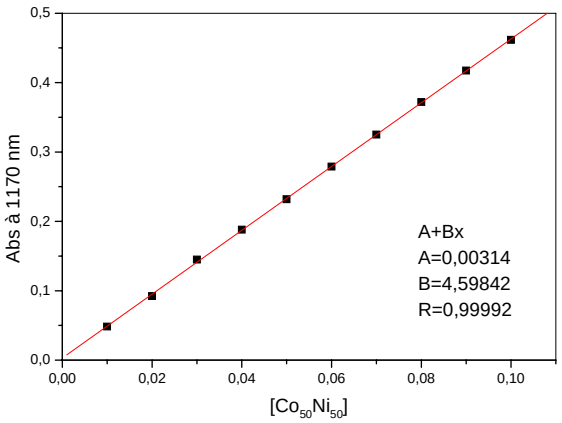

Nickel
Absorbance
λ(nm)
0,01 M
0,02 M
0,03 M
0,04 M
0,05 M
0,06 M
0,07 M
0,08 M
0,09 M
0,10 M

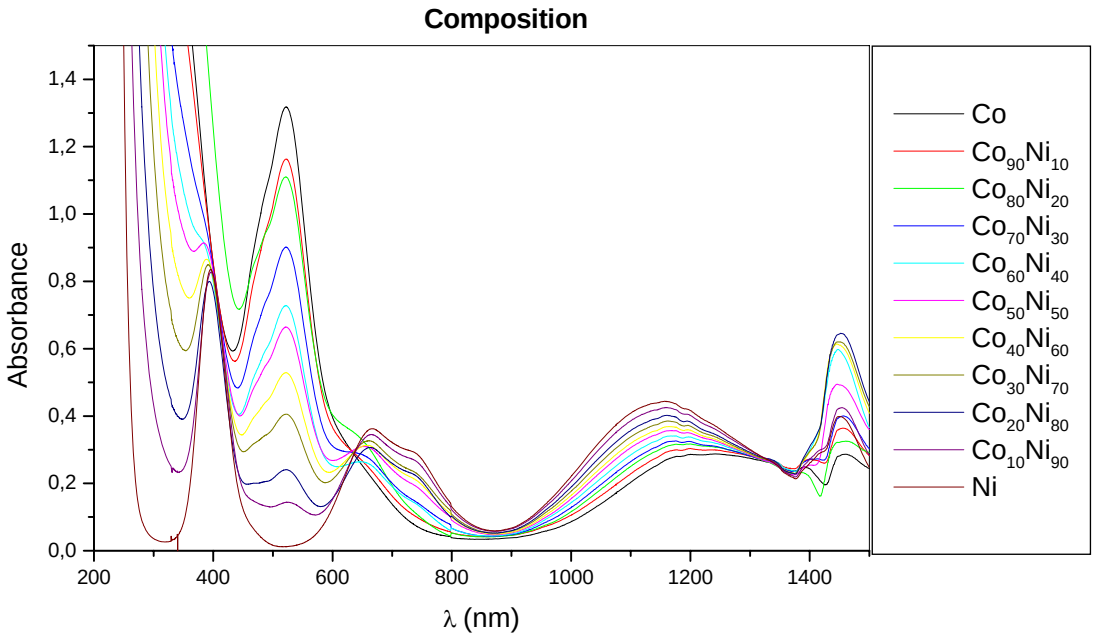

Abs à 1170 nm
[Ni]
A+Bx
A=-0,00289
B=5,73491
R=0,99885


Co80Ni20
Absorbance
λ(nm)
0,01 M
0,02 M
0,03 M
0,04 M
0,05 M
0,06 M
0,07 M
0,08 M
0,09 M
0,10 M


Abs à 1170 nm
[Co80Ni20]
A+Bx
A=0,00879
B=3,8952
R=0,99983


Co50Ni50
Absorbance
λ (nm)
0,01 M
0,02 M
0,03 M
0,04 M
0,05 M
0,06 M
0,07 M
0,08 M
0,09 M
0,10 M


