



HAL
open science

Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille.

Diana Ciuculescu-Pradines

► **To cite this version:**

Diana Ciuculescu-Pradines. Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille.. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT : . tel-00342358

HAL Id: tel-00342358

<https://theses.hal.science/tel-00342358>

Submitted on 27 Nov 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.

**UNIVERSITE TOULOUSE III-PAUL SABATIER
U.F.R.-P.C.A.**

THESE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
délivré par l'Université Toulouse III-Paul Sabatier
Discipline : Chimie Organométallique et de Coordination

présentée et soutenue

par

Eliza-Diana CIUCULESCU

le 13 décembre 2007

**SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES DE
NANOPARTICULES MAGNETIQUES DE TYPE
CŒUR-COQUILLE**

Directeur de thèse : Catherine Amiens

JURY

B. CHAUDRET, Directeur de recherche, CNRS, Toulouse (France)	Président
M. FARLE, Professeur à l'Université de Duisburg-Essen (Allemagne)	Rapporteur
V. CABUIL, Professeur à l'UPMC, Paris (France)	Rapporteur
I. MALFANT, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse (France)	Examineur
M. BRUST, Professeur à l'Université de Liverpool (Angleterre)	Examineur
M. RESPAUD, Maître de Conférence à l'INSA, Toulouse (France)	Examineur
C. AMIENS, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse (France)	Dir. de Thèse

*Laboratoire de Chimie de Coordination
205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France*

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. Je voudrais remercier son directeur, Monsieur Bruno Chaudret de m'y avoir accueillie ainsi que l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Merci Bruno de m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse et de m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années.

Je tiens particulièrement à remercier Madame Catherine Amiens, ma directrice de thèse, dont la rigueur scientifique et la très grande pédagogie m'ont beaucoup apporté. J'ai beaucoup apprécié notre relation professionnelle qui est également devenue amicale. J'ai énormément appris pendant cette thèse, c'est pourquoi je te remercie très sincèrement.

Je voudrais également remercier le réseau européen SyntOrbMag (Synthesis and Orbital Magnetism of Core-Shell Magnetic Nanoparticles) qui a financé mes travaux .

Je suis très reconnaissante à Madame Valérie Cabuil, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et à Monsieur Michael Farle, Professeur à l'Université de Duisburg-Essen, d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs ainsi qu'à Monsieur Bruno Chaudret, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination, pour avoir présidé le jury de cette thèse. Je tiens également à remercier Madame Isabelle Malfant, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Monsieur Mathias Brust, Professeur à l'Université de Liverpool ainsi que Monsieur Marc Respaud, Maître de Conférence à l'INSA pour avoir accepté d'être membres du jury de thèse.

Je suis également très reconnaissante à Pierre Lecante pour toutes les analyses et les interprétations WAXS et EXAFS et pour toutes les agréables journées passées avec Catherine et Robert Benfield à Hambourg au Synchrotron.

Je voudrai remercier Marc Respaud pour l'aide indispensable apportée dans l'interprétation des données magnétiques.

Je remercie également Kai Fauth pour tous ses cours théoriques et pratiques de dichroïsme circulaire magnétique et pour toute la patience dont il a usé pour m'initier au traitement de données. J'ajoute ici tous les membres de l'équipe avec qui j'ai travaillé au Synchrotron de Berlin (Linqin Jiang, Gregory Ballentine, Benedikt Friess) sans lesquels toutes ces mesures n'auraient pas été possibles.

Je remercie également Alevtina Smekhova, post-doctorante à l'ESRF, Grenoble pour les traitements des données d'XMCD au seuil L du Rh, ainsi que ceux qui ont réalisé les mesures et aidé à l'interprétation des résultats Andrei Rogalev et Fabrice Wilhelm.

Je suis très reconnaissante à Gilles Alcaraz. Grâce à lui et à ses super amines-boranes le troisième chapitre de cette thèse a pu naître, alors que la fin de thèse s'approchait à grands pas.

Je souhaite également remercier le groupe de microscopistes, Andrea Falqui, Marie-José Casanove, Vincent Collière et Lucien Datas.

Je remercie Alain Mari et Lionel Rechinat pour les nombreuses mesures magnétiques, et Jean-François Meunier pour les spectres Mössbauer. Merci pour la grande patience dont vous avez fait preuve lors du passage de mes nombreux échantillons. Je n'oublie pas Stéphanie

Seyrac pour les analyses élémentaires et Phillippe Eyraud pour tous les articles qu'il a dû me commander.

Je remercie Jean-Marc Greneche pour les essais de spectres Mössbauer sous champ magnétiques, qui ont certainement marqué le début d'une collaboration très fructueuse.

Je remercie également Michael Farle et Marina Spasova pour l'agréable semaine passée à Duisburg et pour les expériences de microscopie à haute résolution que nous avons pu réaliser ensemble.

Le quatrième chapitre de cette thèse est le fruit d'une collaboration avec le groupe du Professeur Roland Ficher de l'Université de Ruhr. Je tiens à le remercier chaleureusement et plus particulièrement Mirza Cokoja qui a réalisé un stage d'un mois dans notre laboratoire.

Je remercie également Frédéric Dumestre pour avoir toujours répondu très vite à mes commandes de produits de dernière minute. Vive NANOMEPS !

Ces années m'ont permis de rencontrer des personnes avec qui j'ai passé des moments très agréables. Je les remercie pour la bonne ambiance qu'ils ont su installer au sein du laboratoire. Je commencerai par Karine Philippot qui m'a toujours encouragée et remonté le moral dans les moments difficiles et André Maisonnat qui a dirigé l'équipe pendant ma dernière année de thèse. Je remercie Olivier Margeat qui m'a fait découvrir les mystères de la synthèse sous atmosphère inerte. A ceux-là s'ajoutent tous les autres thésards, post-doctorants et permanents de l'équipe L, O et de l'INSA: Mar, Rosa, Raymond, Clément, Jordi, Celine D., Victor, Léna, Arnaud, Carole, Virginie, Pierre, Myrtil, Javier, Samuel, Kat, Fabienne, Lise-Marie, Celine N., Fabien, Sébastien, Lacramioara, Nancy, Sylviane, Mary, Jérôme, Anna, Paul, Caro...(ainsi que tous ceux que j'ai pu oublier).

Je souhaite également bonne chance à mes successeurs Nabil et Miguel.

Je remercie aussi tous ceux qui m'auront soutenu, hors du labo : Cristina et Alin, Raluca et Bassam, Clem, Kamal, Véronique P., Dominique L., Maité...

Pour finir, je remercie mes parents pour leur soutien. Un grand merci aux parents de Vincent pour toute l'aide qu'ils m'ont fournie.

Vincent, merci beaucoup pour tout ton soutien, ta compréhension, ta patience....C'est avec plaisir que je te dédie cette thèse.

Introduction générale	11
Chapitre I : Mise au point bibliographique	13
1. Description des NP_s	15
2. Magnétisme des NP_s ferromagnétiques de métaux de transition 3d	18
2.1. Moment magnétique	18
2.1.1. Notions de magnétisme dans le massif	18
2.1.2. Magnétisme dans les NP _s	21
2.2. Anisotropie magnétique	23
2.3. Particules monodomaines	25
2.4. Superparamagnétisme	27
3. NP_s bimétalliques	30
3.1. Choix du second métal. Applications visées	31
3.1.1. NP _s bimétalliques magnétiques à propriétés magnétiques optimisées	31
3.1.2. NP _s bimétalliques bifonctionnelles	36
3.1.3. Protection de NP _s magnétiques	37
3.2. Phénomènes de ségrégation	38
3.2.1. Systèmes sous contrôle thermodynamique	38
3.2.2. Systèmes obtenus sous contrôle cinétique	41
3.2.3. Influence de l'environnement des NP _s	42
3.2.3.1. Pendant la synthèse	42
3.2.3.2. Post synthèse	43
4. Synthèse de NP_s bimétalliques magnétiques	44
4.1. Synthèse de NP _s par voie chimique en solution. Aspects généraux	44
4.1.1. Décomposition in situ de deux précurseurs métalliques	46
4.1.2. Décomposition séquentielle de deux précurseurs métalliques	49
4.1.2.1. NP _s de type métal noble@métal magnétique	49
4.1.2.2. NP _s de type métal magnétique@métal noble	50
Conclusion	52
Bibliographie du Chapitre I	54

Chapitre II : Nanoparticules de FeRh obtenues par hydrogénation	59
1. Introduction	61
2. Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh	62
2.1. Etat massif	62
2.2. Couches minces	64
2.3. NP _s - les précédents dans la littérature	64
3. Synthèse de NP _s Rh@Fe	65
3.1. Choix des précurseurs	65
3.2. Décomposition en présence de polymère	66
3.3. Décomposition en présence de ligand	68
4. Etude structurale	71
4.1. EDX	71
4.2. Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)	71
4.3. Absorption de rayons X	74
4.4. Suivi de la croissance des NP _s	77
4.5. Discussion	81
5. Propriétés magnétiques	82
5.1. Mesures par spectroscopie Mössbauer	83
5.2. Mesures SQUID	86
5.2.1. Discussion	89
5.3. Mesures de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD)	92
5.3.1. Fe - XMCD	93
5.3.2. Rh - XMCD	96
5.3.2.1. M _{3,2} Rh - XMCD	96
5.3.2.2. L _{3,2} Rh - XMCD	97
5.3.3. Discussion	99
Conclusion	100
Bibliographie du Chapitre II	102
Chapitre III: Nanoparticules de FeRh obtenues par la méthode amine-borane	105
1. Introduction	107
2. Choix de l'agent réducteur	107
2.1. Point de départ	108

2.1.1.	Réactivité d'un amine-borane vis-à-vis du complexe $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	108
2.1.2.	Réactivité de l'amine-borane vis-à-vis du complexe $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	113
3.	Co-décomposition de l'amidure de fer et du trisallyl rhodium en présence de ligand amine	116
4.	Synthèse des NPs de FeRh en l'absence de dispersant	118
5.	Etude structurale	121
5.1.	Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)	121
5.1.1.	Evolution structurale avec la composition	121
5.1.2.	Comparaison avec les NPs de FeRh obtenues par hydrogénation	123
5.2.	Absorption de rayons X	124
5.2.1.	Au seuil K	124
5.2.2.	Au seuil L	128
5.3.	Discussion	129
6.	Propriétés magnétiques	130
6.1.	Mesures SQUID	130
6.2.	Mesures XMCD	132
	Conclusion	135
	Bibliographie du Chapitre III	136
 Chapitre IV : Nanoparticules hybrides de type cœur-coquille de $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$		137
1.	Introduction	139
2.	Synthèse de NPs de CoAl	142
3.	Caractéristiques structurales	143
3.1.	Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)	143
3.2.	Absorption de rayons X	144
4.	Propriétés magnétiques	146
5.	NPs de $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$	148
5.1.	Discussion	149
	Conclusion	150
	Bibliographie du Chapitre IV	151

Conclusion générale	153
Partie expérimentale	155
Annexe I : WAXS	175
Annexe II : XMCD	181
Annexe III : Mesures ZFC/FC	185
Annexe IV: XAFS (EXAFS et XANES)	189
Annexe V: Spectroscopie Mössbauer	199

Introduction générale

Les nanoparticules (NP_S) font aujourd'hui l'objet des nombreuses études en raison de leur énorme potentiel d'application dans les domaines comme le transfert et le stockage d'information magnétique, la catalyse, la biotechnologie et le diagnostic médical, comme par exemple l'imagerie par résonance magnétique, l'énergie. De plus, la complexité croissante de ces applications entraîne la conception de nouveaux nanomatériaux et ainsi l'invention de nouvelles générations de NP_S.

Dans ces nouvelles générations de NP_S, une place importante est occupée par les NP_S bimétalliques. Leur énorme potentiel résulte du nombre important de degrés de libertés disponibles pour la modulation de leurs propriétés. Les spécimens métalliques choisis, leur distribution dans la NP et la structure cristalline de celle-ci sont les facteurs clé conditionnant les propriétés souhaitées. Ainsi, pour un même couple métallique, des NP_S *alliées* ou de type *cœur-coquille* peuvent être envisagées. Dans le cas des NP_S de type cœur-coquille, la coquille peut être fonctionnalisable ou/et protectrice d'un cœur réactif formé par exemple d'un métal magnétique. A l'inverse, le fait d'avoir une coquille magnétique est également recherché pour les propriétés originales qui peuvent résulter de cet agencement, e.g. une exaltation des propriétés magnétiques.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du réseau européen *SyntOrbMag* (Synthesis and Orbital Magnetism of core-shell nanoparticles ; <http://www.uni-due.de/syntorbmag/index.php>), qui a comme principal objectif la synthèse par voie chimique en solution et la caractérisation des propriétés magnétiques de NP_S magnétiques de type cœur-coquille.

En effet, la synthèse contrôlée de ce type de systèmes reste un défi majeur : l'agencement des atomes nécessaire à l'émergence de la propriété souhaitée ne correspond pas toujours à l'état thermodynamiquement le plus stable pour le cœur métallique.

Nous nous sommes donc intéressés au développement de nouvelles stratégies de synthèse de NP_S ségréguées de type cœur-coquille par une approche de chimie organométallique en solution. Deux stratégies principales ont été utilisées. La première vise à obtenir la ségrégation des espèces chimiques en s'appuyant sur des conditions de synthèse

"one pot" qui reposent sur un rapport important des vitesses de décomposition des précurseurs utilisés. La deuxième stratégie utilisée met à profit les phénomènes de ségrégation post-synthèse induits par l'exposition contrôlée des NP_S au dioxygène pour obtenir des couches d'oxyde passivantes.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres, auxquels s'ajoutent une partie expérimentale et des annexes. Dans le premier chapitre est exposée une mise au point bibliographique sur les NP_S magnétiques décrivant principalement les systèmes bimétalliques. A travers l'exemple du système de NP_S FeRh, nous présenterons dans les chapitres II et III, la première stratégie utilisée pour le contrôle de l'ordre chimique dans la particule qui nous a permis d'obtenir des NP_S au cœur enrichi en Rh (Chapitre II) ou enrichi en Fe (Chapitre III). L'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques sera également exposée. Dans le quatrième chapitre la ségrégation chimique au sein des NP_S de CoAl, par oxydation contrôlée, est explorée dans le but d'obtenir une coquille de Al₂O₃ passivante pour le cœur magnétique.

CHAPITRE I

Mise au point bibliographique

Dans ce chapitre nous présentons l'état des connaissances sur les nanoparticules (NP_S) magnétiques avec un éclairage plus particulier sur les systèmes bimétalliques. Après une brève description de ce que nous appellerons NP_S tout au long de ce texte, nous décrirons quelques notions générales de magnétisme dans les NP_S monométalliques. Ensuite, nous accorderons une attention spéciale aux systèmes magnétiques bimétalliques, qui élargissent la gamme des propriétés magnétiques des NP_S. Pour ce type de systèmes nous aborderons les problèmes de distribution atomique et les phénomènes de ségrégation, dont dépendent leurs propriétés. Les critères pour le choix du matériau bimétallique seront discutés en fonction de l'application visée et seront illustrés par quelques exemples. Enfin, les différentes stratégies de synthèse de NP_S magnétiques bimétalliques seront exposées.

1. Description des NP_S

Les NP_S faisant l'objet de cette thèse sont des assemblages plus ou moins ordonnés d'atomes métalliques possédant une taille de l'ordre du nanomètre. Leurs structures atomique et électronique dépendent de leur taille et présentent une évolution intermédiaire entre les deux états extrêmes de la matière, l'atome et le solide massif, ce qui entraîne l'apparition de propriétés physiques (magnétiques, optiques, etc...) et chimiques (réactivité de surface, catalyse...) très originales.

D'un point de vue structural, l'assemblage des atomes donne naissance à des polyèdres de géométrie proche d'une sphère, caractérisés par des facettes externes. Avoir des facettes d'arrangements denses d'atomes à la surface, maximise leur coordinence et minimise ainsi l'énergie de surface. Le polyèdre le plus stable doit alors posséder un grand nombre de facettes les plus denses, tout en gardant une forme proche de celle d'une sphère (objet qui possède l'énergie de surface globale la plus faible). Prenons comme exemple une particule de métal de structure *cfc* qui contient 1289 atomes (Figure 1-1). En accord avec le théorème de Wulf ($\sigma_i/h_i = \text{ct.}$; où σ_i est l'énergie d'une face i et h_i la distance entre cette face et le centre de la NP) (Lahmani et al. 2006) le polyèdre d'équilibre attendu pour cette particule est un cubo-octaèdre.

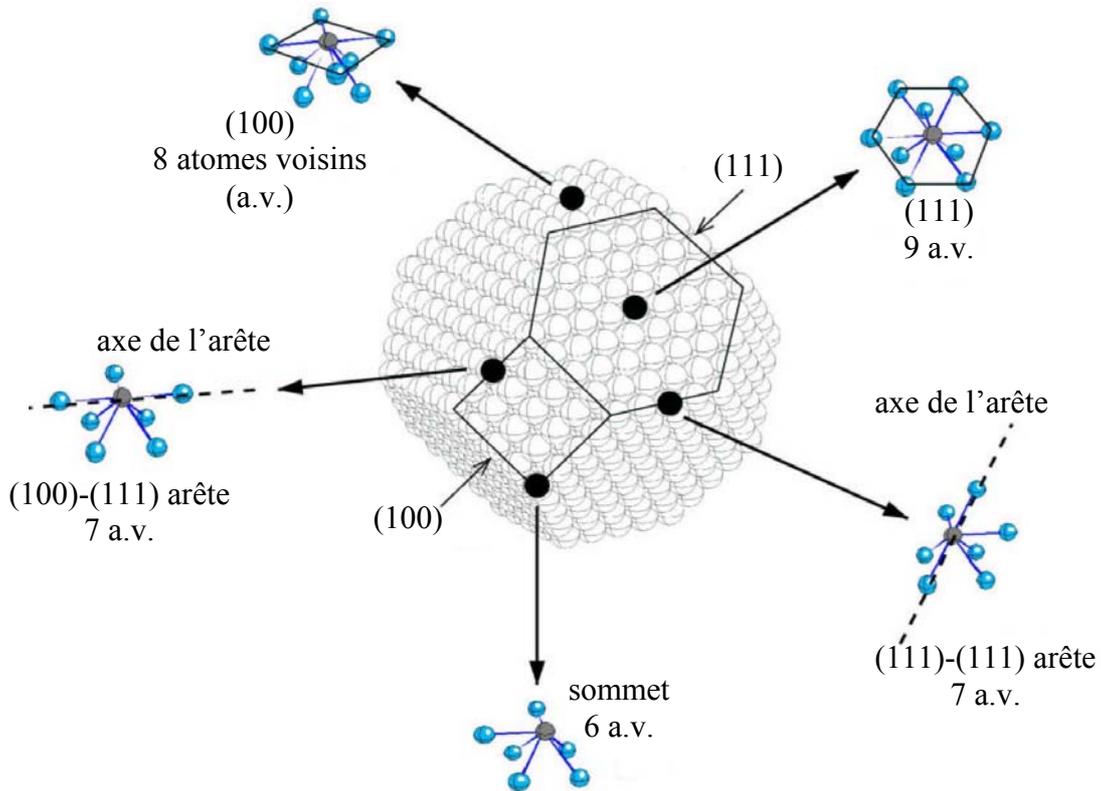


Figure 1-1 : Représentation des différentes positions atomiques à la surface d'un cubo-octaèdre constitué de 1289 atomes (Jamet et al. 2004)

Il est composé de six carrés (faces (100)) et de huit hexagones (faces (111)). Les faces (111) sont les plus denses avec une coordination (nombre de plus proches voisins) de 9. Pour les faces (100), le nombre de coordination est de 8. Il est de 7 pour les atomes en position d'arêtes, de 6 pour les atomes de sommets, alors qu'il est de 12 pour les atomes du cœur.

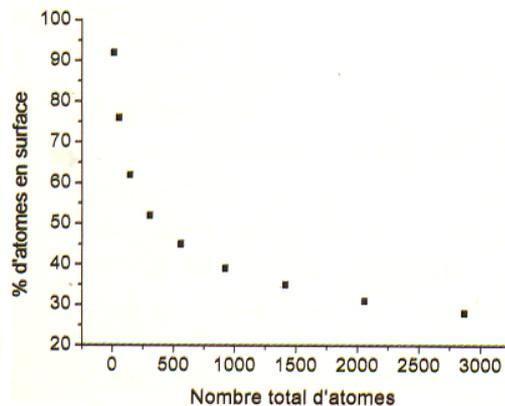


Figure 1-2 : Pourcentage d'atomes en surface en fonction du nombre total d'atomes dans une NP de structure compacte

Lorsque l'on diminue la taille d'une NP au-dessous de mille atomes, (Figure 1-2) la proportion d'atomes de surface augmente considérablement. A titre d'exemple, une particule de Co de structure compacte *cfc* d'environ 1,6 nm de diamètre et contenant 200 atomes possède 60% d'atomes en surface (Batlle et al. 2002). De plus, le nombre d'atomes en positions spécifiques sommets/arêtes/faces va changer. Plus la taille est petite, plus la coordination moyenne des atomes de surface est faible et plus l'énergie de surface de ces objets est grande. Dans sa recherche de stabilité, c'est-à-dire pour minimiser l'énergie de surface et pour maximiser l'énergie de cohésion des atomes (recouvrement maximal des orbitales atomiques et coordination moyenne grande), la NP peut alors adopter des structures très différentes par rapport à l'état massif, comme les structures icosaédriques (i), décaédriques (ii) ou bien polytétraédriques (iii).

(i) Structure icosaédrique : (Figure 1-3a) Elle est obtenue par la mise en commun de 20 tétraèdres identiques qui partagent un sommet commun, le centre de l'icosaèdre, et qui sont connectés entre eux par une face adjacente. Cet assemblage est possible seulement si les tétraèdres sont déformés, ce qui conduit à des contraintes internes. Toutes les faces de l'icosaèdre sont dans ce cas des faces compactes de type (111) (Baletto et al. 2002).

(ii) Structure décaédrique : (Figure 1-3b) Elle est obtenue par la mise en commun de 5 tétraèdres qui partagent une arête commune, la forme résultante étant ensuite tronquée pour la rapprocher de la sphère. On obtient 5 faces de type (100) moins denses, par rapport aux 10 faces de type (111) des tétraèdres de départ. Dans cette structure, il y a moins de contraintes internes que dans l'icosaèdre, elle est donc plus favorable pour des tailles de clusters légèrement plus grosses (Baletto et al. 2002).

(iii) Structure polytétraédrique : Elle est souvent adoptée par le Fe (Margeat et al. 2005) ou le Co (Dassenoy et al. 2000), mais aussi par le Rh (Choukroun et al. 2001) et le Mn (Soulantica) à de très petites tailles (≈ 2 nm). Cette structure est proche de celle rencontrée pour le β -Mn à l'état massif, dont la maille élémentaire (Figure 1-3c) est formée de 20 atomes qui représentent les coins des tétraèdres mis ensemble d'une façon aléatoire. Dans le cas du β -Mn il existe deux sites inéquivalents (Mn1 et Mn2) qui entraînent une grande dispersion des distances (Dinega et al. 1999). Cette structure est aussi caractérisée par une faible compacité.

Des clusters polytétraédriques modèles tels que ceux représentés par exemple dans la Figure 1-3d, sont représentatifs du cœur ordonné des NP_s de Fe, Co citées.

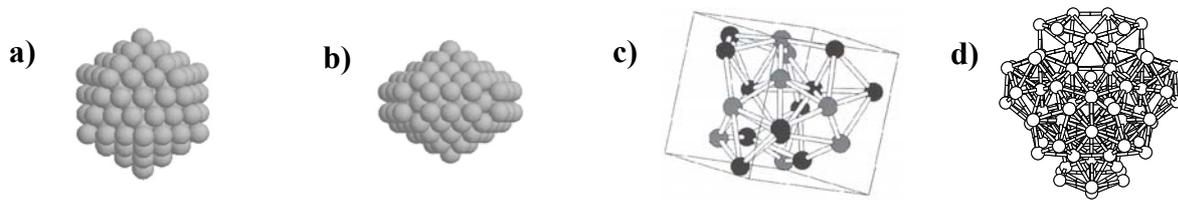


Figure 1-3: a). cluster de structure icosaédrique b). cluster de structure décaédrique c). maille élémentaire d'une structure polytétraédrique de β -Mn d). cluster de structure polytétraédrique formé de 105 atomes

Une technique très adaptée pour déterminer la structure adoptée par des NP_s de très petites tailles est la Diffusion des Rayons-X aux Grands Angles (WAXS : Wide Angle X-ray Scattering). Des détails sur la technique seront donnés dans l'Annexe I.