Abs à 1170 nm
[Co50Ni50]
A+Bx
A=0,00314
B=4,59842
R=0,99992



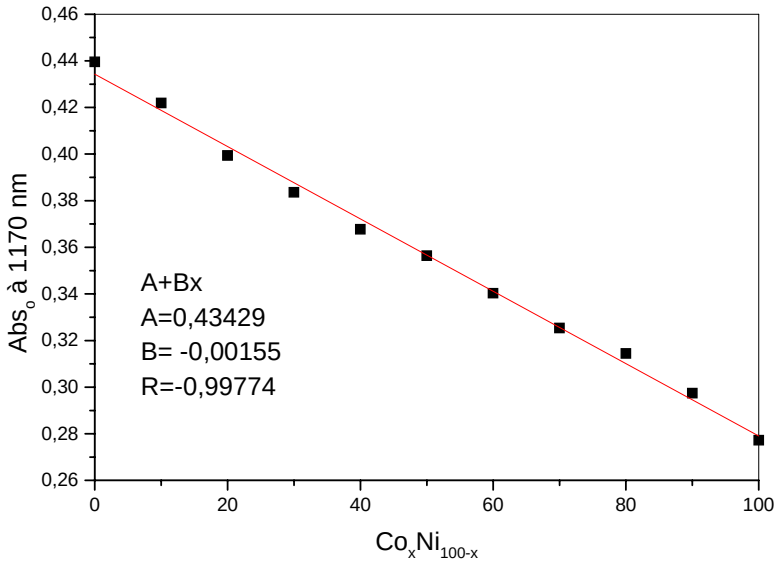


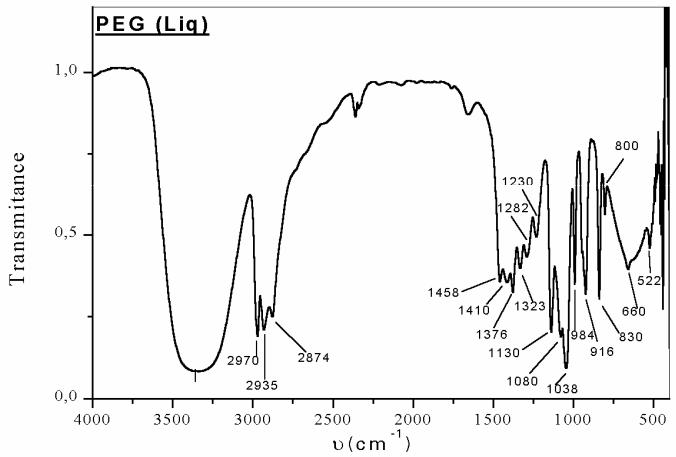
Figure A-5 : Spectres d'absorption de solutions dans le 1,2-propanediol de compositions variables cobalt-nickel à une concentration fixée à 0,8 M.

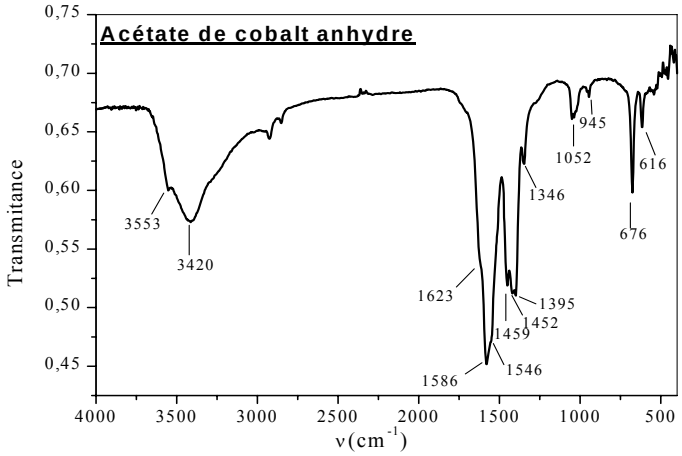
II- Spectroscopie infrarouge

Cette technique permet de détecter la nature des anions présents ainsi que leur mode de coordination, la présence du substance organique (polyol, ions acétates,…) en tant que coordinant ou adsorbé en surface ou intercalaire.

Appareillage : Les mesures ont été effectuées en transmission à température ambiante à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker Equinoxe 55, avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre d'acquisition de 20 dans un domaine d'énergie de 400 à 4000 cm^{-1}.

Préparation des échantillons : Les échantillons ont été dispersés dans du KBr puis pastillés sous une pression d'environ 200 $Kg.cm^{-2}$.





III- Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) permettent de suivre l'évolution massique et thermique (état physico-chimique : décomposition, oxydation, changement de phase,…) de l'échantillon en fonction de la température.

***Appareillage* :** Les mesures ATG et ATD ont été effectuées sur une thermobalance Setaram TG92-12, équipée pour réaliser ces deux mesures simultanément. La vitesse de montée en température a été fixée à 5 °C.mn^{-1}, la température de consigne à 500 °C et l'atmosphère choisie est l'air. Une masse de l'échantillon d'environ 20 mg est pesée préalablement dans un creuset en alumine de volume 100 µℓ. Le four est purgé avant le démarrage de l'expérience.

IV-Microscopie électronique en transmission (MET)

Un microscope électronique en transmission comporte six éléments principaux :
- le canon qui produit et accélèrent les électrons ;
- le système condenseur qui contrôle la taille de la sonde et la divergence du faisceau ;
- le porte échantillon contenant l'objet à étudier ;
- la lentille objectif qui forme l'image ou la figure de diffraction de l'échantillon ;
- le système de projection qui agrandit l'image ;
- le système d'acquisition qui permet d'observer et d'enregistrer le signal étudié.

Le faisceau d'électrons est produit par un canon composé d'une source métallique de laquelle sont extraits les électrons. La source est constituée d'un filament de tungstène ou d'une pointe en hexaborure de lanthane (LaB_6), chauffés sous vide secondaire, à une température comprise entre 1400 et 2800 K. C'est une émission de type thermoélectrique fournissant un faisceau d'électrons possédant une faible dispersion énergétique. Les électrons sont ensuite accélérés par application d'une différence de potentiel comprise entre 100 kV et 3000 kV selon le microscope.

Microscopie électronique à transmission à basse résolution : dit conventionnel cette technique est une méthode de caractérisation structurale des particules à l'échelle

nanométrique. Elle permet d'évoluer la dispersion et la taille des objets observés (sphères, bâtonnets, plaquettes, diabolos)

Microscopie électronique à transmission à haute résolution : cette technique permet d'identifier le type de réseau de cristallisation d'une nanoparticule, les défauts d'empilement, le changement de phase à l'échelle de la maille cristalline.

En microscopie électronique conventionnel, le contraste de l'image est obtenu lorsque les images sont produites à l'aide d'un seul faisceau, le faisceau transmis ou l'un des faisceaux diffractés par l'échantillon. La résolution de l'image est limitée par le diamètre du diaphragme, objectif utilisé pour sélectionner un seul faisceau.

En microscopie à haute résolution, l'ouverture du diaphragme étant plus grande, plusieurs faisceaux participent à la formation de l'image. L'image donc est le résultat de l'interférence du faisceau transmis avec un ou plusieurs faisceaux diffractés.

- **Diffraction électronique** : la diffraction et la microscopie électronique sont toujours combinées pour l'étude des matériaux cristallisés. Ils fournissent des renseignements complémentaires et indissociables, la formation de l'image et la diffraction sont directement liées. Contrairement à la microscopie électronique à haute résolution où on accède à la structure locale à l'échelle de la maille, la diffraction peut fournir un résultat moyen sur un volume macroscopique d'un cristal, c'est à dire sur des millions de mailles.

Appareillage : l'observation des particules et les clichés de diffraction électronique ont été réalisés avec un microscope électronique à transmission JOEL JEM 100CX II avec un filament de tungstène sous une tension accélératrice de 100 keV pour la microscopie à basse résolution et JOEL 2010 (une pointe en LaB_6) sous une tension accélératrice de 200 keV pour la haute résolution.