2. Magnétisme des NP_s ferromagnétiques de métaux de transition 3d

2.1. Moment magnétique

2.1.1. Notions de magnétisme dans le massif

A l'échelle atomique le remplissage des électrons s'effectue selon les règles de Hund. Le ferromagnétisme est alors dû aux électrons non-appariés qui occupent les orbitales localisées de la couche 3d incomplète. Dans le métal massif, le recouvrement d'un nombre infini d'orbitales atomiques conduit à la formation de bandes de densité d'états électroniques. Les électrons *d* responsables du magnétisme deviennent itinérants, c'est à dire fortement délocalisés, sans pour autant être totalement libres. Pour expliquer la bande *d* des métaux de transition, une approche dite de *liaisons fortes* peut être utilisée. Dans cette approche, on considère que la fonction d'onde des électrons itinérants est une combinaison linéaire des orbitales atomiques (du Trémolet de Lacheisserie 2000). Les calculs théoriques montrent que les plus grandes densités d'états électroniques sont obtenues à la fin de la première série (3d) des éléments de transition, là où l'on trouve les matériaux ferromagnétiques (Fe, Co et Ni).

Ceci est en parfait accord avec le *critère de Stoner* qui stipule l'existence du ferromagnétisme pour :

$$I \cdot N(E_F) > 1 \quad (1)$$

où: $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et I l'intégrale d'échange qui caractérise l'interaction d'échange entre électrons de même site atomique. Sous l'effet d'interactions d'échange, Δn électrons sont transférés de la bande spin-down (\downarrow), vers la bande spin-up (\uparrow). Les bandes se décalent en énergie l'une par rapport à l'autre d'une valeur $\Delta \propto I \cdot \Delta n$, entraînant une augmentation d'énergie cinétique pour le système (Figure 1-4).

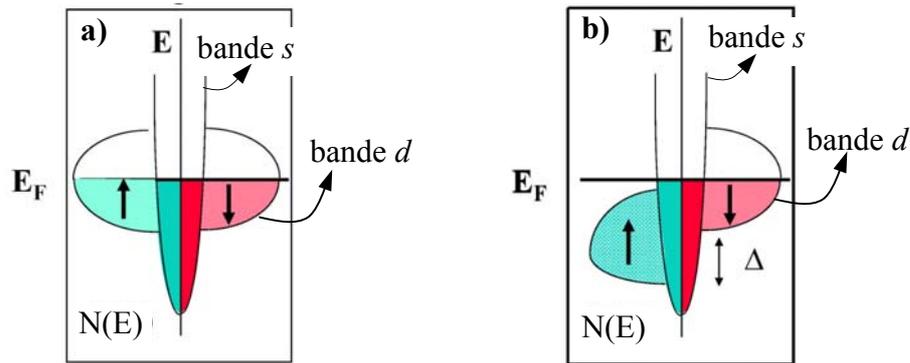


Figure 1-4 : Schéma représentant l'énergie des états en fonction de la densité des états. a). Il existe autant d'électrons (\uparrow) que (\downarrow), le système est diamagnétique ; b). Il y a plus d'électrons (\uparrow) que (\downarrow), le système est magnétique.

Ainsi, le magnétisme résulte de la compétition entre le gain d'énergie d'interaction d'échange I (favorisant le déplacement de bandes et les spins parallèles) et de l'accroissement d'énergie cinétique (favorisant le couplage de spins antiparallèles). D'après le critère de Stoner, le ferromagnétisme n'est stable que dans les systèmes avec une forte intégrale d'échange et une grande densité d'état au niveau de Fermi. Les électrons s sont complètement délocalisés et se comportent comme des électrons libres. La densité d'état des bandes correspondantes étant très faible, cela leur confère très peu d'importance dans le ferromagnétisme par rapport aux électrons d , qui dominent ces propriétés (Figure 1-4).

Il existe deux contributions au moment magnétique d'un électron :

(a). le moment magnétique de spin μ_s

(b). le moment magnétique orbital μ_L qui est lié au mouvement de l'électron sur son orbite.

Ainsi, le moment magnétique total d'un atome $\mu_i^{at} = \mu_s^{at} + \mu_L^{at}$ possède également une contribution orbitale. Des mesures de Dichroïsme Circulaire Magnétique de rayons X

(XMCD) permettent de mesurer séparément les moments de spin et orbital. Des détails sur cette technique sont donnés dans l'Annexe II.

L'interaction entre le moment magnétique de spin et le champ magnétique produit par le mouvement de l'électron sur son orbite conduit à *un couplage spin-orbite*. L'importance de ce couplage dépend de la charge du noyau, il est plus grand pour les éléments plus lourds et pour les orbitales les plus localisées. Ce couplage a des conséquences sur les deux propriétés qui lui sont associées, le moment orbital et l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE). Dans les métaux de transition *3d*, le champ cristallin du solide induit une levée de dégénérescence des orbitales *d*, et rompt partiellement le couplage spin-orbite. La symétrie sphérique d'un atome isolé, permettant à un électron de tourner librement autour, est perdue puisque les orbitales électroniques prennent une forme qui suit la symétrie locale de l'environnement. Les orbitales *d* sont séparées en orbitales appelées *e_g* (*d_{x²-y²}* et *d_{z²}*) et *t_{2g}* (*d_{xy}*, *d_{xz}*, *d_{yz}*) d'énergies différentes dépendant de la symétrie de l'environnement. Le moment orbital associé est en général très faible, alors que dans l'atome isolé, les règles de Hund prévoient une valeur maximale pour l'état fondamental. Par exemple, dans l'atome de Ni (*5d⁹4s¹*) : $\mu_L^{at.} = 3\mu_B$ alors que dans le massif sa valeur est de seulement $\mu_L^{massif} = 0,05\mu_B$. Dans le Tableau 1-1 nous avons rapporté les valeurs du moment magnétique total et de la contribution orbitalaire pour respectivement Fe, Co et Ni à l'état massif. Dans les trois cas, il résulte une faible contribution du moment magnétique orbital, le magnétisme résultant principalement du moment magnétique de spin.

	μ_t^{massif} (μ_B)	μ_L^{massif} (μ_B)
Fe (<i>cc</i>)	2,2	0,086 (Chen et al. 1995)
Co (<i>hc</i>)	1,7	0,153 (Chen et al. 1995)
Ni (<i>cfc</i>)	0,6	0,058 (Hjortstam et al. 1996)

Tableau 1-1 : Valeurs du moment magnétique total et du moment magnétique orbital pour respectivement le Fe, Co et Ni massif. Les valeurs pour le moment magnétique orbital du Fe et du Co ont été déterminées expérimentalement par XMCD, alors que celle du Ni a été déterminée sur la base de calculs théoriques.

2.1.2. Magnétisme dans les NP_s

La réduction de dimensionnalité d'un matériau de l'état massif jusqu'à l'état de NP entraîne des modifications dans sa structure électronique, en raison des effets de confinement des électrons dans la particule.

Les mesures expérimentales effectuées sur des clusters ferromagnétiques de Fe, Co et Ni produits sous ultra-vide et étudiés *in situ* en temps de vol, ont permis au groupe de Heer (Billas et al. 1994) de mettre en évidence des moments magnétiques μ_t très élevés par rapport au massif, pour les plus petits clusters de quelques dizaines d'atomes (Figure 1-5).

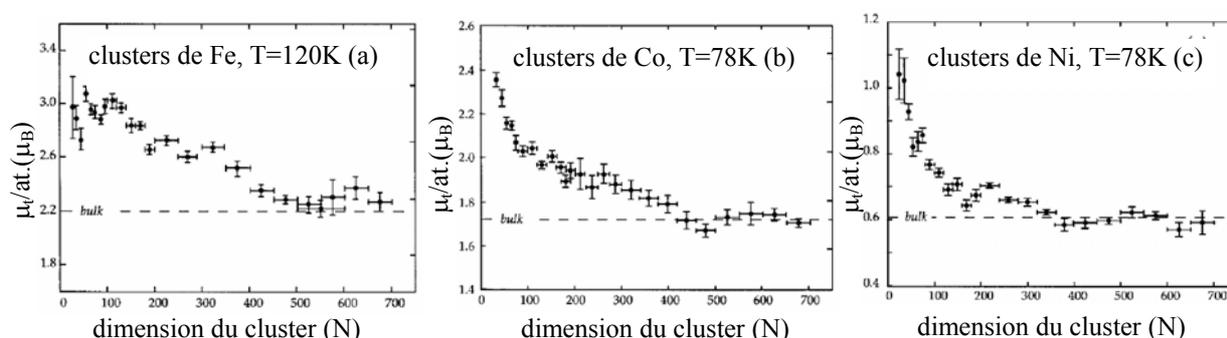


Figure 1-5 : Variation du moment magnétique total en fonction de la taille du cluster (Billas et al. 1994)

Récemment des NP_s de Fe d'environ 1,8 nm obtenues en solution dans des conditions de synthèse chimique très contrôlées ont montré une valeur moyenne du moment magnétique par atome de fer d'environ $2,5\mu_B$, en parfait accord avec les valeurs obtenues sous ultravide pour des NP_s de la même taille (Margeat 2005).

Dans le modèle de liaisons fortes la largeur de bande dépend du nombre de premiers voisins d'un atome et de la valeur de l'intégrale de saut β (β est un terme purement quantique qui mélange les orbitales atomiques et caractérise la capacité d'un électron à passer d'un atome à l'autre) qui dépend très fortement de la distance entre atomes. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 1-6 (Bansmann et al. 2005) la réduction de coordination locale (nombre de premiers voisins) entraîne une réduction de la largeur de bande et une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi.

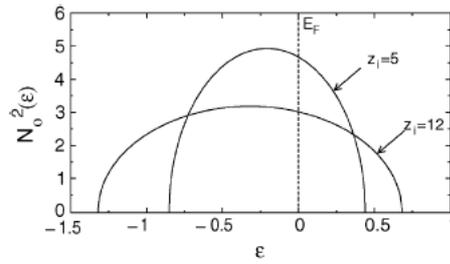


Figure 1-6 : Densité d'états électroniques en fonction de leur énergie pour une coordination locale de $z_i=12$ et respectivement $z_i=5$. Le niveau de Fermi correspond à celui du Fer.

La description simplifiée que nous venons de faire du système peut rendre compte des grandes tendances du moment magnétique de spin des métaux de transition à basse-dimensionnalité (Bansmann et al. 2005):

(i) Le moment magnétique de spin local augmente si la coordination de l'atome diminue puisque la densité d'états au niveau de Fermi augmente (cf. critère de Stoner). Ainsi, les atomes de surface, dont la coordination est plus faible, possèdent des moments magnétiques plus grands que ceux qui se trouvent à l'intérieur de la NP.

(ii) Pour une particule contenant N atomes, le moment moyen par atome $\overline{\mu_N}$ augmente avec la diminution du nombre d'atomes dans la particule. De plus, ce sont les atomes de surface qui sont principalement à l'origine de cette augmentation, puisque le nombre d'atomes en surface augmente considérablement avec la diminution de taille de la particule.

(iii) Une contraction de la distance inter-atomique conduit à une diminution du moment magnétique. En fait, elle induit une augmentation de l'intégrale de saut et par conséquent une augmentation de la largeur de bandes (Bansmann et al. 2005).

(iv) La basse dimensionnalité ne fait pas que renforcer le magnétisme car il existe des matériaux non-magnétiques à l'état massif qui deviennent ferromagnétiques sous forme de petites particules. C'est par exemple le cas du rhodium (Cox et al. 1993).

Au-delà du renforcement du moment magnétique de spin expliqué précédemment, un renforcement du moment orbital a été mis en évidence sur de petits clusters. Comme l'environnement cristallin des atomes de surface est moins symétrique que celui du massif, l'influence du champ cristallin sur les interactions spin-orbite diminue. En conséquence, le moment orbital est plus important pour ces atomes. L'augmentation du moment orbital observée peut être considérable : une valeur trois fois plus grande par rapport au massif ($\mu_L^{300} \sim 0,25\mu_B$; $\mu_{\text{massif}} \sim 0,086\mu_B$) a été mesurée par XMCD pour des clusters de 300 atomes de Fe, déposés sur support HOPG (Bansmann et al. 2005) (Tableau 1-2). Cependant, dans les

clusters plus petits, le moment orbital diminue à nouveau. Une valeur de $0,15\mu_B$ a été rapportée pour les clusters les plus petits mesurés (de 181 atomes), probablement en liaison avec la formation de clusters à couches fermées et donc de forte symétrie. Une comparaison avec l'état atomique ($L=2$) montre que les valeurs de moment orbital sont encore très faibles ce qui signifie qu'une diminution importante du moment orbital a lieu très rapidement, dès qu'un ordre cristallin se met en place.

	Fe_{massif}	300 at.	181 at.	at. Fe isolé
$\mu_L(\mu_B)$	0,086	0,25	0,15	2 (O'Handley 2000)

Tableau 1-2 : Valeurs du moment magnétique orbital pour Fe massif, des clusters formés de respectivement 300 atomes et 181 atomes de Fe et pour l'atome de Fe isolé.

L'augmentation du moment magnétique μ_i est donc principalement due à l'augmentation du moment du spin.

2.2. Anisotropie magnétique

L'énergie d'anisotropie magnétique (MAE), est une autre propriété physique très importante dans les applications technologiques comme l'enregistrement magnétique où l'aimantation doit être fixée dans une direction donnée de l'espace. Elle est définie comme la différence d'énergie nécessaire pour changer la direction de l'aimantation de la position de facile aimantation à une position de difficile aimantation.

A l'état massif la principale source de MAE est l'anisotropie magnétocristalline. Elle trouve ses origines dans la compétition entre le couplage spin-orbite et le champ cristallin dans lequel l'atome se trouve. Dans des systèmes où le couplage spin-orbite est plus fort que le champ cristallin, comme dans le cas des terres rares, une valeur maximale du moment orbital est favorisée et celui-ci est aligné selon le moment magnétique de spin. De plus, dans le cas de champ cristallin fort, seules certaines orientations sont préférées par l'orbite de forte asymétrie (axes de facile aimantation). Dans ce cas, des champs magnétiques extérieurs forts sont nécessaires pour retourner $\mu_i = \mu_S + \mu_L$. Dans le cas des métaux de transition $3d$, nous avons vu que le champ cristallin est plus fort que le couplage spin-orbite. L'anisotropie dépend de la symétrie locale du champ cristallin, elle est d'autant plus faible que la symétrie est haute. En symétrie cubique, pour le Ni (*cfc*) ou le Fe (*cc*) (plusieurs axes de facile aimantation), ou bien en symétrie hexagonale, pour le Co (*hc*) (un seul axe de facile

aimantation), l'énergie de l'anisotropie magnétocristalline s'exprime respectivement sous la forme des équations (2) et (3):

$$E_{mc}^{cub} = K_1 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \cdot \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (2)$$

$$E_{mc}^{hex} = K_1 \cdot \sin^2 \theta + K_2 \cdot \sin^4 \theta \quad (3)$$

K_i sont les constantes d'anisotropie qui dépendent de la température (Tableau 1-3), $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ les cosinus des angles entre la direction de l'aimantation et les axes x, y, z et θ l'angle obtenu entre la direction de l'aimantation et l'axe de plus haute symétrie (l'axe c de la structure hc).

	Fe _{massif}		Co _{massif}		Ni _{massif}	
	4,2K	Temp. amb.	4,2K	Temp. amb.	4,2K	Temp. amb.
K₁ (J/m³)	0,52x10 ⁵	0,48x10 ⁵	0,7x10 ⁶	0,41x10 ⁶	-1,2x10 ⁵	-0,45x10 ⁵
K₂ (J/m³)	-0,18 x10 ⁵	-0,1 x10 ⁵	0,18 x10 ⁶	0,15 x10 ⁶	0,30 x10 ⁵	-0,23 x10 ⁴

Tableau 1-3 : Valeurs des constantes d'anisotropie Fe, Co et Ni massif (O'Handley 2000).

Dans les couches minces, Bruno (1989) a montré que l'augmentation de l'anisotropie est liée à l'abaissement local de symétrie des atomes de surface, comme cela a été expliqué pour le moment orbital. Pour des NP_s en symétrie sphérique, même si l'anisotropie magnétique d'un atome de surface est forte, l'anisotropie totale de surface doit s'annuler pour des raisons de symétrie. La forte anisotropie des NP_s de Fe obtenues par imprégnation chimique (Figure 1-7) révélée expérimentalement par Bodker et al. (1994) s'explique d'une part, par l'existence de relaxations structurales anisotropes qui brisent la symétrie sphérique et d'autre part, par l'existence de couches d'atomes incomplètes : la surface d'une NP n'est parfaite que dans le cas d'une particule idéale.

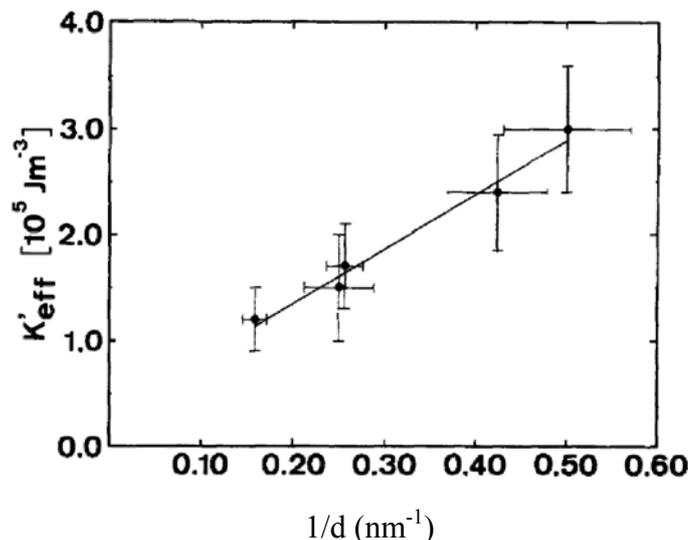


Figure 1-7 : Variation de la constante d'anisotropie effective en fonction de l'inverse du diamètre des particules de Fe (Bødker et al. 1994).

Pour une particule sphérique, dont la structure cristalline reste constante quelque soit sa taille, l'anisotropie effective K_{eff} doit suivre la loi empirique suivante (Equation 4) (Bødker et al. 1994):

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{d} K_S \quad (4)$$

où K_V est la constante d'anisotropie de volume (comparable à celle du massif de même structure que la NP), K_S la constante d'anisotropie de surface, et d le diamètre.

L'anisotropie effective est donc sensible à la variation de taille par l'intermédiaire du second terme de cette équation. Les calculs théoriques effectués par Pastor et al. (1995) ont montré que l'anisotropie d'une NP est également très sensible à la structure cristalline des NP_S comme dans le massif. Cependant, les NP_S sont rarement indépendantes, ainsi d'autres contributions à l'anisotropie effective peuvent s'ajouter, résultants des interactions dipolaires entre NP_S ou bien des interactions avec la matrice. De plus, si les NP_S prennent une forme non-sphérique, une contribution due à l'anisotropie de forme est également à prendre en compte.

En résumé, les NP_S de métaux de transition 3d présentent des propriétés magnétiques très variées et différentes de celles du massif correspondant. En règle générale, les paramètres critiques qui déterminent ces propriétés sont : la structure atomique, les distances entre plus proches voisins et leur nombre i.e. la coordinance, et affectent surtout les atomes de surface. Comme le rapport atomes de surface/atomes de volume est plus grand lorsque la taille de la NP diminue, les propriétés magnétiques des atomes de surface vont être déterminantes pour le magnétisme de l'ensemble de la NP. Ainsi, il est évident que tout environnement modifiant les propriétés électroniques des atomes de surface peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés magnétiques des NP_S.

2.3. Particules monodomaines

En l'absence de champ magnétique extérieur, un objet ferromagnétique de grandes dimensions se trouve en général dans un état démagnétisé de basse énergie. Cela est dû à la division de l'objet en domaines magnétiques à l'intérieur desquels les moments magnétiques sont parallèles, alors que d'un domaine à l'autre les directions des moments magnétiques sont alternées. Les domaines sont séparés par des parois (dites de Bloch), zones de réalignement

des moments magnétiques. La division en domaines magnétiques résulte de la compétition entre l'énergie consommée pour créer des parois et l'énergie de champ démagnétisant gagnée, cette dernière étant le résultat de l'action de la matière aimantée sur elle-même. Lorsque les dimensions de l'objet diminuent, il existe un volume critique au-dessous duquel l'énergie requise pour ajouter une paroi devient plus importante que l'énergie de champ démagnétisant. Dans ce cas, l'état d'aimantation le plus stable est l'état monodomaine (Figure 1-8).

Le diamètre critique d'une NP sphérique, D_C , au-dessous duquel celle-ci reste monodomaine, est atteint lorsque les deux énergies qui entrent en compétition deviennent égales. Ce diamètre vaut alors:

$$D_C = \frac{18\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_S^2} \quad (5)$$

où A est la constante d'échange, paramètre représentatif des interactions d'échange, responsables du ferromagnétisme (J/m); K_{eff} est la constante d'anisotropie uniaxiale (kJ/m³), μ_0 la perméabilité du vide ($4\pi \cdot 10^{-7}$ N/A²) et M_S l'aimantation à saturation (Am²/kg).

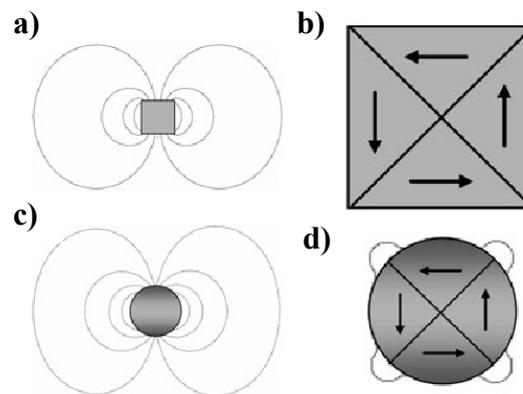


Figure 1-8 : a) et c) Représentation de la perte de flux magnétique dans des particules monodomaines induisant un champ démagnétisant. b) Particule carrée multidomaine pour laquelle il n'y a pas de perte de flux magnétique. d) Particule sphérique multidomaine, pour laquelle la perte de flux magnétique est réduite en comparaison avec la particule monodomaine. (Huber 2005)

Le diamètre critique dépend ainsi du type de matériau et de l'anisotropie effective de la particule. Il est de l'ordre de 15 à 20 nm pour les matériaux ferromagnétiques. Une particule monodomaine porte un moment magnétique permanent, appelé macrospin, qui est la somme des moments magnétiques des atomes qui la constituent. Si l'on considère que tous les moments des atomes de la particule ($\mu_{at.}$) sont équivalents, il en résulte le macrospin $\mu = n \cdot \mu_{at.}$

où n est le nombre d'atomes dans la particule. Le mécanisme de renversement du macrospin a été décrit initialement par Stoner et Wolhfarth et consiste en un processus de rotation cohérente des spins atomiques d'une particule qui forment le macrospin de la particule.

2.4. Superparamagnétisme

Pour définir le superparamagnétisme, il est nécessaire de considérer les NP_s monodomaines sans interactions réciproques, bien isolées les unes des autres. A l'équilibre thermique, le macrospin d'une NP monodomaine est orienté le long d'un axe dit de facile aimantation et peut adopter deux positions d'équilibre : parallèle ou antiparallèle. (Figure 1-9) L'énergie d'anisotropie E_A permet de garder l'orientation du moment magnétique et est généralement bien décrite au premier ordre sous la forme :

$$E_A = K_{eff} \cdot V \sin^2 \theta \quad (6)$$

où : K_{eff} est la constante d'anisotropie effective uniaxiale par unité de volume (J/m^3), V , le volume de la nanoparticule (m^3) et θ l'angle (degré) que fait le moment magnétique avec l'axe de facile aimantation.