Préparation de l'échantillon : pour les échantillons de cobalt-nickel métallique, la poudre est redispersée dans l'éthanol. Pour les fils d'argent préparés dans une solution de dodécane thiol ($C_{12}H_{25}SH$) dans le toluène, le solide est diluée dans le toluène. Dans les deux cas une goutte est déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une membrane fine amorphe de carbone.

Analyse EDX en HRTEM

Il est possible de coupler un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) avec le microscope électronique. Le spectre d'émission X obtenu est ensuite traité par le logiciel. La

première étape consiste à soustraire le fond continu puis à identifier les différentes raies d'émission. Les pics sont ensuite déconvolués pour calculer les concentrations. Nous avons employé une méthode semi-quantitative : sans recours à des échantillons témoins. Dans ce cas, la concentration relative c_A/c_B s'exprime :

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{AB} \times \frac{I_A}{I_B}$$

où I_A et I_B sont les intégrales correspondant aux pics A et B et k_{AB} est le facteur de Cliff Lorimer qui dépend des caractéristiques du détecteur, de la tension d'accélération des électrons et des sections efficaces d'ionisation des éléments. Ce facteur est calculé à partir d'une référence (raie du cuivre issue de l'ionisation de la grille de microscopie) et est indépendant de la composition et de l'épaisseur de la particule en raison de ses faibles dimensions.

La mesure semi-quantitative est une méthode moins précise que celle se référant à des échantillons témoins. L'erreur commise sur le calcul du facteur k_{AB} est d'autant plus grande que les raies des éléments dosés sont éloignées les unes des autres. Pour notre système les éléments analysés sont très proches.

Bien que le signal recueilli soit souvent faible, nos mesures qualitatives fournissent toutefois une estimation rapide de la composition moyenne des nanoparticules.

Spectroscopie EELS

Les analyses EELS en imagerie filtrée requièrent un microscope doté d'un filtre image. Nous avons effectué nos analyses en collaboration avec Vincent Richard de LMTM, avec un microscope JEOL 2010 équipé du filtre Gatan (GIF, Gatan Imaging Filter). Le GIF, placé derrière la chambre de projection du microscope électronique en transmission haute résolution, permet d'associer l'imagerie filtrée à l'imagerie électronique. Les images et diffractions fournies par le microscope sont transformées par le GIF en signaux filtrés en énergie.

Le diaphragme d'entrée du GIF sélectionne une partie de l'image (ou de la diffraction) de l'échantillon en sortie du microscope.

L'image de l'échantillon par diffusion élastique est obtenue en centrant la fenêtre de sélection en énergie, sur le pic de perte nulle (zero loss imaging). Ce mode accentue le contraste de l'image en éliminant la contribution des électrons inélastiques.

En mode imagerie filtrée, la fenêtre de sélection en énergie est placée sur le seuil d'ionisation de l'élément considéré. Sa position est ajustée de manière à optimiser l'intensité du signal recueilli. Une acquisition préalable du spectre EELS est utile afin de déterminer la forme et la position exacte du seuil. L'utilisation de fenêtres en énergie étroites diminue les aberrations chromatiques en partie responsables de la dégradation de la résolution spatiale. Le rapport signal/bruit décroît avec la largeur de la fente, mais peut être compensé par un temps d'acquisition plus long. Un temps de pause trop long peut cependant occasionner des dégâts d'irradiation ou créer des artéfacts sur l'image lorsque l'échantillon dérive sous le faisceau d'électrons. Le choix de ces trois paramètres varie avec le seuil d'ionisation utilisé, la concentration de l'élément analysé et de la stabilité de l'échantillon. La résolution spatiale d'une image filtrée, comprise entre 0,8 et 1 nm, dépend de plusieurs paramètres.