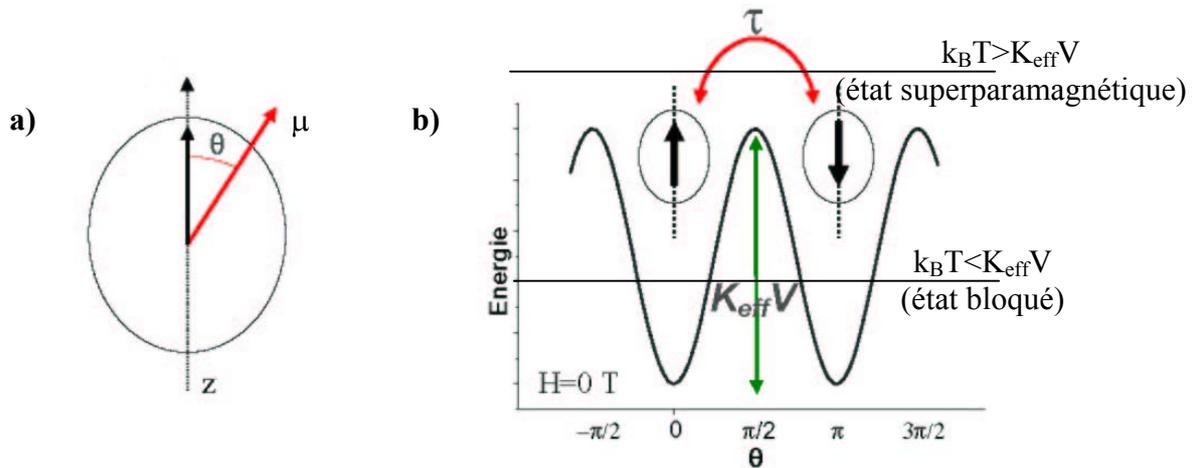


Figure 1-9 : a) Schéma d'une particule d'anisotropie uniaxiale de moment μ ; b) Représentation du profil de son énergie d'anisotropie magnétique.

Le passage du macrospin d'une position d'équilibre à l'autre, nécessite une énergie d'activation équivalente à l'énergie d'anisotropie maximale : $E_A = K_{eff} V$. Compte tenu de la taille d'une NP monodomaine, la barrière d'énergie est très faible (de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique $k_B T$, où k_B représente la constante de Boltzmann et T la température).

Ainsi, à une température donnée pour laquelle $k_B T > K_{eff} V$ et *l'en absence de champ magnétique*, le macrospin porté par une NP relaxe entre les deux positions d'équilibre.

Ce phénomène physique définit le *superparamagnétisme* (paramagnétisme d'un macrospin). Plus précisément, Louis Néel et J. Brown ont montré que le temps caractéristique pour franchir la barrière d'activation E_A est décrit par une loi d'Arrhénius (Equation (7)).

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_A}{k_B T} \quad (7)$$

avec : τ - temps de relaxation (s) ; τ_0 – temps intrinsèque de retournement de l'aimantation (de l'ordre 10^{-9} à 10^{-13} s) ; k_B – constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) ; T - la température (K).

Lors d'une mesure physique, un temps d'acquisition caractéristique, τ_m , est associé à la technique de mesure. Une NP apparaît dans l'état superparamagnétique au-delà de la température qui permet au macrospin de relaxer dans un temps plus court que le temps de mesure. Au-dessous de cette température, la NP se trouve dans l'état bloqué avec le moment rigidement orienté selon l'axe de facile aimantation. La température de transition entre l'état superparamagnétique et l'état bloqué, appelée température de blocage T_B , est la température pour laquelle le temps de relaxation d'une NP est égal au temps de mesure. Cette température dépend de la technique expérimentale utilisée selon l'expression (8) et est caractéristique de la taille et de l'anisotropie des NP_S .

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{k_B \ln \frac{\tau_m}{\tau_0}} \quad (8)$$

Une estimation rapide et simple de la température de blocage est possible en effectuant des mesures de magnétométrie *DC*, dans un champ magnétique constant très faible et à température variable, selon une procédure « zero field cooled/field cooled » (ZFC/FC). Une distribution de la taille des NP_S présentes dans un échantillon se traduira par une distribution de températures de blocage. Des détails concernant la procédure de mesure seront présentés dans l'Annexe III.

Nous allons maintenant décrire le comportement du macrospin d'une NP lorsque le champ magnétique varie et en gardant la température constante. Deux cas possibles peuvent être distingués :

a). $k_B T > K_{\text{eff}} V$, $T > T_B$

En l'absence de champ magnétique, un ensemble de N NP_S sans interactions, se trouvent *dans l'état superparamagnétique*, avec une aimantation nulle. Les macrospins de chaque NP conservent une amplitude fixe mais leur orientation fluctue très rapidement pendant le temps de mesure entre les deux orientations équiprobables. La probabilité de trouver leur aimantation μ (macrospin) dans la direction d'un champ appliqué H , est donnée par une statistique de Boltzman. L'aimantation M de l'ensemble des NP_S s'exprime alors sous la forme d'une fonction de Langevin (Equation (9))

$$M = N\mu \cdot \left[\coth \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad (9)$$

L'application d'un champ magnétique force l'orientation du macrospin de quelques NP_S dans la direction du champ. Les NP_S qui vont s'orienter sont celles dont les axes de facile aimantation font un angle faible avec la direction du champ appliqué. La proportion de macrospins orientés augmente alors avec le champ appliqué jusqu'à saturation (lorsque tous les macrospins sont orientés). Si le champ magnétique est annulé, tous les macrospins se réalignent suivant les axes de facile aimantation des NP_S et fluctuent rapidement entre les deux orientations possibles. En conséquence, l'aimantation globale moyenne des NP_S s'annule à nouveau et la courbe d'aimantation obtenue ne présente pas d'hystérésis (l'énergie thermique est plus grande que l'énergie d'anisotropie) (Figure 1-10a). L'équation (9) extrapolée en champ faible montre que la susceptibilité suit une loi de Curie ($M = \frac{C}{T} H$), où

C est la constante de Curie $\left(C = \frac{N\mu^2}{3k_B} \right)$.

b). $k_B T < K_{\text{eff}} V$, $T < T_B$

Pour une température inférieure à la température de blocage, les macrospins ne fluctuent plus entre les deux orientations équiprobables de l'axe de facile aimantation. Cependant, comme les axes de facile aimantation des NP_S sont orientés aléatoirement, l'aimantation globale est nulle pour un échantillon vierge (qui n'a pas été soumis à un champ magnétique). Il reste possible, par l'application d'un champ magnétique, de fournir suffisamment d'énergie au système pour vaincre la barrière d'anisotropie et d'aligner les

macrospins à fort champ (saturation). Si cette fois le champ est ramené à zéro, les macrospins n'ont plus suffisamment d'énergie pour repasser la barrière d'anisotropie et restent orientés selon la position d'équilibre faisant l'angle le plus faible avec la direction du champ : il est alors possible de mesurer une aimantation rémanente (Figure 1-10b).

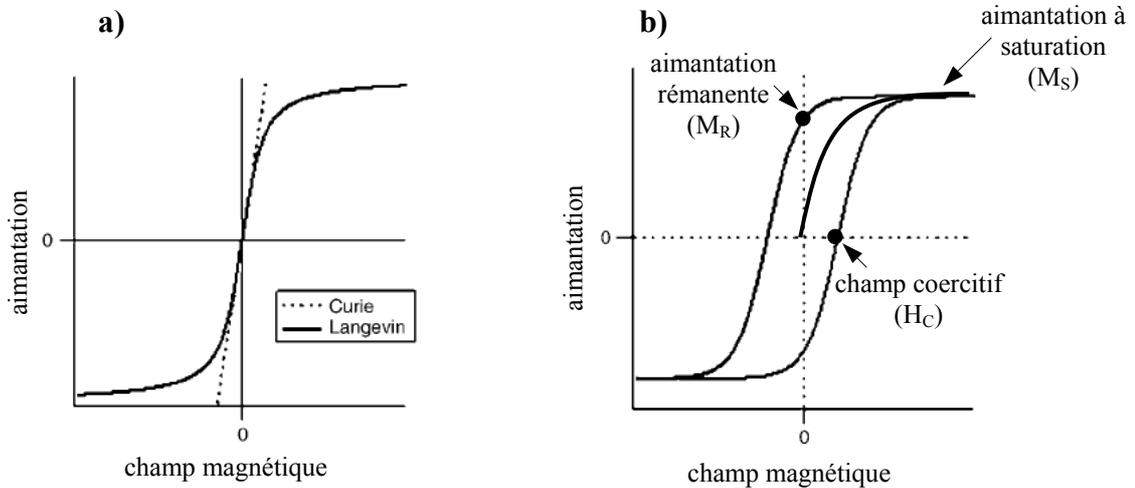


Figure 1-10 : Courbes d'aimantation idéales pour un ensemble de NP_S identiques, sans interaction : a). Ensemble de NP_S dans l'état superparamagnétique ; le comportement des NP_S suit la loi de Curie aux champs faibles, alors que l'équation de Langevin décrit leur comportement sur toute la gamme de champs appliqués ; b). Ensemble de NP_S dans l'état bloqué. (Huber 2005)

Pour renverser les macrospins des NP_S , il est nécessaire cette fois ci, d'appliquer un champ magnétique d'énergie au moins égale à l'énergie d'anisotropie maximale ($K_{\text{eff}}V$). L'anisotropie magnétique n'est plus négligeable et devient source de coercitivité. (Figure 1-10b).

Lorsque les NP_S se trouvent dans l'état bloqué, le moment magnétique moyen par atome μ_{at} peut être mesuré à partir de l'aimantation à saturation $M_S = N\mu = Nn\mu_{\text{at}}$. Nn , le nombre d'atomes mesurés est déterminé à partir de la teneur en métal dans l'échantillon et de la masse d'échantillon mesuré.

3. NP_S bimétalliques

Après avoir présenté le comportement de NP_S monométalliques magnétiques, nous allons maintenant introduire un autre paramètre qui permet la modulation de leurs propriétés : la présence d'un deuxième métal dans leur composition. Ces nouvelles NP_S peuvent présenter

des structures alliées ou de type cœur-coquille, suivant les métaux considérés et la méthode de synthèse.

3.1. Choix du second métal. Applications visées

Généralement, l'association d'un deuxième métal est réalisée soit :

(i) dans le but d'optimiser une propriété magnétique en fonction de l'application souhaitée. Par exemple, l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline est nécessaire pour le stockage d'information magnétique à haute densité.

(ii) pour obtenir une NP multifonctionnelle en associant aux propriétés magnétiques des propriétés optiques, catalytiques, etc.

(iii) pour stabiliser une propriété physique ; généralement une protection contre la corrosion est envisagée.

Les différents objectifs auxquels les NP_S sont destinées imposent le choix d'un second métal, de même que le contrôle de la composition et de l'ordre chimique (alliage ou cœur-coquille).

Par la suite, sans toutefois être exhaustifs, nous exposerons à travers quelques exemples les applications visées et les performances magnétiques en relation avec les caractéristiques physico-chimiques des NP_S bimétalliques.

3.1.1. NP_S bimétalliques magnétiques à propriétés magnétiques optimisées

Aujourd'hui de nombreux efforts de recherche concernent le développement de nouveaux systèmes pour des applications comme *l'enregistrement magnétique à très haute densité*. Les supports de stockage appropriés doivent consister en l'assemblage de NP_S dont chacune porterait un bit d'information (l'orientation du dipôle magnétique contiendra l'information). Une des conditions principales pour qu'une telle application soit possible, est la stabilité thermique du dipôle magnétique (le macrospin d'une NP monodomaine doit être bloqué à la température d'utilisation du système). L'utilisation de NP_S monométalliques magnétiques (Fe, Co, Ni) est impossible à cause de leur faible température de blocage aux petites tailles, qui résulte de leur faible anisotropie magnétocristalline. De nombreux travaux entrepris aujourd'hui tentent d'augmenter la composante de l'anisotropie magnétocristalline en modifiant la composition des NP_S. Comme le montre la Figure 1-11, le choix du matériau

constituant les NP_S est donné par ses propriétés à l'état massif, notamment par la valeur de la constante d'anisotropie.

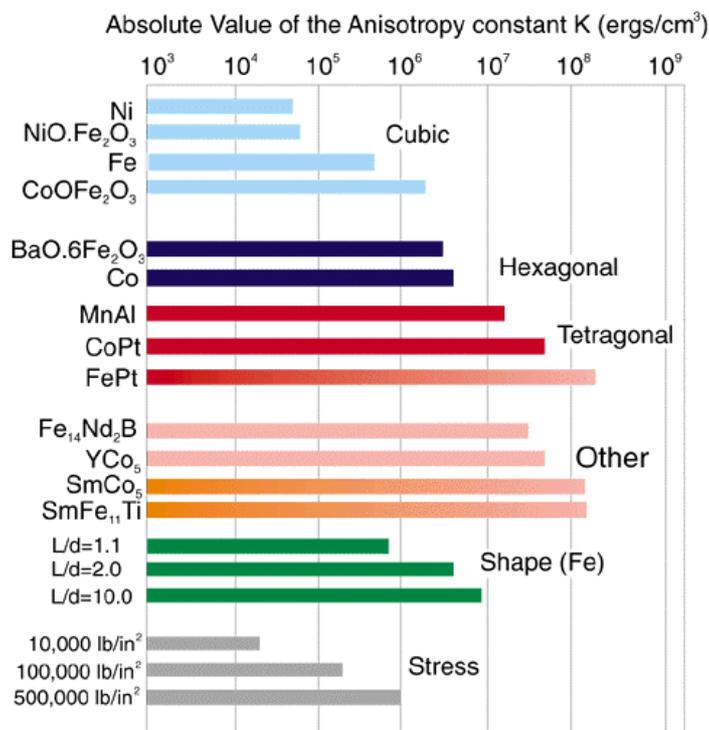


Figure 1-11 : Constante d'anisotropie magnétique pour une variété de matériaux, parmi ceux possédant la plus forte anisotropie magnétique

<http://www-als.lbl.gov/als/workshops/scidirecthtml/4Magnetic/magnetic.html>

Un des défis dans ce domaine est l'utilisation de NP_S formées d'alliages d'un métal *3d* avec un métal de la catégorie des terres rares *4f*, qui sont à la fois magnétiques et qui présentent un très fort couplage spin-orbite. Cependant, ce couplage est une grandeur locale susceptible de varier fortement d'un site atomique à l'autre et dépendra donc de la composition et de la structure des NP_S. Ainsi, les effets de volume et de surface ou bien d'interface dans le cas d'une ségrégation, peuvent intervenir fortement.

L'exemple classique combinant un métal *3d* avec un *4f*, est représenté par les NP_S d'alliage de CoSm (cobalt-samarium). Basmann et al. (2005) ont obtenu des NP_S de CoSm d'environ 3 nm par évaporation laser d'une source cible. La faible cristallinité de ces NP_S, obtenues sans autre traitement secondaire, leur confère des propriétés magnétiques très moyennes. Un recuit à 840K de ces NP_S incorporées dans du Nb (niobium), choisi pour son immiscibilité avec le Sm, semble améliorer leur cristallinité. En conséquence, la T_B augmente considérablement, au-dessus de 300K, indiquant l'apparition d'une forte anisotropie

magnétocristalline. Malheureusement leur étude est aujourd'hui limitée par les difficultés de synthèse et par la faible stabilité de ces systèmes face à l'oxydation.

La combinaison d'un métal $3d$ (Fe, Co, Ni) avec un métal $4d$ ou $5d$ (Rh, Pd, Pt) qui possède des interactions spin-orbite beaucoup plus élevées que celles des métaux $3d$ est une alternative prometteuse pour augmenter l'anisotropie magnétocristalline des NP_S . De plus, les métaux $4d$ et $5d$ présentent une forte susceptibilité magnétique et le fait de les allier avec un métal $3d$ induit leur polarisation et ainsi un renforcement de l'aimantation globale de l'alliage. Pour des NP_S de $Co_{50}Rh_{50}$ d'une taille d'environ 2 nm, il a été mesuré une exaltation de l'aimantation jusqu'au doublement du moment magnétique par atome en comparaison avec les valeurs du massif du même alliage (Zitoun et al. 2002). Ce résultat a été interprété comme l'effet du rôle coopératif de l'alliage associant un métal $3d$ ferromagnétique à un métal $4d$ de forte susceptibilité magnétique, et de l'effet de la réduction de la taille. Afin de comprendre l'origine microscopique de cette augmentation, Munoz-Navia et al. (2007) ont réalisé récemment des simulations de la structure électronique de ces systèmes et des calculs de moment orbital et de spin pour divers arrangements des deux métaux dans le cluster considéré : un modèle de type alliage, ainsi que deux modèles de type cœur-coquille avec soit le Rh, soit le Co au cœur. Seul un arrangement de type cœur-coquille, avec les atomes de Rh au cœur, ceux de Co en surface et une interface mixte, a permis de rendre compte du fort moment magnétique mesuré.

Dans le contexte du stockage de l'information magnétique haute densité, les NP_S d'alliage de FePt sont un des systèmes les plus étudiés aujourd'hui mais elles doivent présenter une structure ordonnée ($L1_0$, tétragonale) afin de montrer l'anisotropie magnétocristalline la plus élevée, caractéristique de cette phase ($K_{eff} \approx 10^7 \text{ J/m}^3$) (Sun 2006). Les méthodes de préparation courantes conduisent généralement à une phase *cfc* désordonnée de faible anisotropie magnétocristalline. Pour accéder à la phase ordonnée une étape de recuit est nécessaire (Sun et al. 2000). Antoniak et al. (2006) ont étudié par XMCD les propriétés de NP_S de FePt d'une taille d'environ 6 nm, avant et après traitement thermique. Les valeurs des moments magnétiques de spin et orbital obtenues spécifiquement pour les deux éléments sont listées dans le Tableau 1-4 en comparaison avec les valeurs du massif de structure ordonnée. Pour les NP_S initiales n'ayant pas subi un traitement thermique, le moment magnétique orbital du Pt μ_L^{Pt} augmente de plus de 100% par rapport à celui de l'alliage massif de structure $L1_0$. En revanche, le moment magnétique orbital du Fe est plus faible que celui du massif. Après

traitement thermique de ces NP_S, le moment magnétique orbital du Pt diminue de 30% alors que celui du Fe augmente de 330% par rapport à celui mesuré avant recuit.

		Fe		Pt	
		μ_s	μ_L	μ_s	μ_L
1.	NP _S (cfc)	2,48(25)	0,056(10)	0,41(2)	0,054(6)
2.	NP _S après recuit	2,59(26)	0,240(18)	0,41(3)	0,042(6)
3.	FePt massif (L1 ₀)	2,50	0,064	0,41	0,020

Tableau 1-4 : Moments de spin et orbital calculés à partir de spectres XMCD pour les atomes de Fe et de Pt : (1) NP_S de FePt de 6,3 nm de structure cfc n'ayant pas subi de traitement thermique ; (2) mêmes NP_S après recuit ; (3) FePt massif de structure ordonnée L1₀ (Antoniak et al. 2006)

Les auteurs attribuent l'augmentation du moment orbital du Pt dans les NP_S initiales à une ségrégation de quelques atomes de Pt polarisés par le Fe ; cet effet étant plus prononcé si la ségrégation se fait en surface. L'augmentation du moment magnétique du Fe dans les NP_S recuites a, quant à elle, été associée à une transformation structurale vers la phase L1₀. Une augmentation du champ coercitif d'un facteur six a été également observée après traitement thermique, traduisant la baisse de symétrie du système.

Les NP_S de FePt sont également d'un grand intérêt pour construire des **matériaux nanostructurés de type aimant** permanent, qui présenteraient une aimantation rémanente et un champ coercitif très élevés. Ces matériaux résultent de l'association de phases magnétiquement dures et douces qui interagissent par couplage d'échange magnétique (Figure 1-12), comme par exemple Fe₃Pt(doux)/FePt(dur), conduisant à un cycle très "carré".

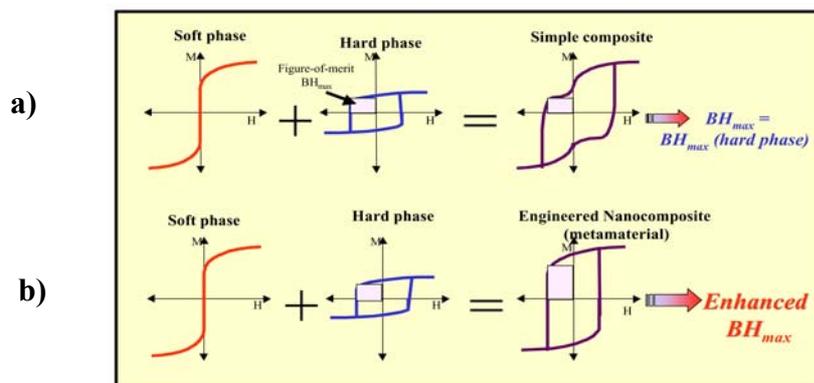


Figure 1-12 : Cycle d'hystérésis pour un système a) sans et b) avec couplage d'échange magnétique. (Communication orale de S.Sun, The 2nd international workshop on synthesis and orbital magnetism of core/shell nanoparticles. LCC-CNRS, Toulouse, France)

Ainsi, un mélange de NP_S de Fe₃O₄ et de FePt de structure *cfc*, déposé sur un substrat, a été recuit à 650°C sous un flux de gaz réducteur (Zeng et al. 2002). Dans ces conditions, l'oxyde de fer est réduit en fer et les NP_S de FePt initialement de structure *cfc*, transitent vers la phase dure de structure tétragonale. La température élevée de recuit et le flux de gaz permettent d'enlever les ligands qui entourent initialement les NP_S. Cela induit leur coalescence et l'interdiffusion atomique conduisant à un enrichissement en Pt des NP_S. Finalement, un matériau composite nanostructuré de type Fe₃Pt-FePt a été obtenu. Il est caractérisé par un couplage d'échange entre la phase dure FePt et la phase douce de plus forte aimantation Fe₃Pt.

En combinant deux métaux de transition 3d, comme par exemple FeCo ou FeNi, une nouvelle classe de NP_S bimétalliques est attendue. Elle présenterait un fort moment magnétique mais cette fois une anisotropie faible, qui permettrait le retournement de la direction de l'aimantation à des champs très faibles. Aujourd'hui une des applications envisagées pour ces nanomatériaux est la *conception d'inducteurs* utilisés en microélectronique pour la téléphonie mobile par exemple. Ils sont également susceptibles d'entrer dans la composition de têtes *d'écriture-lecture* de dispositifs de stockage d'informations magnétiques (les disques durs), etc. Ces types d'alliages ont attiré l'attention de notre équipe. Celine Desvaux a mis au point pendant sa thèse un nanomatériau constitué de NP_S de FeCo d'une taille d'environ 15 nm (2006). En l'absence d'effets de taille, vu leurs grandes dimensions, ces NP_S doivent présenter un rapport atomique précis et une structure cristalline de type *cc*, obtenue après recuit, afin de présenter les propriétés visées : faible champ coercitif et fort moment magnétique comme dans le massif. Pour le système FeNi, des NP_S d'une taille d'environ 2,8 nm ont été obtenues (Margeat et al. 2007). A cette taille, ces NP_S présentent sans aucun post-traitement un moment magnétique identique à celui du massif de même composition, mais une forte anisotropie, de l'ordre de 300 fois supérieure à celle du massif. Les études structurales et par spectroscopie Mössbauer ont mis en évidence une tendance à la ségrégation avec un cœur plutôt riche en Ni et une surface enrichie en Fe. Cet ordre chimique associé à la forte contribution de la surface est vraisemblablement à l'origine de l'exaltation de l'anisotropie.

En conclusion, nous venons de voir que la difficulté à réduire ou augmenter l'anisotropie d'une NP_S aux petites tailles vient de la difficulté à contrôler la structure et l'ordre chimique. Une grande importance, doit donc être accordée à méthode de synthèse qui conduirait à des NP_S aux propriétés contrôlées.

3.1.2. NP_s bimétalliques bifonctionnelles

Dans les cas présentés jusqu'à maintenant, les applications visées relèvent du domaine de la micro/nanoélectronique, le deuxième métal ayant comme rôle l'ajustement des propriétés magnétiques de la NP_s. Aujourd'hui, beaucoup d'autres applications, comme la catalyse, le biomédical etc., envisagent l'utilisation de NP_s bimétalliques magnétiques. Ainsi, le caractère magnétique est envisagé pour améliorer le processus d'utilisation du matériau, en permettant sa séparation facile du milieu réactionnel ou bien sa localisation à un endroit désiré, à l'aide d'un champ magnétique extérieur (Lu et al. 2007).