L'extraction de l'information contenue dans l'image nécessite la soustraction du fond continu créé par les pertes autres que celles du seuil considéré. On utilise pour cela la méthode des trois fenêtres. Trois images sont successivement enregistrées à trois positions différentes de la fenêtre de sélection en énergie. Deux fenêtres (pre-edge 1, pre-edge 2) sont placées avant le seuil pour calculer le fond continu en chaque point, puis le soustraire de l'image formée sur le seuil (post-edge). Les trois images doivent bien sûr être obtenues avec une même largeur de fenêtre, le même temps d'acquisition et les mêmes paramètres du microscope. La concentration des éléments peut être mesurée comme en mode spectroscopique, sous réserve de conditions opératoires inchangées (paramètres du microscope).

L'avantage principal de l'imagerie filtrée est l'accès rapide à la répartition d'un élément dans un échantillon.

V- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'échantillon est balayé par une sonde électronique, qui est produite par un système comprenant un canon à électrons, une tension accélératrice et un jeu de lentilles pour focaliser le faisceau. L'interaction électron matière donne naissance à divers rayonnement (électron secondaire où rétrodiffusés et électron Auger, électron transmis, émission de photon X et

lumineux). Le signal détecté (dans le cas du MEB est celui des électrons secondaires et rétrodiffusés) est amplifié sous la forme d'un signal électrique servant à moduler l'intensité du faisceau de l'oscilloscope sur lequel on récupère l'image, et dans le balayage est synchrone avec le balayage de l'objet par la sonde électronique.

EDX

Il est possible de coupler avec le MEB, un spectromètre à dispersion d'énergie. Le rapport cobalt/nickel a été estimé par spectroscopie EDX pour les phases intermédiaires non réduites et pour les phases solides obtenues après précipitation du cobalt et nickel dans les surnageants.

Ce spectromètre détecte les rayons X émis par l'échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électron. Les longueurs d'onde émises sont caractéristiques de chaque élément. Le spectre obtenu est analysé à l'aide du logiciel « EDAX ». Il est possible d'identifier et de mesurer la concentration des éléments présents dans l'échantillon à l'aide d'un témoin. On compare l'intensité I donnée par l'échantillon à celle I(T) produite dans les mêmes conditions par un témoin T contenant l'élément A à une concentration connue c(T). La relation est donnée par CASTAING : $\frac{c}{c(T)} = K\frac{I}{I(T)}$, K est un facteur de correction qui dépend de la composition de l'échantillon et de celle du témoin.

Appareillage : Les photographies ont été réalisées avec un microscope Leica Stereoscan 440, le diamètre de la sonde est de la sonde est de 50 Å. Les clichés sont obtenus avec une tension accélératrice de 20 à 25 KeV. Le filament est en tungstène et le vide de 10^{-5} torr.

Préparation des échantillons : les échantillons pulvérulents sont déposés sur des portes échantillons en aluminium. Les composés isolants ou faiblement conducteurs sont métallisés à l'or pour l'écoulement des charges.

MEBFEG

Afin de réduire la dispersion d'énergie des électrons, cruciale pour la performance du microscope, une pointe à émission de champ (monocristal de tungstène orienté <100>) peut être utilisée. L'extraction des électrons s'opère par émission de champ à une température plus basse (1000 à 1800 K) sous l'effet d'une tension d'accélération de quelques kV. Le faisceau est

alors beaucoup plus cohérent (faible dispersion énergétique) et la brillance bien meilleure. Il est alors possible d'atteindre une meilleure résolution (5 Å).

Appareillage : Les photographies ont été réalisées avec un microscope Hitachi 4500 avec un canon d'électron à effet de champ. Les clichés sont obtenus avec une tension accélératrice de 8 à 15 eV.

Préparation des échantillons : les échantillons pulvérulents sont collés à l'aide de la laque d'argent sur des portes échantillons en aluminium.

VI-Mesures magnétiques : magnétomètre à SQUID

L'échantillon est placé à l'intérieur d'une enceinte située au centre d'un ensemble de trois bobines supraconductrices, disposées verticalement, en série. La première et la troisième bobine ont N spires et sont bobinées dans le même sens. La deuxième bobine a un nombre de 2N spires et est bobinée en sens inverse. L'ensemble de ces bobines permet d'éviter l'influence des courants induits par les variations d'un champ magnétique extérieur. L'échantillon est déplacé le long de l'axe de ces bobines, ce qui produit une variation de flux magnétique. Une bobine intermédiaire transmet cette variation de flux au SQUID (anneau supraconducteur en niobium-titane, interrompu par une jonction Josephson refroidie en dessous de sa température de transition). Un courant électrique ΔI, induit par cette boucle supraconductrice pour compenser cette variation, peut être alors détecté. En pratique, la détection se fait grâce à un circuit comportant un réseau L,C de fréquence de résonance de quelques MHz, couplé au SQUID, par la mesure des variations d'amplitude de la tension radiofréquence à ses bornes.