Dans le domaine de la catalyse, les NP_s bimétalliques de type cœur-coquille, la coquille étant formée d'un métal catalytiquement actif et le cœur d'un métal magnétique, sont actuellement très recherchées. Ainsi, le cœur magnétique confère au catalyseur une fonction supplémentaire qui facilite sa récupération par rapport aux techniques classiques, comme la filtration ou la centrifugation. De tels catalyseurs sont également moins onéreux puisque la quantité de métal actif est limitée à la surface sans en diminuer l'efficacité : seuls les atomes de surface sont responsables de l'activité catalytique. Par exemple, des NP_s de Co@Pt (cœur de Co, coquille de Pt) (Lee et al. 2005) ou de Ni@Pd (Son et al. 2004) ont été synthétisées et testées dans des réactions catalytiques d'hydrogénation, couplage carbone-carbone, etc.

D'autres types de systèmes visent à associer les propriétés optiques aux propriétés magnétiques dans la même NP. Dans ce but, un métal possédant une résonance plasmon dans le visible, comme l'Au, l'Ag ou le Cu, est associé au métal magnétique. Pour une taille et un métal donné, les caractéristiques de la résonance de plasmon (position, largeur spectrale) sont modulées par la présence du métal magnétique, la composition de la NP bimétallique, et la distribution des espèces métalliques (alliage ou cœur-coquille) (Gaudry et al. 2003 ; Chiang et al. 2007). L'or étant reconnu comme bio-compatible, notons l'importance des systèmes de NP_s formées d'un cœur magnétique enrobé d'une coquille d'or pour des applications en biologie. Par sa grande affinité pour les thiols, la coquille d'or permet également la fonctionnalisation de ces NP_s avec des protéines ou d'autres bio-molécules. Ainsi, de tels systèmes présentent simultanément les caractéristiques d'un bio-marqueur et d'un médiateur de séparation magnétique (Bao et al. 2005)

3.1.3. Protection de NP_s magnétiques

Les métaux de transition magnétiques *3d*, présentent l'inconvénient d'être très sensibles à toutes sortes d'agents oxydants (air, eau etc.), car leur réactivité est exacerbée à l'état de NP. Ainsi, il est primordial aujourd'hui de développer des stratégies efficaces pour améliorer la stabilité chimique de telles NP_s.

L'enrobage de NP_s avec des métaux nobles, comme l'Au, le Pt, offre la possibilité de protéger ces NP_s contre l'oxydation ou la corrosion par des acides ou des bases (Lu et al. 2007). Idéalement, ces enrobages correspondraient à des structures de type cœur-coquille avec un cœur magnétique et une coquille de métal noble impénétrable de sorte que l'oxygène ne puisse atteindre le métal magnétique. Il est compréhensible ici que l'enrobage ait plusieurs buts simultanés. Par exemple pour un enrobage avec de l'Au, la protection est visée de même que la fonctionnalisation comme mentionné auparavant. D'autres couches protectrices, de carbone ou de silice par exemple, sont également envisagées. Elles seront détaillées dans le Chapitre IV.

Nous venons donc de voir que les performances d'une NP bimétallique spécifique sont fortement modifiées par l'effet d'alliage ou de ségrégation. Autrement dit, leurs propriétés physiques et leur réactivité peuvent être accordées non seulement par leur taille mais aussi en fonction de leur composition (rapport des deux métaux) et de la distribution des espèces chimiques (homogène ou non à l'intérieur d'une NP). Ainsi, comprendre la structure et l'ordre chimique des NP_s bimétalliques représente le point de départ pour comprendre et ajuster les facteurs gouvernant leurs propriétés.

Une méthode très adaptée pour estimer la distribution des espèces chimiques dans les NP_s bimétalliques est l'absorption de rayons-X. Elle présente l'avantage d'être spécifique à l'élément, ce qui nous permet d'obtenir des informations concernant l'environnement chimique de chaque élément séparément. Des détails sur la technique sont donnés dans l'Annexe IV.

3.2. Phénomènes de ségrégation

La connaissance du diagramme de phase du système massif est un premier outil pour prévoir le comportement des deux métaux à l'état nanométrique. Celui-ci nous informe sur leur tendance à former ou non des solutions solides. Les phénomènes de ségrégation, peu présents à l'état massif (Heinz et al. 1999), sont fortement amplifiés à l'échelle nanométrique à cause de l'augmentation importante du rapport surface/volume. Ils tendent à minimiser l'énergie du système à l'équilibre thermodynamique et peuvent être prévus de manière qualitative en utilisant des considérations simples concernant la tension de surface, l'enthalpie de mélange et le rayon atomique des éléments (Rodriguez 1996). C'est en général l'élément présentant la plus faible tension superficielle que l'on trouve en surface de la NP. Ce phénomène peut être amplifié lorsque cet élément possède le rayon atomique le plus gros (Lahmani et al. 2006) ou au contraire atténué lorsque l'on se place à des températures élevées (Guczi 2005). De plus, les effets de ségrégation sont plus importants sur les faces moins denses ayant un nombre de coordination plus faible, sur les arêtes et les sommets, ce qui peut avoir comme conséquence, une sur-concentration non uniforme des atomes ségrégeant autour du cœur de la particule (Langlois et al. 2007).

En fonction des conditions de synthèse, les NP_s obtenues ne sont pas forcément à l'état thermodynamiquement stable. Cela signifie que la distribution atomique et la structure peuvent être très différentes de celles prévisibles par les considérations simples énoncées auparavant. En effet, la synthèse chimique rajoute une dimension au système : la cinétique de croissance. C'est le cas des systèmes que nous étudierons dans cette thèse.

3.2.1. Systèmes sous contrôle thermodynamique

Nous allons présenter les tendances à la ségrégation pour quelques systèmes de NP_s qui se rapprochent du système thermodynamiquement stable.

L'argent et le cuivre massif cristallisent tous les deux dans le système *fcc*. Ils possèdent des rayons atomiques très différents, respectivement de 1,44 Å et 1,28 Å. Les deux métaux présentent un très grand gap de miscibilité, au maximum 13,5% de Cu (ou 4,9% d'Ag) sont solubles dans l'Ag (ou le Cu), et les énergies de surface sont également très différentes ($E_{surf}^{Cu}=113,9meV/A^2$ et $E_{surf}^{Ag}=78,0meV/A^2$). En conséquence, une grande tendance à la ségrégation est attendue dans les NP_s, avec les atomes d'argent en surface.

L'évaporation thermique séquentielle sous ultra-vide, directement sur une grille de microscopie préchauffée à 400°C, a conduit à la formation de NP_S dont la distribution de taille est assez large (Cazayous et al. 2006 ; Langlois et al. 2007). Sur le cliché de microscopie électronique obtenu par filtrage en énergie des électrons (Figure 1-13a), il apparaît que les NP_S cœur-coquille sont les plus petites de la distribution de taille, les plus grosses montrant une ségrégation non uniforme. Une deuxième expérience a alors été réalisée dans le but de décaler la distribution des particules vers des tailles plus petites. L'expérience a montré dans ce cas, que la proportion de NP_S cœur-coquille augmente (Figure 1-13b). La microscopie à haute résolution a permis à ces auteurs de relier cette tendance à la structure des NP_S. L'arrangement cœur-coquille a été corrélé avec des cœurs de cuivre de tailles inférieures à 10 nm, correspondant au cuivre sous forme d'icosaèdres et de décaèdres.

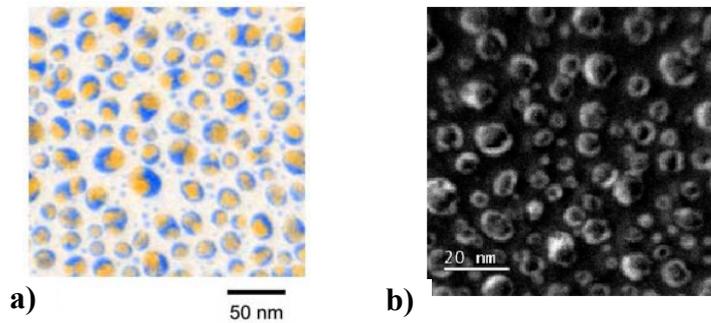


Figure 1-13 : a). Cartographie chimique des NP_S de CuAg : cuivre en jaune et argent en bleu ;
b). image en champ clair au seuil de l'argent.

Ces deux structures présentent des faces cristallines exposées identiques (faces (111)). Dans ce cas, la vitesse de croissance en épitaxie de la coquille d'argent est la même sur toutes les faces, ce qui conduit à des particules avec une épaisseur de coquille homogène. Les calculs théoriques effectués sur ce système (Rossi et al. 2004) se sont montrés en accord avec l'expérience : les structures les plus stables sont des structures pIh (poly-icosaédriques formées par la connexion de plusieurs icosaèdres composés de 13 atomes) de type cœur-coquille parfaits, dont tous les atomes d'argent sont en surface. Les auteurs expliquent ces résultats par une compatibilité entre les conditions d'existence de la structure pIh et les caractéristiques du système choisi (rayons atomiques très différents et faible miscibilité dans le massif). Dans la structure pIh, les liaisons internes sont en moyenne plus courtes que les liaisons de surface. Ceci est défavorable dans les métaux purs lorsque le nombre d'atomes devient considérable. La situation est très différente dans le cas des NP_S de CuAg : le fait d'avoir les atomes les plus petits à l'intérieur (notamment le Cu) pour maximiser les liaisons,

et les atomes les plus gros à l'extérieur pour compenser les contraintes (Ag), conduit naturellement à l'idée de structure p1h. De plus l'Ag a l'énergie de surface la plus faible.

L'évaporation sur un substrat de carbone d'une tige bimétallique de Ni₅₀Au₅₀, obtenue par la fusion des deux métaux, conduit à la formation de NP_S d'une taille d'environ 2nm (Rousset et al. 2000). Celles-ci ont la même composition chimique que le matériau de départ, mais présentent une distribution des deux métaux de type cœur-coquille avec tous les atomes d'or ségrégués en surface. Comme dans le cas précédant, la ségrégation totale des deux espèces métalliques est prévisible, étant donné que les deux métaux présentent une faible miscibilité dans le massif. La présence d'atomes d'or en surface est en accord avec leur faible énergie de surface et leur plus grande taille par rapport à celle des atomes de Ni. Un comportement similaire est attendu pour d'autres systèmes qui présentent les mêmes caractéristiques, comme par exemple : Ag-Co, Au-Co, Ag-Ni (Ferrando et al. 2005).

En revanche, le comportement du système Cu-Au est plus complexe. La différence de taille est comparable à celle des systèmes déjà discutés. L'or ayant une énergie de surface plus faible et un rayon atomique plus gros, devrait avoir tendance à occuper la surface des NP_S. Il a été montré qu'à température ambiante, des atomes de Cu évaporés au-dessus de clusters de 4 nm d'Au déposés sur un support, diffusent rapidement à l'intérieur en formant des solutions solides (alliage homogène) de CuAu (Pauwels et al. 2001). La diffusion s'arrête à ce stade et l'état de ségrégation cœur de cuivre, coquille d'Au, n'est pas observé. Ce comportement semble tout d'abord surprenant mais est en parfait accord avec la grande tendance de ces deux métaux à se mélanger en formant des solutions solides sur tout le diagramme de phase à l'état massif. Il faut noter cependant que le diagramme de phase de Cu-Au présente trois alliages ordonnés pour les compositions CuAu₃, CuAu et Cu₃Au. Dans le cas où les particules adopteraient une de ces compositions, des phénomènes de ségrégation plus complexes sont attendus résultant des effets combinés d'ordre et de réduction de taille (Tersoff 1990).

Dans le cas du système de Pd-Pt, la différence de taille entre les deux métaux est de seulement 1%. Les deux métaux présentent des interactions fortes et donc une difficulté à accommoder les contraintes existantes dans les structures non-cristallines. En conséquence, l'agencement le plus stable est un alliage de structure *cf*c comme pour le massif. Les calculs théoriques ont prévu une surface enrichie en atomes de Pd en accord avec ce qui a été observé expérimentalement pour des NP_S dont la taille varie entre 1-5nm (Renouprez et al. 2001 ; Rossi et al. 2005). Le fait que le métal le plus petit soit repoussé vers la surface est expliqué

dans ce cas par l'énergie de surface du Pd ($E_{surf}^{Pd}=131\text{meV}/\text{Å}^2$) qui est plus faible que celle du Pt ($E_{surf}^{Pt}=159\text{meV}/\text{Å}^2$).

Nous venons de voir que la stabilité thermodynamique des NP_S bimétalliques est déterminée par une série de facteurs comprenant la différence de taille entre les deux métaux, leur tendance à se mélanger dans le massif ou à former des alliages ordonnés, l'énergie de surface et les forces de liaison. D'autres facteurs comme la composition chimique, la structure et éventuellement la géométrie de la NP peuvent s'y ajouter.

3.2.2. Systèmes obtenus sous contrôle cinétique

Les investigations théoriques prévoient la structure, la distribution atomique et les effets de ségrégation pour des systèmes qui ont atteint l'équilibre thermodynamique, c'est à dire qui ont été élaborés dans des conditions qui permettent l'interdiffusion rapide des deux éléments. En opposition, beaucoup de méthodes expérimentales de préparation de NP_S, spécialement les méthodes en solution, sont sous contrôle cinétique. Ainsi, il peut être difficile d'accéder à une structure ou à un ordre chimique donné (même s'il est stable). En revanche, en jouant sur les cinétiques de réaction, il sera possible de contrôler la formation de structures métastables aux propriétés originales.

Par exemple, de nombreuses techniques de préparation ont été développées pour obtenir des NP_S d'alliage CoPt ou FePt, mais pour l'instant aucune n'a abouti à l'obtention directe de NP_S contenant la phase chimiquement ordonnée (L1₀, tétragonale) du massif, phase qui est la plus recherchée à cause de sa très forte anisotropie magnétique (Gutfleisch et al. 2005). Le plus souvent, c'est une phase *cfc* chimiquement désordonnée qui est observée, présentant différents degrés de ségrégation en surface. L'obtention de la phase L1₀ passe toujours par une étape supplémentaire de recuit qui certes, permet l'interdiffusion des espèces atomiques mais conduit souvent à la coalescence des NP_S (Sun 2006).

Nous avons vu précédemment qu'à l'équilibre thermodynamique des NP_S de CoAg, il est prévu une structure de type cœur-coquille avec les atomes d'argent (plus gros et d'énergie de surface plus faible) en surface (Ferrando et al. 2005). En accord avec les calculs théoriques, des NP_S de CoAg contenant un cœur de Co et une coquille d'Ag ont été obtenues par évaporation laser d'un barreau bimétallique (Gaudry et al. 2003). Au contraire, des NP_S contenant un cœur d'Ag et une coquille du Co ont été obtenues, en utilisant une

décomposition thermique en solution du complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en association avec une réaction de transmétallation avec AgClO_4 (Sobal et al. 2002). Nous pouvons voir ici un premier exemple où la méthode de synthèse conduit à une distribution des espèces atomiques inversée par rapport à celle prévue thermodynamiquement. Aucun changement structural ou chimique n'a pu être mis en évidence pendant les investigations effectuées sur ces NP_s , ce qui montre que cette répartition métastable subsiste très longtemps.

Ces quelques exemples choisis parmi tant d'autres (qui seront présentés plus en détail dans la partie concernant les méthodes de synthèses), montrent que le facteur cinétique est extrêmement important pour le contrôle de la distribution des espèces chimiques adoptée finalement par la NP.

3.2.3. Influence de l'environnement des NP_s

3.2.3.1. Pendant la synthèse

En fonction du procédé de synthèse, les NP_s sont le plus souvent entourées par des ligands ou bien dispersées dans une matrice. Ces différents environnements chimiques interagissent avec la surface des NP_s . Ils peuvent changer énergétiquement leur état de surface et les stabiliser, induire des ségrégations préférentielles, ou bien piéger des structures spécifiques.

Ainsi, la phase ordonnée $L1_0$ ne peut pas être obtenue pour des NP_s de FePt de 4 nm entourées d'une matrice d' Al_2O_3 malgré des recuits à 700°C (Takahashi et al. 2004), alors qu'elle est obtenue pour les mêmes tailles de NP_s entourées de ligands organiques (Sun et al. 2000) ou d'Ag (Sato et al. 2003).

Les ligands les plus utilisés pour stabiliser les NP_s (CoPt, FePt) sont des mélanges d'un acide et d'une amine organiques à longue chaîne. Dans le cas des NP_s de FePt, l'acide se lie plus fortement aux atomes de Fe qu'aux atomes de Pt (Stahl et al. 2002 ; Sun et al. 2003). Si cette interaction gouverne la thermodynamique du système, une ségrégation préférentielle des atomes de Fe est attendue. Cependant, le ligand acide peut également intervenir directement dans la cinétique de la réaction. En effet, il peut former des intermédiaires moléculaires, généralement des carboxylates de fer, présentant des cinétiques de décomposition particulièrement lentes (Park et al. 2005). Là encore, la ségrégation du fer en surface serait attendue et c'est d'ailleurs ce qui est observé (Delalande et al. 2007).

Dans le cas de NP_S de FeNi (Margeat et al. 2007), une structure polytétraédrique a été obtenue en utilisant un mélange de ligands acide-amine, alors que dans les mêmes conditions, en utilisant uniquement l'amine comme ligand, la structure obtenue est *cfc*. Dans les deux cas, une proportion non négligeable d'atomes de fer ségrège en surface. Les NP_S *cfc* sont un peu plus grosses, ce qui est en accord avec une mobilité plus grande de l'amine à leur surface, facilitant ainsi la croissance. La différence de structure est à relier ici à la différence de ligands en surface. Les ligands acides, plus forts, pourraient stabiliser une structure différente, favorisée par la petite taille des NP_S, alors que les ligands amine, plus labiles, permettraient une relaxation structurale pour favoriser la croissance de la phase *cfc*. Etant donné que dans le cas de l'alliage FeNi, les calculs théoriques sur des petits clusters montrent un enrichissement de la surface en Ni, cet exemple montre une fois de plus l'importance des conditions de synthèse (de l'environnement chimique), pour expliquer l'agencement final des NP_S.

3.2.3.2. Post synthèse

L'importance de l'environnement des NP_S a été démontrée une fois de plus dans l'étude de l'adsorption de différents gaz à leur surface.

Par exemple, l'adsorption-désorption de CO sur des NP_S de Pd₃₇Cu₆₃ (Bradley et al. 1995) dispersées dans un polymère (Bradley et al. 1993) montre la mobilité des atomes même après la synthèse des NP_S. L'enrichissement de la surface avec des atomes de Pd a été observé par spectroscopie Infra Rouge après une exposition de ces NP_S au CO pendant quelques jours. Ce phénomène a été expliqué par la plus grande affinité du CO pour les atomes de Pd que pour ceux de Cu. Il est réversible puisque la reconstruction de la surface initiale (mélange d'atomes de Cu et Pd) a été obtenue par élimination du CO sous vide.

Les phénomènes d'adsorption à la surface des NP_S ont un grand impact sur les propriétés physiques. Les propriétés magnétiques qui nous intéressent particulièrement sont fortement altérées par l'adsorption en général de ligands π -accepteurs (comme le CO) ou bien par la formation d'oxydes. Dans d'autres cas, une ségrégation induite par l'exposition contrôlée des NP_S à l'oxygène peut être bénéfique pour obtenir des couches d'oxydes passivantes. Les alliages à base d'aluminium se sont montrés des candidats très prometteurs, à cause de la très grande réactivité de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène. Pour instant, l'oxydation contrôlée des NP_S d'alliage de CuAl de 16±5 nm (Cokoja et al. 2006) a conduit à des NP_S de type cœur-coquille Al₂O₃@Cu_{1-y}Al_y par une oxydation sélective de l'Al. L'idée a été étendue aux NP_S magnétiques et sera traitée dans le cadre de cette thèse au Chapitre IV.

4. Synthèse de NP_s bimétalliques magnétiques

Les exigences croissantes, à des buts applicatifs ou pour les études fondamentales, posent des défis significatifs dans la préparation des NP_s. Comme nous venons de le voir, les points les plus sensibles dans la synthèse des NP_s bimétalliques magnétiques sont le contrôle de la composition (le rapport de deux métaux) et de l'ordre chimique, c'est à dire le fait d'obtenir un alliage ordonné, une certaine phase, ou bien la distribution de type cœur-coquille souhaitée. A ces spécificités des NP_s bimétalliques, nous pouvons ajouter le contrôle de la taille, de la structure cristalline et dans certains cas de l'organisation, qui sont valables pour toutes sortes de NP_s.

Il existe deux approches différentes pour synthétiser des NP_s : une approche dite « top-down » (découpage du matériau massif) qui utilise en général des méthodes physiques de préparation, et l'approche « bottom-up » (associations d'atomes pour former la NP), qui utilise des méthodes de chimie colloïdale en solution. Les méthodes chimiques en solution sont bien adaptées pour synthétiser des NP_s de taille uniforme et contrôlée. De plus, les méthodes chimiques sont *plus riches* grâce à la grande variété de voies de synthèse qui peuvent être mises en oeuvre et de par le grand nombre de paramètres qui peuvent être modifiés pour un type de synthèse donné. Elles permettent ainsi l'accès à de grandes variétés d'objets nanométriques. L'utilisation des NP_s dans des domaines comme la catalyse ou la biotechnologie/biomédecine donne une fois de plus priorité aux méthodes chimiques de synthèse. Celles-ci permettent en effet la modulation de la surface des NP_s par des ligands, soigneusement choisis pour leur conférer une solubilité nécessaire dans des milieux aqueux ou organiques.

4.1. Synthèse de NP_s par voie chimique en solution. Aspects généraux

La synthèse de NP_s en solution implique deux étapes clé : la formation de germes d'une taille critique (Auer et al. 2001) (*la nucléation*) et la croissance de ces germes pour développer la NP (*la croissance*). La croissance des NP_s peut se faire par addition d'espèces monomères ou par collision et fusion de certains germes induits par le mouvement brownien (processus de coalescence) (Widegren et al. 2001). Les deux étapes (*nucléation* et *croissance*) vont déterminer l'état final des NP_s, c'est à dire leur forme, leur taille et leur distribution en taille. Beaucoup d'efforts ont été réalisés ces dernières années pour développer de nouvelles

procédures de synthèse de NP_S permettant de séparer efficacement l'étape de nucléation de l'étape de croissance. Cette condition est essentielle pour obtenir des NP_S monodisperses en milieu homogène (Watzky et al. 1997).

La solution la plus évidente pour séparer ces deux étapes est de recourir à la *nucléation hétérogène* (Yu et al. 2001 ; Ung et al. 2005). Des NP_S préformées sont introduites dans le milieu réactionnel et servent de germes pour la croissance à partir d'un précurseur présent dans la solution à concentration modérée, supprimant ainsi la *nucléation homogène*. Cette méthode a été utilisée pour la synthèse de NP_S monométalliques (Farrell et al. 2003 ; Wilcoxon et al. 2004) et également, pour la synthèse de NP_S bimétalliques de type cœur-coquille, la coquille provenant de l'étape de croissance (Yu et al. 2001).

Dans le cas de la *nucléation homogène* la séparation des étapes de nucléation et croissance est plus difficile à contrôler. Elle est réalisée par injection très rapide d'un complexe métallique à très haute température dans un milieu contenant le réducteur. La méthode utilisée dans notre équipe, implique la décomposition à chaud en présence de H₂ d'un complexe organométallique si possible oléfinique. Dans ces conditions la décomposition du complexe est quasi instantanée ce qui conduit à la formation spontanée de germes dans un temps très court, en relation avec une production très efficace d'atomes isolés en sursaturation dans le milieu. Le processus de nucléation étant très rapide, la concentration de monomère diminue brutalement induisant l'arrêt de l'étape de nucléation. Elle est suivie par une étape lente de croissance pendant laquelle il n'y a plus de nucléation significative (Park et al. 2007).

Watzky et Finke (2001) introduisent une autre stratégie, pour la synthèse de NP_S d'Ir sous H₂, qui combine cette fois une nucléation lente et continue avec une croissance autocatalytique rapide à la surface des germes. La distribution en taille se resserre autour de celle des NP_S les moins actives d'un point de vue catalytique.

Une stratégie plus récente vise à décomposer *in situ* deux complexes : un contribuant uniquement à la nucléation, et un deuxième utilisé comme une source d'atomes pour la croissance. Ainsi les complexes carbonyle (comme par exemple Fe(CO)₅) participent principalement à la nucléation alors que les complexes carboxylate, générés *in situ*, participent à la croissance. Cette séparation résulte de la différence de cinétique de décomposition des complexes carbonyle et carboxylate. Ces derniers sont plus stables (degré d'oxydation de métal correspondant plus haut) et relativement inertes, ils nécessitent en général des températures de décomposition plus élevées. (Hyeon 2003 ; Park et al. 2005). Le processus global est similaire à celui de la *nucléation hétérogène* décrit auparavant et peut bien entendu s'étendre à la formation de systèmes bimétalliques de type cœur-coquille.

Indépendamment de la stratégie utilisée pour obtenir des NP_S monodisperses, l'ajustement systématique des paramètres de réaction, comme la température, le temps de réaction, la concentration des réactifs et des agents stabilisants, c'est-à-dire grâce à l'ajustement du rapport de vitesses de nucléation et de croissance, permet dans une certaine mesure d'ajuster la taille moyenne des NP_S. Le processus de croissance peut être stoppé par la diminution rapide de la température (Hyeon 2003) ou juste ralenti en bloquant les sites de surface avec des ligands qui se lient fortement. La surface devient ainsi moins réactive vis-à-vis du processus de croissance

Dans le cas de NP_S bimétalliques, un paramètre supplémentaire doit être contrôlé : la distribution des deux espèces métalliques dans la NP. Les caractéristiques comme la composition et la structure (alliage ou cœur-coquille) vont dépendre fortement du type de précurseur et de la stratégie de synthèse choisies. Nous allons observer leur influence à l'aide de quelques exemples typiques et représentatifs de synthèses chimiques en solution dans le cas de NP_S bimétalliques magnétiques.

4.1.1. Décomposition *in situ* de deux précurseurs métalliques

Le système bimétallique le plus étudié est le système FePt. Des nombreux précurseurs de Fe tels que Fe(CO)₅ (Sun et al. 2000), FeCl₂ (Sun et al. 2003), Na₂Fe(CO)₄ (Howard et al. 2005), Fe(acac)₂ (Liu et al. 2004), le précurseur de Pt étant généralement Pt(acac)₂, des agents réducteurs variés comme les polyols (Liu et al. 2004), des superhydrures (LiBET₃H) (Sun et al. 2003) ont été rapportés dans la littérature. Delalande et al. (2007) ont récemment revisité ces différentes voies de synthèse de façon à identifier la structure et la nature ségrégée ou non des NP_S finales en fonction des conditions de synthèse. De façon générale, les auteurs rapportent que les NP_S obtenues présentent un cœur enrichi en Pt et une surface enrichie en Fe avec une structure *cf*. Les travaux de S. Sun et ses collaborateurs, pionniers du domaine, ont proposé dès 2004 (Chen et al. 2004) un mécanisme de formation qui repose sur des cinétiques de décomposition différentes des précurseurs de Pt (Pt(acac)₂) et de Fe (Fe(CO)₅). (Figure 1-14)

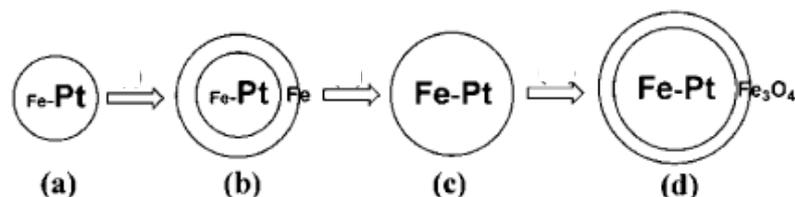


Figure 1-14 : Mécanisme proposé pour la formation de NP_S de FePt (Chen et al. 2004).

Selon ces auteurs, des germes riches en Pt sont formés dans l'étape de nucléation (a), conséquence de la réduction efficace du précurseur de Pt et de la décomposition partielle du complexe de Fe à la température de réaction (inférieure à 200°C). A des températures plus élevées, le complexe de fer participe à la croissance et le fer se dépose à la surface de ces germes riches en Pt (b). Porter la solution à reflux (300°C) induit la diffusion atomique et la formation de NP_S de FePt de structure *cfc* (c). Si à l'étape, (b) la réaction est arrêtée et que les NP_S sont exposées à l'air, une structure de type cœur-coquille FePt@Fe₃O₄ est obtenue avec un cœur de FePt riche en atomes de Pt et une coquille d'oxyde de fer. En présence d'un excès de complexe de Fe (d), la quantité supplémentaire de Fe va continuer à se déposer sur les NP_S de FePt à l'étape (c) conduisant ainsi, après exposition à l'air, à des NP_S FePt@Fe₃O₄ avec une composition équimolaire d'atomes de Fe et de Pt dans le cœur. Dans les conditions de synthèse de cette réaction, la composition des NP_S de FePt peut facilement être contrôlée grâce au rapport initial Fe(CO)₅/Pt(acac)₂.

Selon ce schéma, la cinétique de réduction du Pt et donc le choix de l'agent réducteur influence le nombre de germes et donc la taille finale des NP_S. Ainsi, en utilisant comme agent réducteur un diol Sun et al.(2000) obtiennent des NP_S plus petites que celles obtenues en utilisant le dibenzyléther (Chen et al. 2004) comme solvant et agent réducteur.

Les seuls cas répertoriés d'obtention directe de NP_S d'alliages de structure tétragonale ordonnée, mettent en œuvre des conditions de très haute température, en milieu polyol à 330°C (Jeyadevan et al. 2003) ou dans le tetracosane à 389°C (Howard et al. 2005), qui favorisent l'interdiffusion atomique. Plus récemment Ethirajan et al. (2007) ont aussi rapporté une technique de réduction par plasma hydrogène très performante. Dans ce cas, la réduction et l'interdiffusion atomiques se passent en phase solide hétérogène.

Le groupe de Weller (Shevchenko et al. 2003) a adapté la méthode de synthèse développée par S. Sun au système CoPt₃, en utilisant le procédé d'injection rapide à haute température pour obtenir une distribution en taille étroite. Concrètement, les NP_S ont été obtenues par la décomposition thermique de Co₂(CO)₈ simultanément à la réduction de Pt(acac)₂ en présence d'un alcane diol. Les agents stabilisants utilisés pour ces particules sont l'acide 1-adamantane carboxylique et l'hexadécylamine. L'influence des conditions expérimentales (température de réaction, concentration d'agents stabilisants, rapport entre Co et Pt, etc.) sur la nucléation et la croissance des NP_S a été étudiée. Les résultats montrent que le mécanisme de formation de ces NP_S est un processus cinétique et que le rapport des vitesses de nucléation et de croissance est responsable de la taille finale des NP_S, ajustable de 3 à 18nm. Fait surprenant, des particules de composition CoPt₃ sont obtenues quelques soient

les conditions de synthèse, et notamment quelque soit le rapport Co/Pt initial. Pourtant, il existe d'autres compositions stables pour ce type d'alliage.

Chiang et al. (2007) ont remplacé l'acétate de Pt par l'acétate d'Au pour obtenir des NP_S de FeAu suivant la méthode dite "de Sun". Concrètement, la réduction de l'acétate d'Au et la décomposition thermique de Fe(CO)₅ sont réalisées suivant des conditions "one pot". La réaction semble avoir le même type de comportement que la synthèse de NP_S de FePt, notamment une décomposition plus rapide du précurseur d'Au avec la formation probable de germes riches en Au. Cela est confirmé par la variation de la taille des NP_S avec leur composition. Le rapport Au/Fe dans la NP est ajusté par le rapport entre les précurseurs de départ. Ainsi une augmentation du rapport Au/Fe à concentration en Au et Fe constante, conduit à une diminution de la taille de la NP, puisqu'un plus grand nombre de germes se forment. Si au contraire, la quantité d'Au augmente (Au/Fe=1), celle du Fe restant fixe, la concentration totale du métal augmente favorisant la coalescence. En conséquence, la taille des NP_S croît à nouveau. Il est donc difficile de contrôler et d'ajuster en même temps la composition et la taille des NP_S.

Les complexes organométalliques carbonylés sont susceptibles, suivant les conditions expérimentales, de favoriser la formation de carbures ou simplement de laisser des ligands carbonyles adsorbés à la surface des NP_S. Dans un cas comme dans l'autre, les propriétés structurales et magnétiques peuvent être fortement perturbées. Pour cette raison, une méthode de synthèse reposant sur l'hydrogénation de complexes oléfiniques ou d'amidures a été développée dans le groupe de B. Chaudret, les sous-produits de réaction (alcane ou amine) étant neutres vis-à-vis des caractéristiques structurales et magnétiques des NP_S (Chaudret 2005). Cette méthode s'applique à l'obtention de systèmes bimétalliques par hydrogénation "one pot" des deux précurseurs choisis. Ainsi, les systèmes tels que CoM (M = Pt, Ru, Rh) (Ely et al. 2000 ; Zitoun et al. 2004) , FeM (M = Co, Ni) (Desvaux et al. 2005 ; Margeat et al. 2007) ont pu être obtenus. Des études croisées de leurs structures et propriétés magnétiques montrent que ces systèmes sont toujours ségrégués. Là encore, ces observations sont à relier à la différence de cinétique d'hydrogénation des précurseurs utilisés.

Dans le même ordre d'idée, le groupe de Hyeon (Son et al. 2004) a tiré profit de la différence de stabilité thermique de deux complexes métalliques et a synthétisé des NP_S de type cœur-coquille de Ni@Pd. Le mélange de Ni(acac)₂ et Pd(acac)₂ avec une solution de trioctylphosphine (TOP) conduit à la formation *in situ* des complexes de type Ni-TOP et Pd-TOP. La décomposition thermique de ces complexes a été étudiée et il s'est avéré que le

complexe Ni-TOP se décompose à des températures plus basses que celui de Pd. Dans une première étape réactionnelle à 205°C, seul le complexe de Ni se décompose. En augmentant la température à 235°C, le complexe de Pd se décompose à la surface des NP_S de Ni déjà formées et des NP_S de type cœur-coquille Ni@Pd sont alors obtenues.

De façon générale, les exemples que nous venons de discuter montrent que lorsque les cinétiques de formation des atomes dans le milieu sont suffisamment différentes, et que la température de réaction n'est pas trop élevée, un système ségrégué est obtenu.

Un cas particulier est celui des réactions de transmétallation qui peuvent avoir lieu *in situ*. Citons par exemple les travaux de Sobal et al.(2002). Ces auteurs ont réalisé la décomposition thermique d'un complexe carbonyle Co₂(CO)₈, en présence de AgClO₄ pour obtenir des NP_S de type cœur-coquille Ag@Co, dont le cœur est formé d'atomes d'Ag et la coquille d'atomes de Co. La formation des NP_S peut être illustrée par la réaction suivante :



La formation de germes d'Ag par réaction d'oxydo-réduction entre AgClO₄ et Co₂(CO)₈ se produit de façon quasi-instantanée lors du mélange des précurseurs. Seul l'excès de Co₂(CO)₈ réagit lors de l'activation thermique. Cela est illustré par la possibilité de faire varier l'épaisseur de la coquille de Co en modifiant la quantité initiale de complexe de Co. Le fait que les deux métaux soient parfaitement ségrégués dans le cœur (Ag) et la coquille (Co) sans formation d'aucun alliage, est en accord tant avec la cinétique de formation des NP_S qu'avec le caractère totalement non-miscible de ces deux métaux.

4.1.2. Décomposition séquentielle de deux précurseurs métalliques

4.1.2.1. NP_S de type métal noble@métal magnétique

Nous allons voir maintenant quelques exemples de synthèse de NP_S qui utilisent la stratégie de nucléation hétérogène pour obtenir des structures de type cœur-coquille avec le métal magnétique en surface.

En opposition à la méthode "one pot" présentée par Son et al. (2004) pour obtenir des NP_S de Ni@Pd (cœur de Ni et coquille de Pd), Teranishi et al. (1999) ont utilisé une synthèse en deux étapes pour obtenir la structure inverse Pd@Ni (cœur de Pd et coquille de Ni). Des NP_S de Pd, préformées sont mises en présence d'un précurseur de Ni, ici l'acétate de Ni. Dans

cette réaction, la réduction des ions Ni(II) par le propanol utilisé comme solvant, est catalysée par les NP_S de Pd présentes en solution. Les atomes de Ni se déposent à la surface des NP_S de Pd, formant ainsi des NP_S cœur-coquille Pd@Ni.

Des NP_S de Pt ont également été utilisées comme germes pour la croissance d'une coquille de Co par thermolyse du complexe de Co₂(CO)₈ (Sobal et al. 2003) ou d'une coquille de Fe, par thermolyse du complexe Fe(CO)₅ (Teng et al. 2003a). L'épaisseur de la coquille est dans chaque cas ajustable en fonction des quantités relatives de germes et de complexe carbonyle introduit. Pour limiter l'interdiffusion et favoriser la structure cœur-coquille, la température de thermolyse reste modérée. La structure cœur-coquille est stabilisée dans le cas du système Pt/Fe par l'oxydation du Fe : en effet, c'est une structure de type Pt@Fe₂O₃ qui est observée en fin de synthèse. Toutefois ces NP_S de Pt@Fe₂O₃ peuvent être facilement converties en NP_S de FePt de structure tétragonale (Teng et al. 2003b) par réduction sous dihydrogène à des températures élevées. Cela rend possible la synthèse de NP_S de FePt de structure ordonnée avec des tailles beaucoup plus importantes que celles obtenues par les méthodes de décomposition "one pot" décrites précédemment. La formation de NP_S de 17 nm de diamètre a été ainsi rapportée.

4.1.2.2. NP_S de type métal magnétique@métal noble

Comme nous l'avons déjà présenté, la synthèse de NP_S bimétalliques utilisant la stratégie de nucléation homogène conduit le plus souvent à des NP_S dont le métal magnétique est partiellement ségrégué à la surface. Ainsi, les méthodes de synthèse de NP_S comportant un métal noble à la surface ont été orientées principalement vers des stratégies de nucléation hétérogène, en essayant de construire la coquille protectrice à partir de NP_S magnétiques déjà formées. Un des métaux nobles les plus recherchés pour former la coquille est l'Au, pour sa résistance à l'oxydation, ses propriétés optiques et pour la possibilité de le fonctionnaliser. Pourtant, cette stratégie rencontre également un obstacle : les métaux magnétiques sont facilement oxydés par les précurseurs d'Au, Ag etc. Il est possible de tirer parti de cette réaction d'oxydo-réduction en adaptant la quantité de précurseur de métal noble ajouté de façon à ce que la NP magnétique initiale ne soit pas totalement corrodée mais qu'il reste un germe suffisant sur lequel les atomes de métal noble issus du processus redox puissent se déposer. La réaction a lieu seulement dans des conditions redox favorables (potentiel d'oxydo-réduction du couple M_I²⁺/M_I, inférieur à celui du couple M_{II}²⁺/M_{II} dans le cas de la

formation de NP_S M_I@M_{II}) mais a l'avantage de s'effectuer sélectivement à la surface des NP_S.

Ainsi le groupe de Cheon a réalisé l'enrobage de NP_S de Co avec différents métaux à l'aide d'une réaction de transmétallation (Park et al. 2001 ; Lee et al. 2005). Les NP_S de Co de 6,5 nm ont été synthétisées par décomposition thermique de Co₂(CO)₈ dans le toluène. Selon les auteurs, en portant à reflux un mélange de ces NP_S de cobalt préformées avec [(C₈H₁₇)₄N]⁺[AuCl₄]⁻, sans agent réducteur supplémentaire, la réaction conduit à une transmétallation et à la formation de NP_S de Co@Au conformément au schéma général ci-dessous (Figure 1-15).

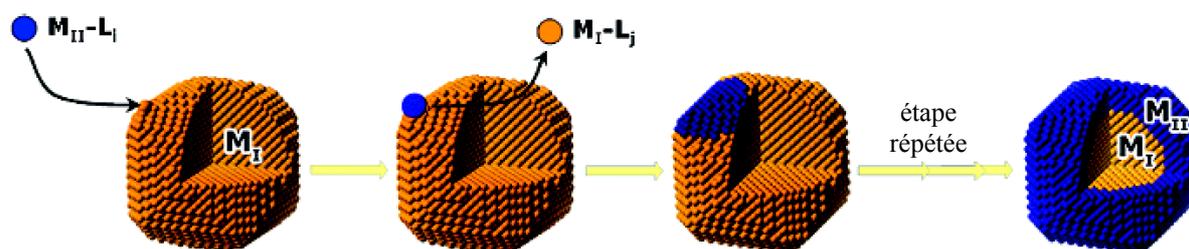


Figure 1-15 : Schéma de la formation de NP_S de type cœur-coquille par transmétallation

Par la même méthode, des NP_S de Co@Pd, Co@Pt, Co@Cu, ont également été obtenues en utilisant respectivement Pd(hfac)₂, Pt(hfac)₂, et Cu(hfac)₂ à la place du précurseur d'Au.

Une autre voie de synthèse consiste à travailler en présence d'un excès d'agent réducteur, suffisamment efficace pour maintenir les NP_S magnétiques initiales à l'état (0) et réduire le précurseur d'Au, ou d'Ag. Ainsi, des NP_S de fer enrobées d'une coquille d'Au ont été préparées par réduction en milieu micellaire (Carpenter et al. 1999 ; Cho et al. 2005). Dans une réaction typique, les NP_S de fer sont d'abord formées par la réduction des ions Fe²⁺ d'un sel de FeSO₄ par NaBH₄ dans une solution contenant des micelles inverses. Dans une deuxième étape, la coquille d'Au est obtenue par réduction de HAuCl₄ par NaBH₄ introduit en excès. Les NP_S finales présentent une taille moyenne de 18 nm, dont le cœur magnétique de Fe mesure environ 5 nm. Le moment magnétique de ces particules diminue dans le temps, montrant que la coquille d'Au ne protège pas le cœur de fer. Il a été proposé que la croissance de la coquille se faisait de manière non-uniforme (Ravel et al. 2002), (Figure 1-16) comme déjà expliqué pour le système Cu-Ag (Paragraphe 3.2.1) et observé par Pazos-Pérez et al.(2007).

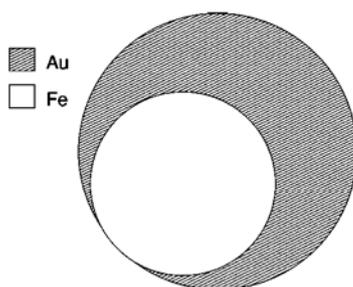


Figure 1-16 : Structure proposée de NP_S de Fe@Au, avec un cœur de Fe et une coquille non-uniforme d'Au (Ravel et al. 2002).

Une explication alternative serait que la coquille d'Au présente des fissures à cause d'une structure en grains, permettant la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur (Cho et al. 2005).

Zhang et ses collaborateurs (2006) ont préparé des NP_S de Fe@Au par une méthode qui combine la chimie en solution pour la synthèse du cœur de fer et l'irradiation laser pour la formation de la coquille d'Au. L'épaisseur de la coquille d'Au et la taille du cœur de Fe ont été estimées par HRTEM à une valeur approximative de respectivement 18 nm et 4 nm. Les auteurs ont déclaré que pendant le processus d'enrobage, qui a lieu dans une solution micellaire sous irradiation, les NP_S de Fe sont protégées de l'oxydation par les radicaux libres résultant de la photo-décomposition du solvant et du cosurfactant (e.g., le propanol ou le 1-butanol). Après 4 mois de stockage au laboratoire dans des conditions normales à l'air, ces NP_S présentent une aimantation à saturation comparable à celle du fer massif.

Bien qu'il y ait eu un fort développement des synthèses par voie chimique en solution de NP_S magnétiques bimétalliques, il semble encore difficile de former une coquille de métal noble, uniforme et sans défaut, capable de protéger parfaitement le cœur magnétique.

Conclusion

Après une courte description des caractéristiques structurales et magnétiques qui émergent à l'échelle du nanomètre, nous avons mis en évidence l'intérêt majeur d'associer deux métaux dans la composition d'une NP magnétique. La possibilité de moduler les propriétés physiques en fonction de la nature de ces métaux, de la composition (rapport des deux métaux) et de la structure (type alliage ou cœur-coquille) des NP_S, a motivé le

développement de nouvelles stratégies de synthèse qui contournent ou au contraire mettent en avant les problèmes de ségrégation, qui apparaissent aux petites tailles.

En tirant profit des propriétés magnétiques évoquées, résultant de l'association d'un métal *4d* (Rh) à un métal magnétique *3d*, nous nous sommes d'abord donnés comme objectif d'étudier l'influence de la ségrégation sur les propriétés de NP_S de FeRh, contenant soit une surface enrichie en atomes de Fe soit l'inverse. Le principal défi est de synthétiser ce type de NP_S, contenant soit le Fe, soit le Rh ségrégué en surface et ce, en l'absence totale de tout agent polluant (O₂, CO, etc.) susceptible d'influencer les propriétés magnétiques et/ou structurales de ces objets.

Bibliographie du Chapitre I

Antoniak, C.; Lindner, J.; Spasova, M.; Sudfeld, D.; Acet, M.; Farle, M.; Fauth, K.; Wiedwald, U.; Boyen, H. G.; Ziemann, P.; Wilhelm, F.; Rogalev, A.; Sun, S. "Enhanced Orbital Magnetism in Fe₅₀Pt₅₀ Nanoparticles." *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97(11), 117201-117204.

Auer, S.; Frenkel, D. "Prediction of Absolute Crystal-Nucleation Rate in Hard-Sphere Colloids." *Nature.* **2001**, 409, 1020-1023.

Baletto, F.; Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Montalenti, F.; Mottet, C. "Crossover Among Structural Motifs in Transition and Noble-Metal Clusters." *J. Chem. Phys.* **2002**, 116(9), 3856-3863.

Bansmann, J.; Baker, S. H.; Binns, C.; Blackman, J. A.; Bucher, J.-P.; Dorantes-Davila, J.; Dupuis, V.; Favre, L.; Kechrakos, D.; Kleibert, A.; Meiwes-Broer, K.-H.; Pastor, G. M.; Perez, A.; Toulemonde, O.; Trohidou, K. N.; Tuaille, J.; Xie, Y. "Magnetic and Structural Properties of Isolated and Assembled Clusters." *Surf. Sci. Rep.* **2005**, 56(6-7), 189-275.

Bao, Y.; Krishnan, K. M. "Preparation of Functionalized and Gold-Coated Cobalt Nanocrystals for Biomedical Applications." *J. Magn. Magn. Mater. Proceedings of the Fifth International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers.* **2005**, 293(1), 15-19.

Battle, X.; Labarta, A. "Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties." *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35, R15-R42.

Billas, I. M.; Chatelain, A.; Heer, W. A. d. "Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters." *Science.* **1994**, 265, 1682-1684.

Bødker, F.; Mørup, S.; Linderoth, S. "Surface Effects in Metallic Iron Nanoparticles." *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72(2), 282-285.

Bradley, J. S.; Hill, E. W.; Chaudret, B.; Duteil, A. "Surface Chemistry on Colloidal Metals. Reversible Adsorbate-Induced Surface Composition Changes in Colloidal Palladium-Copper Alloys." *Langmuir.* **1995**, 11(3), 693-695.

Bradley, J. S.; Hill, E. W.; Klein, C.; Chaudret, B.; Duteil, A. "Synthesis of Monodispersed Bimetallic Palladium-Copper Nanoscale Colloids." *Chem. Mater.* **1993**, 5(3), 254-256.

Bruno, P. "Tight-Binding Approach to the Orbital Magnetic Moment and Magnetocrystalline Anisotropy of Transition-Metal Monolayers." *Phys. Rev. B.* **1989**, 39(1), 865 - 868.

Carpenter, E. E.; Sangregono, C.; O'Connor, C. J. "Effects of Shell Thickness on Blocking Temperature of Nanocomposites of Metal Particles With Gold Shells." *LCEE Transactions on Magnetism.* **1999**, 35(5), 3496-3498.

Cazayous, M.; Langlois, C.; Oikawa, T.; Ricolleau, C.; Sacuto, A. "Cu-Ag Core-Shell Nanoparticles: A Direct Correlation Between Micro-Raman and Electron Microscopy." *Phys. Rev. B.* **2006**, 73(11), 113402-113405.