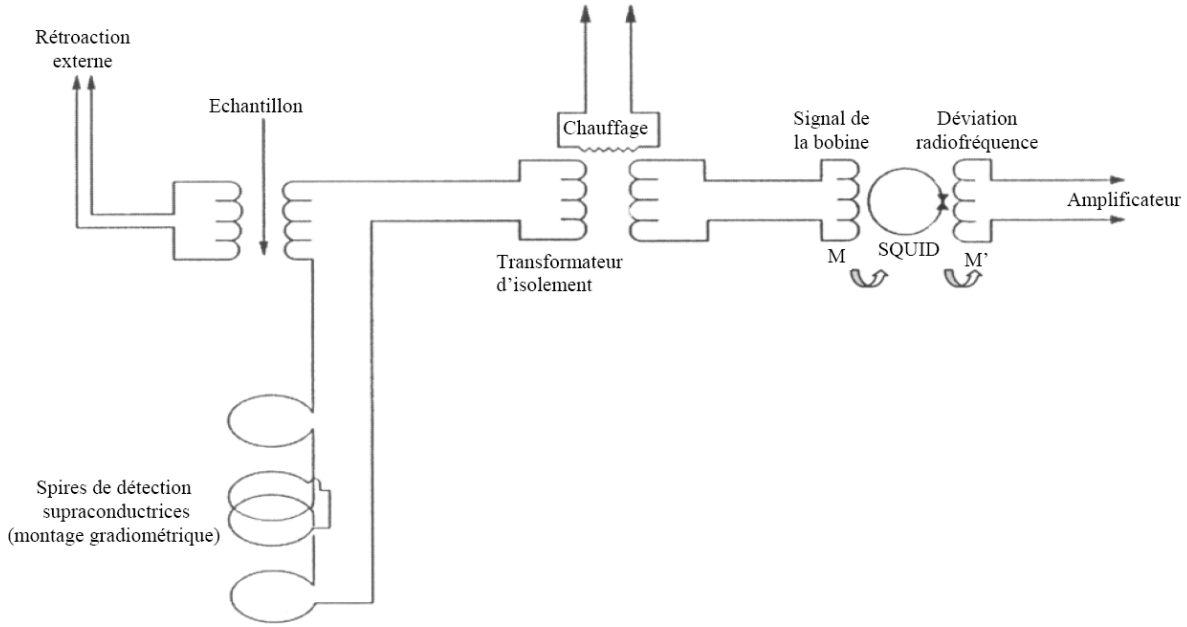


Figure : Schéma de principe du magnétomètre à SQUID

Appareillage : Le magnétométre à SQUID utilisé est un Quantum Design modèle MPMS-5S. Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique ont été réalisées à 300K dans un domaine de champ de –50 000 Oe à 50 000 Oe.

Préparation des échantillons : Une masse de poudre d'une dizaine de milligrammes est pesée dans une gélule diamagnétique que l'on suspend à l'extrémité d'une canne. Cette canne est introduite dans le magnétomètre à SQUID de façon à placer l'échantillon à l'intérieur du solénoïde responsable du champ magnétique statique H. L'ajustement de la position de l'échantillon, à mi-hauteur du solénoïde, se fait automatiquement par translation de la canne le long de l'axe du solénoïde sous un champ de 200 Oe.

VII- Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X permette de déterminer la phase cristalline d'une poudre.