Chaudret, B. "Organometallic Approach to Nanoparticles Synthesis and Self-Organization." *C. R. Physique.* **2005**, 6(1), 117-131.

Chen, C. T.; Idzerda, Y. U.; Lin, H.-J.; Smith, N. V.; Meigs, G.; Chaban, E.; Ho, G. H.; Pellegrin, E.; Sette, F. "Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt." *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75(1), 152-155.

Chen, M.; Liu, J. P.; Sun, S. "One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size." *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(27), 8394-8395.

Chiang, I.-C.; Chen, D.-H. "Synthesis of Monodisperse FeAu Nanoparticles with Tunable Magnetic and Optical Properties." *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*(8), 1311-1316.

Cho, S.-J.; Idrobo, J.-C.; Olamit, J.; Liu, K.; Browning, N. D.; Kauzlarich, S. M. "Growth Mechanisms and Oxidation Resistance of Gold-Coated Iron Nanoparticles." *Chem. Mater.* **2005**, *17*(12), 3181-3186.

Choukroun, R.; Caro, D. d.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Snoeck, E. "H₂-Induced Structural Evolution In Non-Crystalline Rhodium Nanoparticles." *New J. Chem.* **2001**, *25*(4), 525 - 527.

Cokoja, M.; Parala, H.; Schroter, M.-K.; Birkner, A.; Berg, M. W. E. v. d.; Grunert, W.; Fischer, R. A. "Nanometallurgy of Colloidal Aluminides: Soft Chemical Synthesis of CuAl₂ and α/β -CuAl Colloids by Co-Hydrogenolysis of (AlCp*)₄ with [CpCu(PMe₃)]." *Chem. Mater.* **2006**, *18*(6), 1634-1642.

Cox, A. J.; Louderback, J. G.; Bloomfield, L. A. "Experimental Observation of Magnetism in Rhodium Clusters." *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 923-926.

Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B. "Experimental Evidence of Structural Evolution in Ultrafine Cobalt Particles Stabilized in Different Polymers-From a Polytetrahedral Arrangement to the Hexagonal Structure." *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*(18), 8137-8145.

Delalande, M.; Marcoux, P. R.; Reiss, P.; Samson, Y. "Core-Shell Structure of Chemically Synthesised FePt Nanoparticles: A Comparative Study." *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1579-1588.

Desvaux, C. "Synthèse et propriétés physiques de super-cristaux millimétriques de NP_S de fer/cobalt : vers des inducteurs intégrés." Thèse de l'Université Paul Sabatier, **2006**, Toulouse.

Desvaux, C.; Amiens, C.; Fejes, P.; Renaud, P.; Respaud, M.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Chaudret, B. "Multimillimetre-Large Superlattices of Air-stable Iron-Cobalt Nanoparticles." *Nature Materials.* **2005**, *4*, 750-753.

Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. "A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt." *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*(12), 1788-1791.

du Trémolet de Lacheisserie, E. *Magnétisme - Fondements*; Grenoble, **2000**; Vol. 1.

Ely, T. O.; Pan, C.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J.; Mosset, A.; Respaud, M.; Broto, J. M. "Nanoscale Bimetallic CoxPt1-x Particles dispersed in Poly(vinylpyrrolidone): Synthesis from Organometallic Precursors and Characterization." *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*(4), 695-702.

Ethirajan, A.; Wiedwald, U.; Boyen, H.-G.; Kern, B.; Han, L.; Klimmer, A.; Weigl, F.; Kästle, G.; Ziemann, P.; Fauth, K.; Cai, J.; Behm, R. J.; Romanyuk, A.; Oelhafen, P.; Walther, P.; Biskupek, J.; Kaiser, U. "A Micellar Approach to Magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage Media: Extending the Limits of Current Colloidal Methods." *Adv. Mater.* **2007**, *19*(3), 406-410.

Farrell, D.; Majetich, S. A.; Wilcoxon, J. P. "Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles." *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(40), 11022-11030.

Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Rossi, G. "Quantum Effects on the Structure of Pure and Binary Metallic Nanoclusters." *Phys. Rev. B.* **2005**, *72*(8), 085449-085458.

Gaudry, M.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Lermé, J.; Arnaud, L.; Huntzinger, J. R.; Vialle, J. L.; Broyer, M.; Rousset, J. L.; Treilleux, M.; Mélinon, P. "Size and Composition Dependence in the Optical Properties of Mixed (Transition Metal/Noble Metal) Embedded Clusters." *Phys. Rev. B.* **2003**, *67*(15), 155409-155418.

Guczzi, L. "Bimetallic Nano-particles: Featuring Structure and Reactivity." *Catalysis Today.* **2005**, *101*, 53-64.

- Gutfleisch, O.; Lyubina, J.; Müller, K.-H.; Schultz, L.** "FePt Hard Magnets." *Adv. Eng. Mater.* **2005**, 7(4), 208-212.
- Heinz, K.; Hammer, L.** "Surface Structure and Segregation of Bimetallic *bcc*-Type Alloys." *J. Phys.: Condens. Matter.* **1999**, 11, 8377-8396.
- Hjortstam, O.; Trygg, J.; Wills, J. M.; Johansson, B.; Eriksson, O.** "Calculated Spin and Orbital Moments in the Surfaces of the 3d Metals Fe, Co, and Ni and their Overlayers on Cu(001)." *Phys. Rev. B.* **1996**, 53(14), 9204 - 9213.
- Howard, L. E. M.; Nguyen, H. L.; Giblin, S. R.; Tanner, B. K.; Terry, I.; Hughes, A. K.; Evans, J. S. O.** "A Synthetic Route to Size-Controlled fcc and fct FePt Nanoparticles." *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(29), 10140-10141.
- Huber, D. L.** "Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles." *Small.* **2005**, 1(5), 482 -501.
- Hyeon, T.** "Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles." *Chem. Commun.* **2003**, 8, 927-934.
- Jamet, M.; Wernsdorfer, W.; Thirion, C.; Dupuis, V.; Melinon, P.; Perez, A.; Maily, D.** "Magnetic Anisotropy in Single Clusters." *Phys. Rev. B.* **2004**, 69(2), 024401-024412.
- Jeyadevan, B.; Hobo, A.; Urakawa, K.; Chinnasamy, C. N.; Shinoda, K.; Tohji, K.** "Towards Direct Synthesis of fct-FePt Nanoparticles by Chemical Route." *J. Appl. Phys.* **2003**, 93(10), 7574-7576.
- Lahmani, M.; Bréchnignac, C.; Houdy, P.** *Les nanosciences (Nanomatériaux et nanochimie)*; Paris, **2006**; Vol. 2.
- Langlois, C.; Oikawa, T.; Bayle-Guillemaud, P.; Ricolleau, C.** "Synthèse de NP_s Coeur-Coquille. Etude par HRTEM et EFTEM." *Colloque SFμ-Grenoble.* **2007**.
- Lee, W.-R.; Kim, M. G.; Choi, J.-R.; Park, J.-I.; Ko, S. J.; Oh, S. J.; Cheon, J.** "Redox-Transmetalation Process as a Generalized Synthetic Strategy for Core-Shell Magnetic Nanoparticles." *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(46), 16090-16097.
- Liu, C.; Wu, X.; Klemmer, T.; Shukla, N.; Yang, X.; Weller, D.** "Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles." *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108(20), 6121 -6123.
- Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F.** "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application." *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46(8), 1222-1244.
- Margeat, O.** "Effets de taille et de surface sur les propriétés physiques des NP_s superparamagnétiques." Thèse de l'Université Paul Sabatier, **2005**, Toulouse.
- Margeat, O.; Ciuculescu, D.; Lecante, P.; Respaud, M.; Amiens, C.; Chaudret, B.** "NiFe Nanoparticles: A Soft Magnetic Material?" *Small.* **2007**, 3(3), 451-458.
- Margeat, O.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Respaud, M.** "Synthesis of Iron Nanoparticles: Size Effects, Shape Control and Organisation." *Progress in Solid State Chemistry.* **2005**, 33(2-4), 71-79.
- Navia, M. M.-.; Dorantes-Davila, J.; Zitoun, D.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Jaouen, N.; Rogalev, A.; Respaud, M.; Pastor, G. M.** "Magnetic Properties of Co_NRh_M Nanoparticles: Experiment and Theory." *Faraday Discuss.* **2007**, in press.
- O'Handley, R. C.** *Modern Magnetic Materials. Principles and Applications.*; John Wiley&Sons, Inc. New York, **2000**; Vol. 1.
- Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T.** "Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals." *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4630-4660.

Park, J.; Lee, E.; Hwang, N.-M.; Kang, M.; Kim, S. C.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hyeon, T. "One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles." *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*(19), 2872-2877.

Park, J.-I.; Cheon, J. "Synthesis of "Solid Solution" and "Core-Shell" Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions." *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(24), 5743-5746.

Pastor, G. M.; Dorantes-Dávila, J.; Pick, S.; Dreyssé, H. "Magnetic Anisotropy of 3d Transition-Metal Clusters." *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*(2), 326-329.

Pauwels, B.; Van Tendeloo, G.; Zhurkin, E.; Hou, M.; Verschoren, G.; Theil Kuhn, L.; Bouwen, W.; Lievens, P. "Transmission Electron Microscopy and Monte Carlo Simulations of Ordering in Au-Cu Clusters produced in a Laser Vaporization Source." *Phys. Rev. B.* **2001**, *63*(16), 165406-165415.

Pazos-Pérez, N.; Gao, Y.; Hilgendorff, M.; Irsen, S.; Pérez-Juste, J.; Spasova, M.; Farle, M.; Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M. "Magnetic-Noble Metal Nanocomposites with Morphology-Dependent Optical Response." *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4415-4422.

Ravel, B.; Carpenter, E. E.; Harris, V. G. Oxidation of Iron in Iron/Gold Core/Shell Nanoparticles, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8195-8197.

Renouprez, A.; Rousset, J. L.; Cadrot, A. M.; Soldo, Y.; Stievano, L. "Structure and Catalytic Activity of Palladium-Platinum Aggregates obtained by Laser Vaporisation of Bulk Alloys." *J. Alloys Compd.* **2001**, *328*(1-2), 50-56.

Rodriguez, J. A. "Physical and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces." *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24*, 223-287.

Rossi, G.; Ferrando, R.; Rapallo, A.; Fortunelli, A.; Curley, B. C.; Lloyd, L. D.; Johnston, R. L. "Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. II. Size-Matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt Systems." *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*(19), 194309-194317.

Rossi, G.; Rapallo, A.; Mottet, C.; Fortunelli, A.; Baletto, F.; Ferrando, R. "Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters." *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*(10), 105503-105506.

Rousset, J. L.; Cadete Santos Aires, F. J.; Sekhar, B. R.; Melinon, P.; Prevel, B.; Pellarin, M. "Comparative X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Au, Ni, and AuNi Clusters Produced by Laser Vaporization of Bulk Metals." *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*(23), 5430-5435.

Sato, K.; Fujiyoshi, M.; Ishimaru, M.; Hirotsu, Y. "Effects of Additive Element and Particle Size on the Atomic Ordering Temperature of L10-FePt Nanoparticles." *Scripta Materialia.* **2003**, *48*(7), 921-927.

Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Festin, O.; Svedlindh, P.; Haase, M.; Weller, H. "Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt₃ Nanocrystals." *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(30), 9090-9101.

Sobal, N. S.; Ebels, U.; Mohwald, H.; Giersig, M. "Synthesis of Core-Shell PtCo Nanocrystals." *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(30), 7351-7354.

Sobal, N. S.; Hilgendorff, M.; Möhwald, H.; Giersig, M.; Spasova, M.; Radetic, T.; Farle, M. "Synthesis and Structure of Colloidal Bimetallic Nanocrystals: The Non-Alloying System Ag/Co." *Nano Lett.* **2002**, *2*(6), 621-624.

Son, S. U.; Jang, Y.; Park, J.; Na, H. B.; Park, H. M.; Yun, H. J.; Lee, J.; Hyeon, T. "Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions." *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5026-5027.

Soulantica, K. "travaux non-publiés."

Stahl, B.; Gajbhiye, N. S.; Wilde, G.; Kramer, D.; Ellrich, J.; Ghafari, M.; Hahn, H.; Gleiter, H.; Weißmüller, J.; Würschum, R.; Schlossmacher, P. "Electronic and Magnetic Properties of Monodispersed FePt Nanoparticles." *Adv. Mater.* **2002**, *14*(1), 24-27.

Sun, S. "Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles." *Adv. Mater.* **2006**, *18*(4), 393-403.

Sun, S.; Anders, S.; Thomson, T.; Baglin, J. E. E.; Toney, M. F.; Hamann, H. F.; Murray, C. B.; Terris, B. D. "Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles." *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(23), 5419-5425.

Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices." *Science.* **2000**, *287*, 1989-1992.

Takahashi, Y. K.; Koyama, T.; Ohnuma, M.; Ohkubo, T.; Hono, K. "Size Dependence of Ordering in FePt Nanoparticles." *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*(5), 2690-2696.

Teng, X.; Black, D.; Watkins, N. J.; Gao, Y.; Yang, H. "Platinum-Maghemite Core-Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis." *Nano Letters.* **2003a**, *3*(2), 261-264.

Teng, X.; Yang, H. "Synthesis of Face-Centered Tetragonal FePt Nanoparticles and Granular Films from Pt@Fe₂O₃ Core-Shell Nanoparticles." *J. Am. Chem. Soc.* **2003b**, *125*(47), 14559-14563.

Teranishi, T.; Miyake, a. M. "Novel Synthesis of Monodispersed Pd/Ni Nanoparticles." *Chem. Mater.* **1999**, *11*(12), 3414-3416.

Tersoff, J. "Oscillatory Segregation at a Metal Alloy Surface: Relation to Ordered Bulk Phases." *Phys. Rev. B.* **1990**, *42*(17), 10965-10968.

Ung, D.; Viau, G.; Ricolleau, C.; Warmont, F.; Gredin, P.; Fiévet, F. "CoNi Nanowires Synthesized by Heterogeneous Nucleation in Liquid Polyol." *Adv. Mater.* **2005**, *17*(3), 338-344.

Watzky, M. A.; Finke, R. G. "Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth." *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*(43), 10382-10400.

Widegren, J. A.; Aiken, J. D.; Ozkar, S.; Finke, R. G. "Additional Investigations of a New Kinetic Method To Follow Transition-Metal Nanocluster Formation, Including the Discovery of Heterolytic Hydrogen Activation in Nanocluster Nucleation Reactions." *Chem. Mater.* **2001**, *13*(2), 312-324.

Wilcoxon, J. P.; Provencio, P. P. "Heterogeneous Growth of Metal Clusters from Solutions of Seed Nanoparticles." *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(20), 6402-6408.

Yu, H.; Gibbons, P. C.; Kelton, K. F.; Buhro, W. E. "Heterogeneous Seeded Growth: A Potentially General Synthesis of Monodisperse Metallic Nanoparticles." *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(37), 9198-9199.

Zeng, H.; Li, J.; Liu, J. P.; Wang, Z. L.; Sun, S. "Exchange-Coupled Nanocomposite Magnets by Nanoparticle Self-Assembly." *Nature.* **2002**, *420*, 395-398.

Zhang, J.; Post, M.; Veres, T.; Jakubek, Z. J.; Guan, J.; Wang, D.; Normandin, F.; Deslandes, Y.; Simard, B. "Laser-Assisted Synthesis of Superparamagnetic Fe@Au Core-Shell Nanoparticles." *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*(14), 7122-7128.

Zitoun, D.; Respaud, M.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Amiens, C.; Chaudret, B. "Magnetic Enhancement in Nanoscale CoRh Particles." *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*(3), 037203-037201.

Zitoun, D.; Respaud, M.; Fromen, M.-C.; Lecante, P.; Casanove, M.-J.; Amiens, C.; Chaudret, B. "Bimetallic CoRh and CoRu Nanoparticles: Size-induced Enhanced Magnetisation." *J. Magn. Magn. Mater. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003).* **2004**, *272-276*(Part 2), 1536-1538.

CHAPITRE II

Nanoparticules de FeRh obtenues par hydrogénation

1. Introduction

Parmi les différents systèmes de NP_S bimétalliques décrits dans le chapitre bibliographique, ceux qui combinent un métal magnétique (*3d*) avec le Rh comme métal *4d* semblent très intéressants. Ainsi, suivant la composition et l'ordre chimique dans la NP, la polarisation du Rh peut être induite par effet d'alliage, et des phénomènes de synergie magnétique peuvent être obtenus. De plus, pour des NP_S de très petites tailles (environ 2 nm), il semble intéressant d'enfouir les atomes de Rh dans le cœur et de placer les atomes du métal magnétique à la surface. En effet, en dessous d'une taille critique (< 35 atomes) le Rh devient ferromagnétique (Cox et al. 1993). De plus, le moment magnétique des atomes *3d* de surface peut croître (Bansmann et al. 2005). Ces effets ont été mis en évidence par les travaux de thèse de David Zitoun, pour le système de NP_S de CoRh, contenant un cœur magnétique de Rh et une fine coquille de Co d'aimantation élevée. En comparaison, nous présentons dans ce chapitre le système de NP_S de FeRh, ayant une distribution d'espèces chimiques similaire, c'est à dire un cœur composé d'atomes de Rh et une coquille composée d'atomes de Fe. Pour ce système, nous avons observé plusieurs particularités qui le différencient du système CoRh. Comme nous allons le voir par la suite, à l'état massif, le diagramme de phase FeRh est très riche en structures cristallines et en phases magnétiques (Shirane et al. 1963b). De plus, des aimantations plus élevées que dans le cas du système CoRh, peuvent être attendues pour la couche magnétique de surface, puisque le moment magnétique du Fe est plus grand que celui du Co. En revanche, le magnétisme du Fe est très sensible aux propriétés structurales (distance métal-métal et structure cristalline) ainsi qu'à l'environnement chimique (Paduani et al. 1994) pouvant très facilement adopter des moments magnétiques locaux très faibles ou des arrangements de spins antiferromagnétiques. Récemment, des recherches ont été menées sur les systèmes de couches minces FeRh (Hayashi et al. 2001 ; Busch et al. 2005) et peuvent représenter un point de départ pour comprendre les propriétés des NP_S de type cœur-coquille de FeRh. Finalement, l'atome de Fe est une sonde idéale pour l'étude du magnétisme par spectroscopie Mössbauer.

Dans ce chapitre, une attention particulière a été accordée à la mise au point de la méthode de synthèse qui nous a permis de concevoir des NP_S de FeRh contenant un cœur de Rh et une coquille de Fe, notation Rh@Fe.

2. Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

2.1. Etat massif

A température ambiante, une structure *cc* est adoptée par l'alliage FeRh massif contenant jusqu'à 52% at. de Rh dans le Fe (Figure 2-1a). Autour de 20% at. de Rh, un phénomène d'ordre apparaît de type CsCl – la phase indiquée comme α' dans le diagramme de phases. En dessous de cette composition, l'alliage est désordonné (phase α). Pour des compositions riches en Rh, l'alliage adopte une structure *cfcc*, indiquée γ , celle-ci étant également adoptée à haute température pour des compositions riches en Fe. Dans la phase ordonnée, il existe deux sites Fe, à savoir Fe I pour les atomes situés aux sommets de la maille cubique et Fe II pour les atomes situés au centre. Ce dernier site est occupé aléatoirement par les atomes de Rh et de Fe (Figure 2-1a).

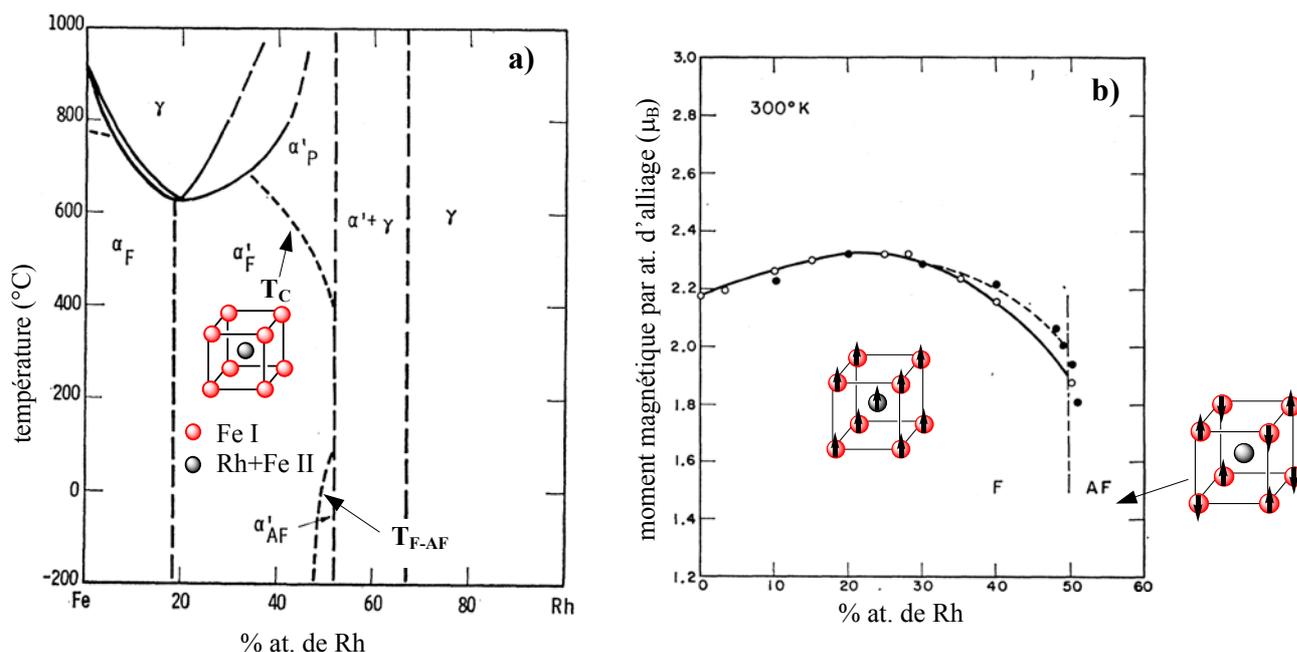


Figure 2-1 : a). Diagramme de phase de l'alliage FeRh. Schéma : maille élémentaire de structure *cc* et distribution atomique dans l'alliage ordonné. b). Evolution du moment magnétique de l'alliage FeRh en fonction de la teneur en Rh. Schéma: Couplage des spins atomiques dans la maille élémentaire pour les phases ferromagnétique et antiferromagnétique (Shirane et al. 1963b ; 1964).

Le comportement magnétique de cet alliage est très intéressant car le moment magnétique moyen de l'alliage de structure *cc* augmente avec la teneur en Rh jusqu'à une valeur maximale atteinte pour une composition de 25% at. de Rh (Figure 2-1b). Dans l'alliage ordonné, pour des compositions proches de 50% at. de Rh, une transition de phase magnétique a lieu d'un état fondamental antiferromagnétique (AF) vers un état ferromagnétique (FM), au dessus de 50°C (Figure 2-1a). Cette transition (AF)-(FM) a lieu avec une augmentation de volume, mais sans changement structural, et a été observée seulement dans une gamme très étroite de concentrations, environ 5% autour de la composition équimolaire. La température de Curie (T_C) pour l'alliage de composition équimolaire dans la phase ferromagnétique est d'environ 367°C. Les mesures de diffraction de neutrons et spectroscopie Mössbauer ont montré que dans la phase (FM), les deux métaux portent un moment magnétique orienté dans la même direction (Figure 2-1b), alors que dans la phase (AF) seuls les atomes de Fe portent un moment magnétique (Tableau 2-1). Pour cette phase, chaque atome de Fe est entouré par 6 atomes de Fe de spin opposé (Figure 2-1b).

FeRh (50 at. % Rh)	$T < T_{F-AF}$ (phase AF)	$T_{F-AF} < T < T_C$ (phase FM)	Référence bibliographique
$\mu_{Fe} (\mu_B)$	3,3	3,2	(Shirane et al. 1964)
$\mu_{Rh} (\mu_B)$	0	0,9	(Shirane et al. 1964)

Tableau 2-1 : Valeurs du moment magnétique local des atomes de Fe et Rh, dans un alliage de composition équimolaire dans les phases AF et FM.

Le groupe de Entel (Gruner et al. 2003) a montré, par des calculs *ab initio*, que l'apparition d'un moment fini sur les atomes de Rh joue un rôle important pour stabiliser la phase FM. D'après ces auteurs, ceci est dû au fait que l'interaction d'échange de type ferromagnétique entre les atomes de Fe et Rh est plus forte que l'interaction d'échange antiferromagnétique entre un atome de Fe et ses plus proches voisins.

Dans la structure *cfc*, l'alliage est décrit comme étant paramagnétique.

Au-delà de l'intérêt que représente l'étude du magnétisme de ce matériau pour la physique fondamentale, toutes les caractéristiques que l'on vient de présenter font de cet alliage un excellent candidat pour des applications technologiques. Par exemple, il a été récemment proposé d'utiliser des bicouches de FePt/FeRh couplées par interaction d'échange pour l'enregistrement magnétique thermiquement assisté (Guslienko et al. 2004).

2.2. Couches minces

Les mesures XMCD ont caractérisé comme non-ferromagnétiques les deux premières mono-couches de Fe obtenues par croissance épitaxiale sur des surfaces de Rh (100) ou (001) se trouvant soit à température ambiante, soit à 350K (Hayashi et al. 2001). Des calculs *ab initio* ont montré que ce comportement est lié à la structure cristalline adoptée par les atomes de fer sur ces types de surfaces et qu'une seule monocouche de Fe serait antiferromagnétique, "invisible" par XMCD, alors que des films plus épais se trouveraient dans un état fondamental ferromagnétique (Spisak et al. 2006). En effet, la différence entre le paramètre de maille du Rh de structure *cfc* et celui du Fe de structure *cc* force la croissance du film de Fe dans une structure tétragonale (*fct*) compressée le long de la direction perpendiculaire à la surface. Cette structure relaxe au fur et à mesure que l'épaisseur du film croît, et devient ainsi *cc* au-delà de six monocouches. Ce comportement structural conduit à un conflit entre le caractère ferromagnétique du Fe *cc* et celui antiferromagnétique du Fe *cfc*. Autre conséquence, la température d'ordre magnétique diminue fortement avec l'épaisseur du film. Pour ce type de couches minces, le moment magnétique, induit par effet de proximité sur les couches de Rh les plus proches du film de Fe, est très faible. Dans le cas contraire (atomes de Rh sur une surface de Fe(100)), il a été montré que les trois premières couches de Rh sont polarisées et que le moment magnétique porté par les atomes de Rh est couplé parallèlement à celui du Fe (Busch et al. 2005). Contrairement au système précédent, la croissance du Rh ne suit plus un processus parfaitement pseudomorphique couche par couche. Dans ce cas, des effets de mélange entre atomes de Fe et de Rh et des effets de ségrégation partielle du Fe ont été observés.

2.3. NP_s - les précédents dans la littérature

Contrairement au grand nombre de données disponibles sur l'alliage massif et sur les couches minces FeRh, il existe très peu de données sur la synthèse de NP_s de FeRh et par conséquent sur leurs propriétés structurales et magnétiques. A notre connaissance, une seule synthèse chimique en solution a été rapportée très récemment dans la littérature (Ko et al. 2007). Elle consiste à co-réduire le chlorure de Fe(II), FeCl₂.4H₂O et le Rh(acac)₃ (acac = acétylacetonate) par un superhydrure (LiBEt₃H), dans le THF en présence de ligands acide oléique/oleylamine. Des NP_s de FeRh de composition Fe₃₆Rh₆₄ ou Fe₇₅Rh₂₅ ont ainsi

été obtenues. Leur taille moyenne varie entre 2 et 5 nm et, dans les deux cas, les NP_S présentent une structure *cf*c désordonnée. Le comportement magnétique des NP_S de FeRh, n'est étudié que dans le cas de nanocristaux obtenus par broyage mécanique, dont la taille et la structure sont mal connues. Un comportement similaire à celui d'un verre de spin a été rapporté (Hernando et al. 1998 ; Navarro et al. 1999 ; Kuncser et al. 2000).

Dans ce contexte, notre étude comportera trois volets : la mise au point d'une méthode de synthèse efficace, l'étude structurale des objets formés et la détermination de leurs propriétés magnétiques.

3. Synthèse de NP_S Rh@Fe

3.1. Choix des précurseurs

Rappelons tout d'abord que l'objectif principal de ce chapitre est l'étude du système FeRh au niveau nanométrique dans le cas particulier de NP_S formées d'un cœur de Rh et d'une coquille de Fe, en l'absence de toute trace d'oxygène ou d'autres adsorbats pouvant perturber les propriétés magnétiques. Comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographique, une des stratégies possibles pour la synthèse de NP_S de type cœur-coquille est la décomposition séquentielle de deux précurseurs métalliques. Etant donné la petite taille (grande surface spécifique) des NP_S que nous voulons étudier et donc leur grande réactivité, nous avons opté pour une synthèse "one pot". Ce choix a été effectué dans le but de réduire le nombre d'étapes intermédiaires de synthèse pouvant conduire très facilement à une pollution de la surface des NP_S et en conséquence à la dégradation de leurs propriétés magnétiques. Pour assurer une structure de type cœur de Rh-coquille de Fe, dans des conditions de synthèse "one pot", nous avons choisi deux précurseurs métalliques qui présentent des cinétiques de décomposition différentes : Rh(C₃H₅)₃ (trisallyl-rhodium) (Beckhaus 2000) et Fe[N(SiMe₃)₂]₂ (bis (triméthylsilyl) amidure de fer (II)) (Andersen et al. 1988). Le complexe organométallique Rh(C₃H₅)₃ se décompose très facilement sous dihydrogène à température ambiante et sa cinétique de décomposition est plus rapide que celle du complexe Rh(COD)(acac) (cyclooctadiène acétylacétonate de rhodium) utilisé pour la synthèse de NP_S de CoRh (Zitoun et al. 2002). De plus, la décomposition sous dihydrogène de Rh(C₃H₅)₃ conduit au propane comme sous-produit, volatil et non-coordinant. En revanche, la décomposition sous dihydrogène du complexe métal-organique Fe[N(SiMe₃)₂]₂ est beaucoup

plus lente et nécessite une activation thermique (Dumestre et al. 2004). Des NP_S de Fe d'une taille d'environ 2 nm ont pu être obtenues par hydrogénation de ce complexe. Elles présentent comme principale caractéristique un moment magnétique élevé par rapport au Fe massif, en accord avec les propriétés de NP_S de Fe de même taille, obtenues en conditions d'ultra-vide par évaporation d'une source métallique de Fe (Billas et al. 1994 ; Margeat et al. 2005). Ces résultats montrent que l'hexamethyldisilazane (HN(SiMe₃)₂), qui est un sous-produit dans la réaction d'hydrogénation du précurseur de Fe, ne perturbe pas le comportement magnétique des atomes de surface. Le choix de ce précurseur est une alternative à l'utilisation de Fe(CO)₅, très connu pour la synthèse des NP_S de grande taille contenant du Fe. Ce complexe présente un inconvénient majeur lorsque la synthèse de très petites NP_S est visée, pour lesquelles toute pollution de la surface est à exclure. En effet, sa décomposition conduit au dégagement de CO (ligand π-accepteur), susceptible de s'adsorber à la surface des NP_S et de modifier leurs propriétés magnétiques.

3.2. Décomposition en présence de polymère

La synthèse de NP_S de Fe d'environ 2 nm de diamètre et ayant des propriétés magnétiques remarquables, a été réalisée en utilisant comme agent stabilisant un polymère : le poly(oxyde de 2,6-diméthyl 1,4-phénylène) (PPO) et le toluène comme solvant assurant sa solubilité. La décomposition du complexe de Fe sous dihydrogène est réalisée à 110°C pendant 12h, et les NP_S de Fe obtenues sont alors très bien dispersées dans le polymère (Margeat et al. 2005) (Schéma 2-1).

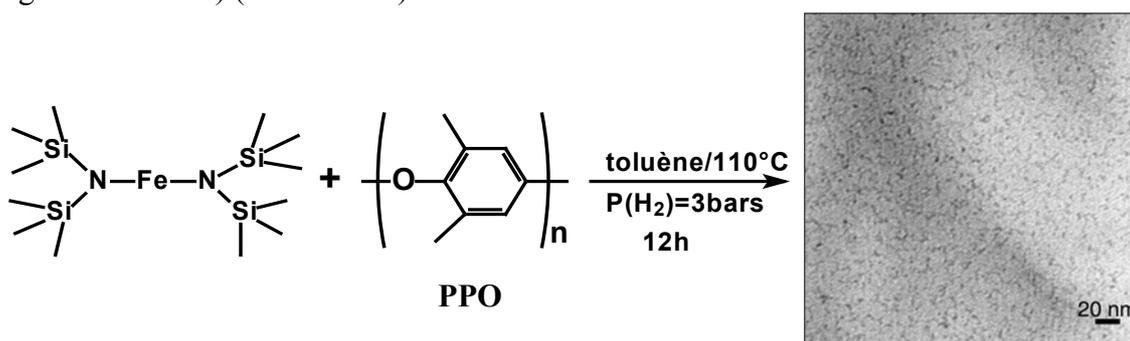


Schéma 2-1 : Synthèse de NP_S de Fe d'environ 2 nm en présence de polymère PPO et l'image MET de ces NP_S (Margeat et al. 2005).

Nous avons alors tenté d'obtenir les NP_S de FeRh cibles dans le PPO (polymère stabilisant) et le toluène (solvant). Tout d'abord, le comportement individuel du complexe de

Rh, a été étudié, dans ces conditions (*Echantillon 2-1*) (Schéma 2-2). La solution de complexe de $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ et de PPO dans le toluène a été placée sous une pression de 3bar de H_2 à température ambiante. La teneur massique en métal choisie est de 10% par rapport au polymère. Dans un intervalle de temps d'environ 10 min, la couleur initialement jaune pâle de cette solution vire au noir, signe de la décomposition rapide du précurseur de Rh. Les NP_S finales sont isolées par évaporation à sec du solvant et se présentent sous forme d'une poudre noire, brillante qui est gardée dans la boîte à gants. L'image MET d'une redispersion de la poudre dans le toluène (Schéma 2-2) montre la présence de NP_S très agglomérées, signifiant que le PPO n'est pas un bon stabilisant pour des NP_S monométalliques de Rh.

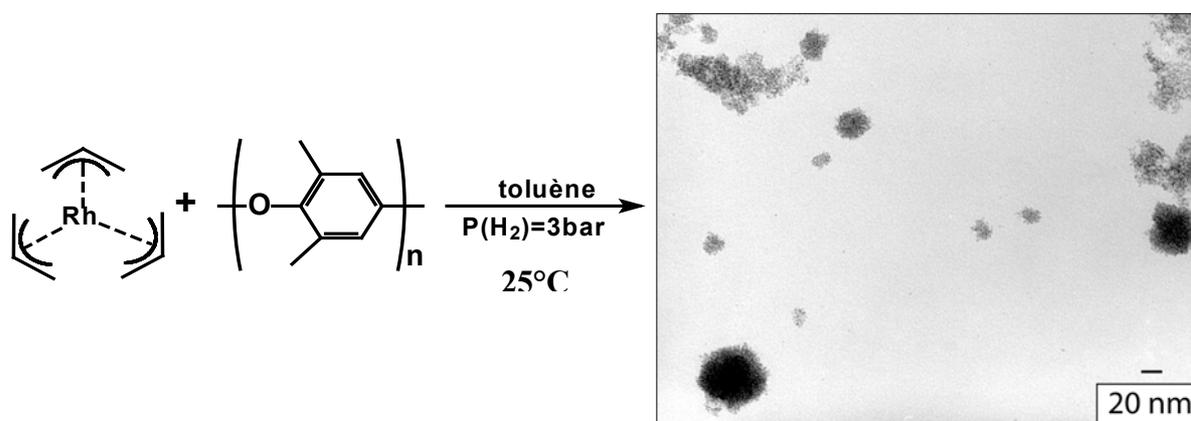


Schéma 2-2 : Synthèse de NP_S de Rh en présence de polymère PPO et l'image MET de ces NP_S
(Ech. 2-1)

Par la suite, nous avons essayé de décomposer en une seule étape, le mélange des deux précurseurs dans les mêmes conditions de pression de H_2 (3 bar), de température (110°C), et en présence de PPO comme stabilisant dans le toluène. Dans des conditions de décomposition totale des précurseurs, le rapport des deux métaux dans la NP_S finale est habituellement réglé par le rapport initial des précurseurs introduits pour la réaction. Un premier essai a été réalisé en utilisant un mélange de 3 équivalents de complexe de Fe par rapport à celui de Rh, assurant ainsi une composition en accord avec un cœur de Rh entièrement couvert par une couche de Fe à cette échelle de taille. Dans ce cas, la solution finale présente un aspect gélatineux même après six jours de réaction à 110°C (*Echantillon 2-2*). L'image MET de cet échantillon montre la présence d'un mélange de NP_S et de zones très sombres, vraisemblablement chargées en précurseur métallique résiduel.

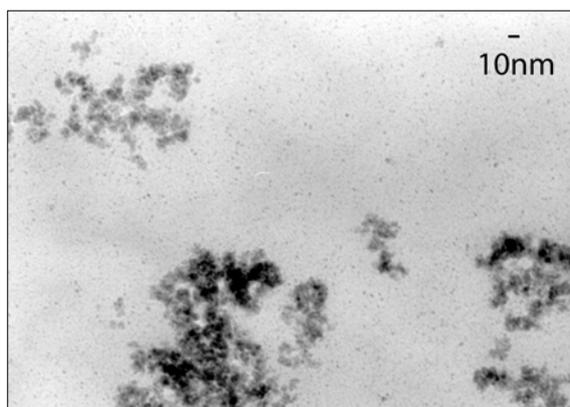


Figure 2-3 : Image MET du brut réactionnel de décomposition du mélange des précurseurs de Fe et de Rh dans le PPO.

L'analyse du solvant récupéré en fin de réaction, par chromatographie en phase gaz, a mis en évidence la présence de méthylcyclohexane, comme sous-produit de réaction. Sa formation peut être expliquée par une réaction d'hydrogénation catalytique du solvant. Il semblerait donc que les NP_S de Rh se forment en premier et soient catalytiquement actives pour la réaction d'hydrogénation du toluène, inhibant ainsi la réaction de décomposition du complexe de Fe sous dihydrogène. Etant donné que le PPO, utilisé comme stabilisant, contient également des noyaux aromatiques, sa modification structurale par hydrogénation catalytique peut être également envisagée. Cependant, nous n'avons pas vérifié cette hypothèse.

En conséquence, nous avons modifié les conditions de réaction en évitant l'utilisation de tout solvant ou stabilisant insaturé susceptible d'être hydrogéné de manière catalytique.

3.3. Décomposition en présence de ligands

Plusieurs ligands, couramment utilisés pour la stabilisation de NP_S mono ou bi-métalliques ont été testés. Par exemple, des amines ou des acides organiques à longues chaînes (hexadécylamine (HDA), acide oléique, acide stéarique), ont été utilisés individuellement ou en mélange de type acide/amine (1/1). Plusieurs solvants, totalement hydrogénés et ayant des points d'ébullition au-dessus de 100°C, pour assurer la décomposition du précurseur de Fe ont également été testés, comme par exemple le dibutyléther, l'octane, le décane et le méthylcyclohexane. Seule la réaction effectuée en utilisant comme stabilisant la HDA et comme solvant le méthylcyclohexane, a donné des résultats satisfaisants, d'un point de vue de la monodispersité des NP_S et de la facilité à les isoler du milieu réactionnel. L'HDA a déjà été utilisée dans l'équipe pour la synthèse de NP_S

de Rh, Ru ou Pt (Ramirez et al. 2007). Une étude RMN ^{13}C a montré que ce ligand est très labile. En conséquence, son échange rapide à la surface des NP_S facilite la coalescence et la formation de NP_S de forme allongée (fils, vermicelles) (Pan et al. 2001). Il semble donc intéressant d'utiliser ce ligand, qui par sa labilité, laissera la surface des germes de Rh disponibles pour la formation de la couche de fer. De plus, cette amine, ne perturbe pas les propriétés magnétiques (Cordente et al. 2003).

Nous allons donc décrire par la suite, la synthèse de NP_S de FeRh en présence de HDA comme ligand stabilisant et de méthylcyclohexane comme solvant.

Pour obtenir des NP_S de différentes compositions $\text{Fe}_x\text{Rh}_{1-x}$, des quantités stœchiométriques de complexes de $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ et $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ ont été solubilisées dans le méthylcyclohexane. La solution initiale est de couleur jaune-verte et devient rapidement marron après l'ajout de l'amine (HDA) (1,5 eq. /métal Fe+Rh). Cela est certainement dû à la formation en solution, de complexes intermédiaires de Fe obtenus par échange rapide entre le bis(triméthylsilyl)amidure et la HDA. Cette solution est ensuite pressurisée dans une bouteille Fisher-Porter sous 3 bar de H_2 et placée pendant 72h dans un bain d'huile préchauffé à 110°C (Schéma 2-3). La température de réaction est le résultat d'un compromis entre plusieurs facteurs : plus faible le complexe de Fe ne se décomposerait pas, plus haute la labilité accrue du ligand pourrait conduire à la coalescence des NP_S et l'interdiffusion des deux métaux serait facilitée. En fin de réaction, le mélange est refroidi et le solvant évaporé à sec. La poudre noire résultante est stockée dans la boîte à gants et caractérisée sans purification ultérieure.

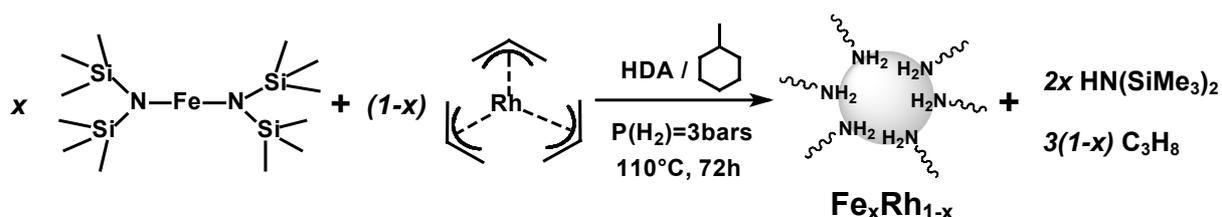


Schéma 2-3 : Synthèse de NP_S de $\text{Fe}_x\text{Rh}_{1-x}$ par hydrogénation

Nous avons réalisé trois synthèses, pour obtenir des NP_S de FeRh, de compositions respectives $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ (*Echantillon 2-3*), $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (*Echantillon 2-4*) et $\text{Fe}_{20}\text{Rh}_{80}$ (*Echantillon 2-5*). La teneur en Fe et Rh dans les échantillons a été déterminée par microanalyse ICP-MS. La Figure 2-4 présente les clichés MET d'une redispersion de ces trois échantillons de NP_S . L'*échantillon 2-3* est formé de NP_S sphériques bien dispersées, d'un diamètre moyen de 2,1 nm et un écart type $\sigma=0,6$ nm. Dans l'*échantillon 2-4*, les NP_S présentent un diamètre

moyen de 2,2 nm et un écart type $\sigma=0,7$ nm, alors que dans l'échantillon 2-5 des NP_s des tailles voisines à 2nm sont fortement agglomérées.

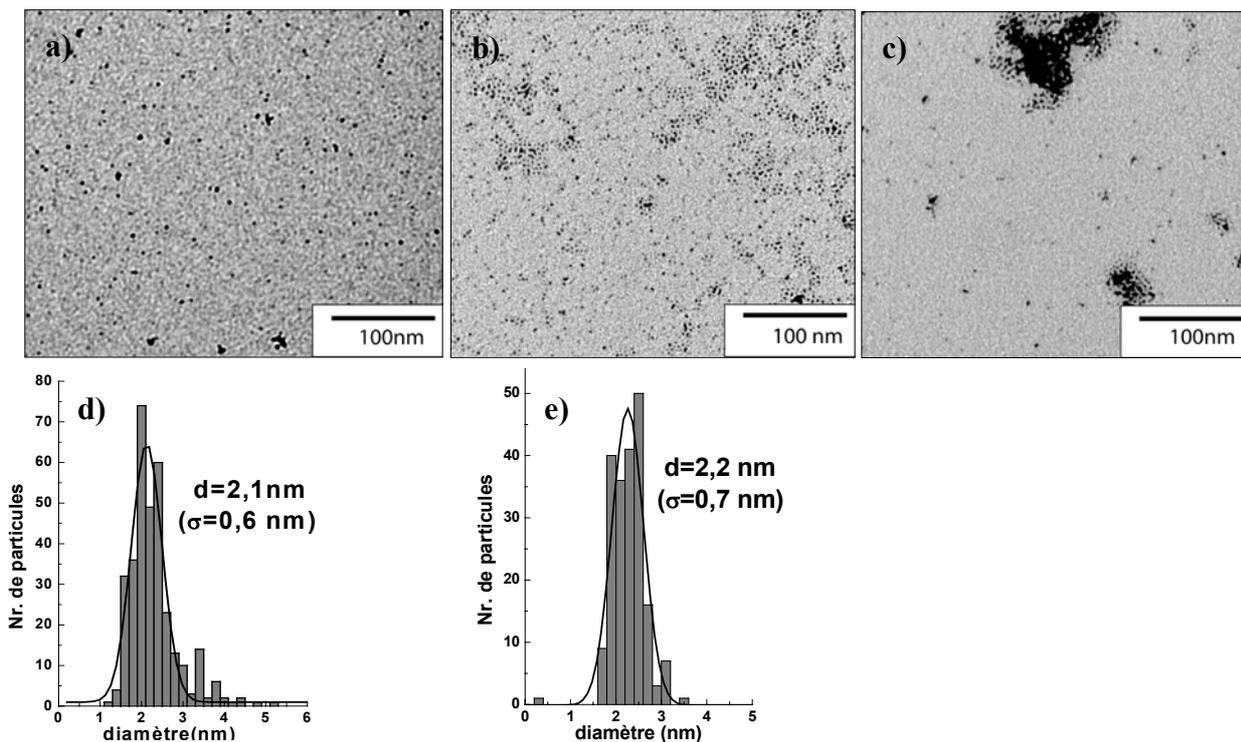


Figure 2-4 : Clichés MET de NP_s de : a). Fe₈₀Rh₂₀ (Ech. 2-3); b). Fe₅₀Rh₅₀ (Ech. 2-4); c). Fe₂₀Rh₈₀ (Ech. 2-5). Histogrammes de taille correspondants d). à l'Ech. 2-3 et e). à l'Ech. 2-4 réalisés en prenant en compte plus de 200 NP_s.

Nous avons parfois observé la coalescence de quelques NP_s. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la proportion de Rh augmente dans l'échantillon : le ligand HDA stabilise mieux les NP_s riches en Fe que celles riches en Rh. Ce résultat est assez logique dans l'hypothèse d'une surface riche en Fe, puisque ce ligand présente une plus grande affinité pour les atomes de Fe que pour ceux de Rh.

Un des points principaux de notre étude consiste à déterminer si la synthèse que nous avons élaborée conduit vraiment à des NP_s contenant un cœur de Rh et une coquille de Fe. Etant donné, la faible taille de ces NP_s et donc le grand nombre d'atomes présents en surface (~60%), une NP formée d'un petit cœur de Rh couvert entièrement par des atomes de Fe ne peut être obtenue que dans le cas des NP_s riches en Fe (Fe₈₀Rh₂₀). Par la suite, nous allons donc nous focaliser sur la caractérisation de cet échantillon (*Echantillon 2-3*). Les deux autres échantillons nous serviront comme points de comparaison dans certains cas.

4. Etude structurale

4.1. EDX

Nous avons tout d'abord effectué des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), répétées sur plusieurs NP_S présentes sur la grille de microscopie (Figure 2-5). Pour toutes les NP_S sondées nous avons détecté les deux métaux, ce qui confirme leur caractère bimétallique. Cependant, compte tenu de la petite taille des objets, aucune étude quantitative n'a pu être faite et la question de l'homogénéité de la composition chimique entre NP_S reste ouverte à ce stade.