Dans un cristal, atomes forment un réseau tridimensionnel périodique. Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que tous les nœuds du réseau

diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Il y a diffraction des rayons X quand la relation de Bragg est vérifiée : $2d_{hk\ell} \sin \theta = n \lambda$, n et l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde d'émission des rayons X, $d_{hk\ell}$ est la distance entre deux plans d'une famille ($hk\ell$) et θ l'angle d'incidence du rayonnement.

L'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle 2θ et le diagramme obtenu est formé des pics correspondant aux réflexions ($hk\ell$). A chaque pic de position en angle 2θ correspond à une distance d et l'aire mesurée sous un pic est proportionnelle à l'intensité diffractée I. On obtient ainsi une liste de données (I, d) caractéristique d'une espèce cristalline. On peut alors identifier l'échantillon à l'aide du fichier JCPDS (Joint Comitee for powder Diffraction Standard) qui regroupe ces données pour toutes les espèces cristallines connues.

Appareillage : Les diagrammes de poudre des échantillons métalliques ont été effectués en réflexion avec un goniomètre vertical siemens D5000. La source des rayons X est une anticathode au fer ($\lambda_{FeK\alpha 1,\,2}$ = 1,9379 Å). Les acquisitions ont été effectuées lentement, le temps de comptage est égal à 20 secondes par point et un pas de 0,02° en 2θ.

Les difractogrammes obtenus lors d'une acquisition lente ont été traités par différents logiciels (EVA, FROFILE) permettant de déterminer la position exacte et le profil des raies de diffraction.

Certains diagrammes de poudre ont été enregistrés avec un Brucker D8 muni d'un monochromateur. La source des rayons X est une anticathode au cuivre.

RESUME

L'étude de ce mémoire concerne l'élaboration de particules métalliques anisotropes nanométriques par voie chimique. Deux stratégies de synthèse ont été mises en œuvre : l'une concerne le contrôle de la croissance anisotrope des particules magnétiques de cobalt-nickel et l'autre implique l'utilisation d'un template pour la formation de fils d'argent.

Pour le système cobalt-nickel, l'analyse des différents paramètres de la réduction en milieu polyol indique que la concentration de soude et la composition cobalt-nickel sont des facteurs clefs pour contrôler la morphologie des particules. Différentes formes ont été synthétisées : des fils nanométriques de 8 nm de diamètre, de plaquettes mais aussi des particules de formes plus originales telles que des haltères. Les variations de morphologie sont marquées par des modifications structurales et des différences de compositions chimiques locales. Les fils se développent suivant l'axe c de la structure hexagonale et les extrémités des particules sont souvent enrichies en nickel. Les études magnétiques de ces particules montrent que les variations des propriétés magnétiques sont intimement liées à leur forme. L'analyse du système avant la réduction indique que l'origine de ces formes résulte d'une différence de réactivité du cobalt et du nickel.

En ce qui concerne la formation induite par un template, des fils métalliques de 6 nm et de longueurs microniques alignés en 2D ont pu être synthétisés dans un milieu biphasique polyol/toluène. Ils proviennent certainement d'une organisation et d'une coalescence orientée de particules d'argent le long des fibres de thiolate d'argent.

SUMMARY

This study presents the synthesis of nanometric anisotropic metallic particles by chemical process. Two kind of way were explored: one concerns the control of the anisotropic growth of cobalt-nickel magnetic particles and the other uses template for preparing silver nanowires.

For cobalt-nickel particles, the studies of different parameters show that the concentration of sodium hydroxide and the cobalt-nickel composition are the keys factors for shape control. Many morphologies were observed: nanowires of 8 nm diameter, nanoplates, and more special shapes as dumbbells. The variation of shape implies structural modifications and changes in local composition. Nanowires grow along the c-axis of the hexagonal structure and the ends of particles are enriched by nickel. Magnetic studies revealed a narrow relationship between the magnetic properties and the shape of particles. The analyses of the system before the reduction reveal that the morphology results from the difference of reactivity between cobalt and nickel.

About the formation with template, silver nanowires with 6 nm diameter and length of several micrometers are prepared in biphasic medium polyol/toluene. They certainly come from an organization of silver nanoparticles and an oriented agglomeration along fibers of silver thiolate.