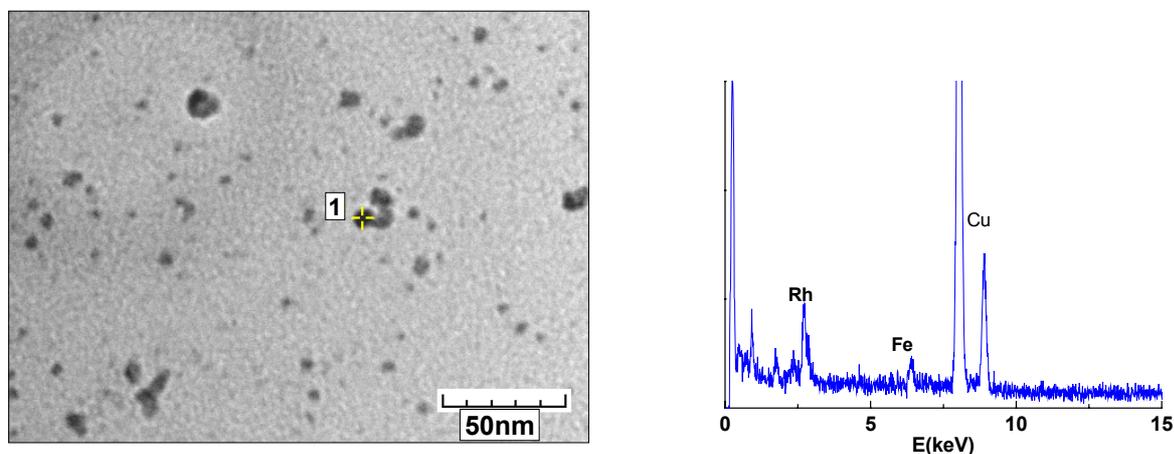


Figure 2-5 : Analyse EDX effectuée sur une NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ avec une sonde électronique de 1nm de diamètre.

4.2. Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)

La structure des NP_S de FeRh a été étudiée par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS = Wide Angle X-Ray Scattering). Tous les échantillons ont été préparés dans la boîte à gants sous atmosphère contrôlée. La poudre contenant les NP_S est placée dans un capillaire de Lindemann qui est ensuite scellé, ce qui nous permet d'éviter l'oxydation de l'échantillon pendant la mesure. L'intensité des rayons X diffusés par les atomes présents dans l'échantillon est collectée dans l'espace réciproque jusqu'aux plus grands angles possibles, de façon à obtenir le maximum d'information sur les courtes distances présentes dans l'échantillon. La Transformée de Fourier des données nous permet de passer dans

l'espace réel et d'obtenir la fonction de distribution radiale (FDR) (voir Annexe I). La forme des courbes obtenues (l'intensité et la position de pics) est caractéristique de chaque type de structure. Dans l'espace réel, les pics représentent les distances interatomiques. Ainsi, le premier pic correspond à une moyenne des premières distances interatomiques dans la NP. La diffusion des atomes constituant les ligands est faible par rapport à la diffusion d'un atome métallique et les distances correspondantes sont beaucoup plus petites que celles entre atomes métalliques. Les pics correspondants sont donc repoussés à l'extrême gauche de la courbe et sont peu visibles. La longueur de cohérence, c'est à dire la plus grande distance observée, correspond à l'étendue des domaines cristallins dans la NP. Cette méthode est très adaptée à la détermination de la structure de NP_s de faible taille, ou dont l'ordre cristallin est peu étendu.

Dans la Figure 2-6, nous avons comparé dans l'espace réciproque, ainsi que dans l'espace réel, les courbes obtenues pour l'échantillon 2-3 (NP_s Fe₈₀Rh₂₀) avec les courbes simulées à partir de deux structures modèles : clusters de structure respectivement *cc*, adoptée à l'état massif par le Fe et *cfc*, adoptée par le Rh à l'état massif.

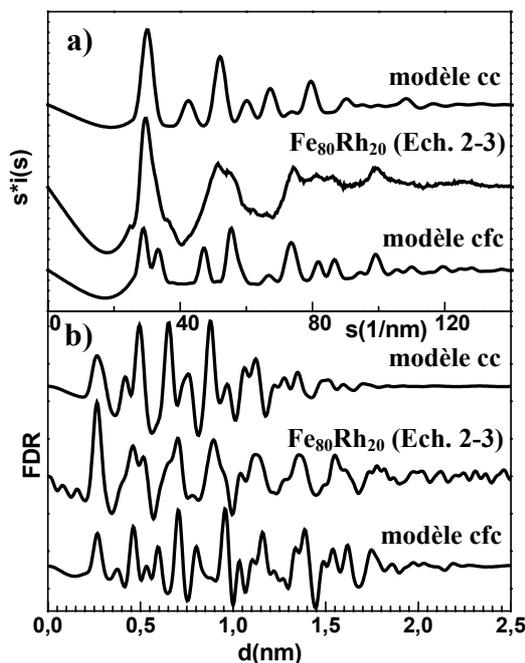


Figure 2-6 : Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues par mesures WAXS pour des NP_s de Fe₈₀Rh₂₀ de l'Ech. 2-3 et celles simulées pour des clusters de structure *cc* et *cfc*. a). espace réciproque ; b). espace réel.

Nous pouvons observer que les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ présentes dans l'*échantillon 2-3* ne cristallisent pas dans une structure *cc*. En particulier, nous pouvons observer dans l'espace réciproque l'absence du pic à 45 nm⁻¹ caractéristique de la structure de type *cc*. Dans l'espace réel, la fonction de distribution radiale (FDR), donnée par la structure *cc*, présente un pic pour la distance métal-métal au premier voisin plus large que celui obtenu pour la structure adoptée par les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ et les deux pics suivants ont des rapports d'intensités inversés. Les NP_S adoptent donc un arrangement atomique différent de celui thermodynamiquement stable du massif de même composition (Shirane et al. 1963b). En revanche, des similitudes existent, tant dans l'espace réel que dans l'espace réciproque entre les résultats des mesures et les courbes modèles représentant la structure *cfc*. Notamment, une structure compacte présente dans l'espace réel un pic à $d\sqrt{2}$ (d=distance moyenne M-M) caractéristique des sites octaédriques, qui est très sensible au désordre structural ou à toute distorsion de la structure. L'épaule observé à gauche du deuxième massif de la FDR expérimentale pourrait ainsi être indicatif de ces sites. Toutefois, à ce stade nous ne pouvons pas affirmer que les NP_S adoptent la structure *cfc* même distordue, compte tenu du manque de résolution des pics dans l'espace réciproque.

Dans les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀, la première distance métal-métal présente est de 0,265 nm, comme nous avons pu la mesurer sur la courbe dans l'espace réel au maximum du premier pic. Cette valeur est plus grande que la distance Fe-Fe présente dans le Fe massif de structure *cc* (0,248 nm) ou *cfc* (0,258 nm). Elle est également plus grande que celle observée dans l'alliage massif Fe₈₀Rh₂₀ de structure *cc* (0,253 nm) mais très proche de la distance Rh-Rh dans le Rh massif de structure *cfc* (0,269 nm). Ce résultat peut être expliqué, soit par la dilatation de la distance intermétallique déjà observée dans des NP_S de structure nonpériodique (Choukroun et al. 2001), soit par la présence d'une grande proportion de distances Rh-Rh dans la NP. En raison de la petite taille de ces NP_S, ce dernier point serait en accord avec une ségrégation autrement dit un regroupement des atomes de Rh au centre de la NP.

Nous avons suivi l'évolution structurale en fonction du rapport des deux métaux dans la NP (Figure 2-7) en recherchant une éventuelle transition structurale. Le profil de la FDR évolue vers celui d'une structure purement *cfc*, lorsque le taux de Rh augmente dans la NP à hauteur de 50%, puis de 80%. Pour les *échantillons 2-4* et *2-5*, la première distance métal-métal est quasiment identique (0,268 nm) à celle du Rh massif (0,269 nm). Ces résultats viennent renforcer l'hypothèse du modèle de NP_S contenant les atomes de Rh, ségrégés dans le cœur, de structure *cfc*.

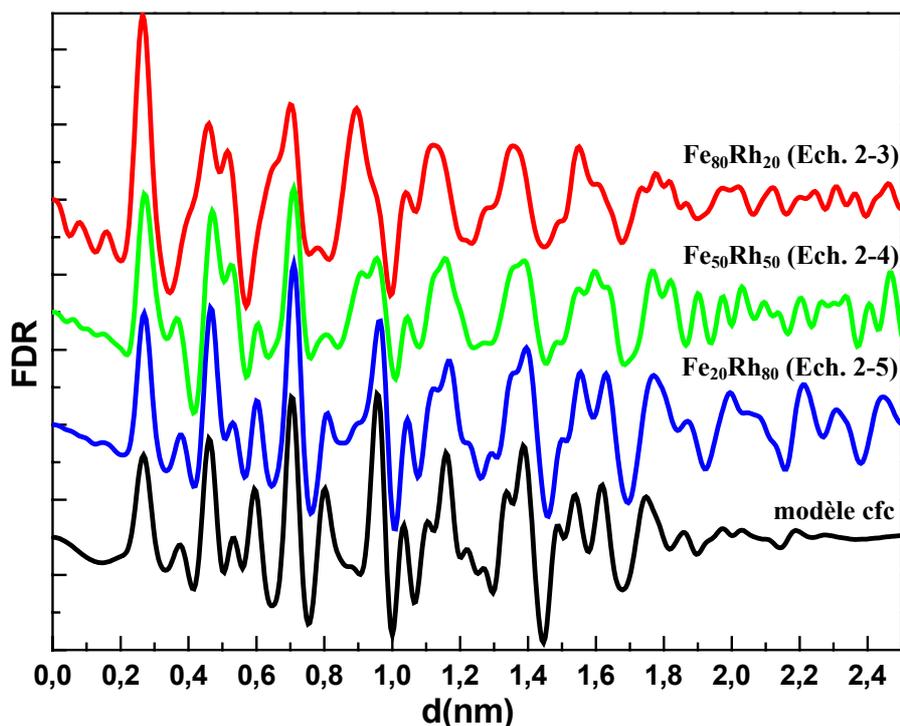


Figure 2-7 : Evolution structurale de NP_S de Fe_xRh_{1-x} par analyse des FDR. Comparaison avec la FDR simulée pour des clusters de structure cfc

En effet, l'influence sur la FDR des atomes de Fe, supposés en surface, est diminuée par leur plus faible proportion dans ces deux échantillons que pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ ce qui induit une augmentation de la contribution du cœur de Rh à l'allure finale de la FDR. Le modèle de type cœur-coquille est donc parfaitement envisageable.

4.3. Absorption de rayons X

L'étude de l'organisation des différentes espèces chimiques à l'intérieur d'une NP exige l'utilisation de techniques spécifiques aux éléments comme la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAFS-*X-ray Absorption Fine Structure*). Cette technique nous donne la possibilité de sonder l'environnement local (structural et électronique) de chaque métal séparément, dans notre cas le Fe et le Rh (Annexe IV). L'échantillonnage est réalisé dans la boîte à gants, sous forme des pastilles pressées et protégées de l'oxydation par du scotch Kapton. Les mesures ont été effectuées sur les lignes de lumière (C, X ou E) du Hasylab de Hambourg en mode transmission. Le traitement des données expérimentales a été effectué à l'aide du logiciel Athena (<http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/>)

Le spectre d'absorption de rayons X de l'échantillon 2-3 contenant les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ a été enregistré au seuil K du Rh (Figure 2-8a). Nous avons analysé le spectre obtenu qualitativement par comparaison avec le spectre d'une feuille de Rh massif de structure *cf*c, pris comme référence.

Le domaine XANES, situé au niveau du seuil d'absorption (+/-50eV) est une empreinte digitale de la structure électronique de l'absorbeur et peut nous renseigner sur son état d'oxydation et la symétrie de son environnement. La sensibilité de détection est beaucoup plus grande que dans le cas des analyses par WAXS, qui ne repère l'oxyde que s'il est cristallin. Le spectre des NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ apparaît superposable à celui de la référence de Rh en accord avec son état non-oxydé dans les NP_S. Les oscillations qui résultent après le seuil d'absorption, fortement liées aux propriétés structurales locales de l'atome sondé, sont en phase avec celles de la référence. La symétrie locale autour des atomes de Rh dans la NP est identique à celle des atomes de Rh dans le massif.

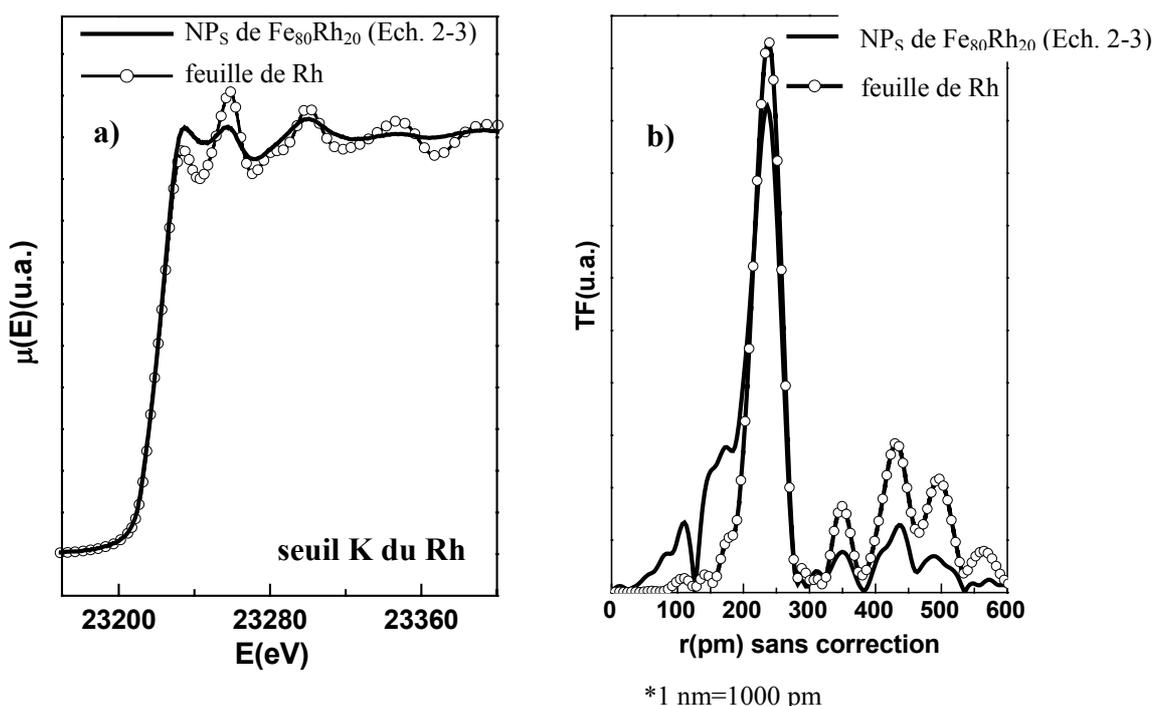


Figure 2-8 : a). Spectres d'absorption de rayons X au seuil K du Rh pour les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ (Ech. 2-3) et pour une feuille de référence de Rh métallique massif de structure *cf*c. b). Transformée de Fourier du signal EXAFS pour les deux mêmes échantillons.

Cependant ces oscillations sont très amorties en accord avec la faible taille des NP_S et donc avec un faible nombre d'atomes de Rh absorbeurs (Bazin et al. 2003). La Transformée de Fourier (TF) de la fonction oscillante qui caractérise le domaine EXAFS (au-delà de 50eV après le seuil) (Figure 2-8b) nous donne des informations sur le type de liaisons dans

lesquelles l'atome absorbeur est impliqué (type d'atomes voisins, longueur de liaison). Nous avons utilisé la TF sans correction de phase et nous l'avons comparée avec les résultats expérimentaux obtenus pour la feuille de Rh. Les deux courbes sont très similaires, le pic principal situé à 0,235 nm (non corrigé) pour l'échantillon 2-3 correspondant bien à la distance Rh-Rh dans le massif. Les pics suivants, attribuables aux distances Rh-second voisin, sont également visibles. Ces pics sont très sensibles au désordre structural et leur présence conforte l'hypothèse d'environnements structuraux similaires pour les atomes de Rh dans la NP, et dans le massif.

En conclusion, l'analyse des spectres d'absorption de rayons X au seuil K du Rh indique une ségrégation des atomes de Rh dans la NP, sous forme d'un petit cluster de structure similaire au Rh massif *cf*c, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par WAXS.

Par la suite, nous avons sondé l'atome de Fe pour déterminer son état structural et électronique dans les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ de l'échantillon 2-3. Dans la Figure 2-9a, nous avons comparé le spectre d'absorption au seuil K du Fe de ces NP_S avec un spectre de référence d'une feuille de Fe de structure *cc*.

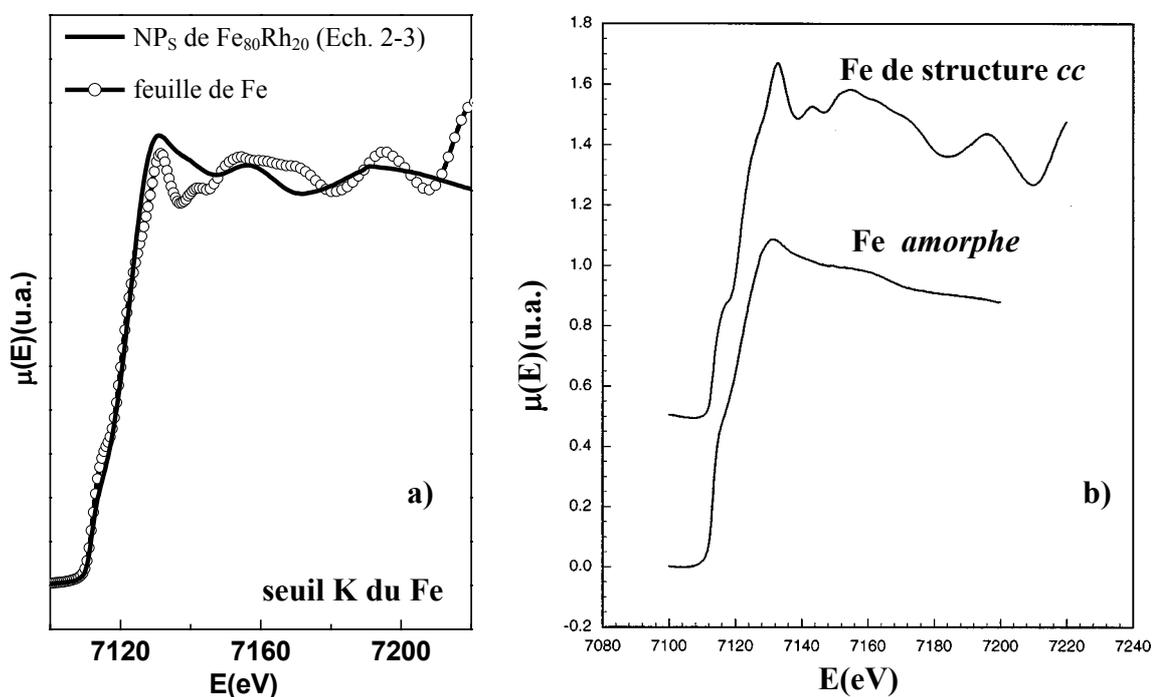


Figure 2-9 : Spectres d'absorption de rayons X (XAFS) au seuil K du Fe pour les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ (Ech. 2-3) et pour une feuille de référence de Fe métallique massif de structure *cc*. b). XAFS au seuil K du Fe massif de structure *cc* et du Fe amorphe enregistrés par Long (1998)

Contrairement aux résultats obtenus au seuil du Rh, la forme de la courbe enregistrée au seuil du Fe pour l'*échantillon 2-3* est très différente de celle du Fe de structure *cc*. Toutefois, la courbe reste toujours superposable à celle de la référence au niveau du seuil d'absorption. Cela écarte l'hypothèse d'un changement de forme dû à une oxydation des atomes de Fe présents dans la NP. Les différences observées sont en effet une indication d'environnements structuraux différents pour les atomes de Fe dans les NP_S et dans le Fe massif. Le spectre est en fait très proche de celui du Fe de type amorphe comme le montre la comparaison qualitative de nos résultats avec le spectre de Fe amorphe publié par Long et al. (1998). Comme prévu, les oscillations EXAFS sont très amorties, d'une part à cause de la faible taille des NP_S et d'autre part par l'absence d'ordre cristallin, ce qui rend impossible l'exploitation de la Transformée de Fourier de ce domaine. Le désordre structural des atomes de Fe peut également expliquer l'absence d'une distance de type Fe-Rh dans l'analyse du spectre EXAFS au seuil du Rh.

Les résultats obtenus par WAXS et EXAFS sont en accord avec la distribution chimique envisagée initialement lors de la synthèse. Des travaux sont actuellement en cours pour trouver un modèle pouvant rendre compte de la courbe obtenue par WAXS pour l'échantillon de NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ et ainsi de leur structure précise. Les NP_S adopteraient un agencement de type cœur-coquille, avec un cœur formé d'atomes de Rh de structure *cfc* entouré par une coquille formée d'atomes de Fe de structure amorphe. Compte tenu du caractère métallique du Fe et du Rh, démontré par les spectres XANES au seuil K de ces deux éléments, nous pouvons écarter l'oxydation sélective des atomes de Fe comme moteur de la ségrégation observée contrairement aux études rapportées par Gatte et Phillips (1987). En revanche, compte tenu de la plus forte affinité de la HDA pour le Fe que pour le Rh, nous ne pouvons pas à ce stade déterminer si la ségrégation observée résulte vraiment de la différence de cinétique de décomposition des précurseurs utilisés ou simplement d'un bilan énergétique favorable prenant en compte l'interaction surface/ligand. Pour tenter de répondre à cette question nous avons arrêté la réaction et caractérisé les NP_S à différents temps de synthèse.

4.4. Suivi de la croissance des NP_S

Cette étude a été réalisée pour l'*échantillon 2-3* qui présente le rapport optimal Fe/Rh pour l'établissement d'un arrangement Rh@Fe. Nous avons suivi par MET et par WAXS, la morphologie et la structure des NP_S en fonction du temps au cours de la réaction. Tout

d'abord, la réaction a été stoppée après une heure et le produit de réaction, isolé et analysé (*Echantillon 2-6*). Dans la Figure 2-10, nous avons comparé la FDR obtenue pour l'*échantillon 2-6* avec la FDR de NP_S de Rh pur (*Echantillon 2-7*) obtenues dans les mêmes conditions de réaction. Les deux spectres sont similaires, et les NP_S de l'*échantillon 2-6* présentent le même type de structure et la même distance moyenne M-M que le Rh.

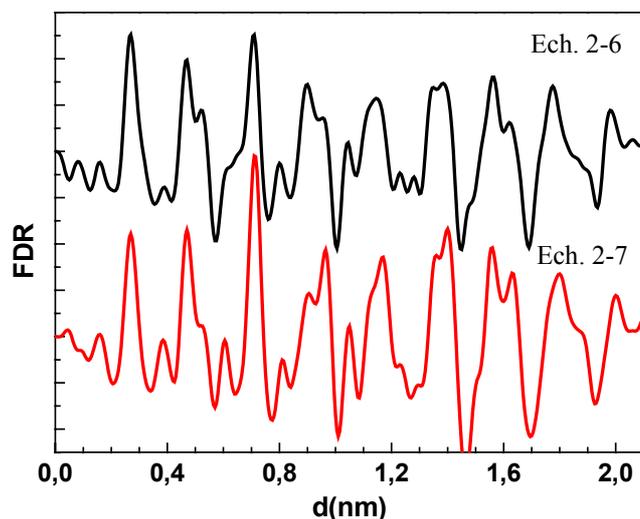


Figure 2-10 : FDR de NP_S de l'*Ech. 2-6* obtenues après 1h de réaction (courbe noire). FDR de NP_S de Rh (*Ech. 2-7*) (courbe rouge).

Nous avons également réalisé pour cet échantillon des analyses EDX à plusieurs endroits de la grille de microscopie (Figure 2-11). Lorsque le spot de la sonde est focalisé sur les NP_S, l'analyse met en évidence le Rh majoritaire alors que l'étude du fond plus diffus montre qu'il contient principalement du Fe. Le brut réactionnel contient donc vraisemblablement des NP_S de Rh dispersées dans une matrice de précurseur (Fe essentiellement).

Ces résultats confirment la décomposition préférentielle du précurseur de Rh, même en présence du précurseur de Fe.

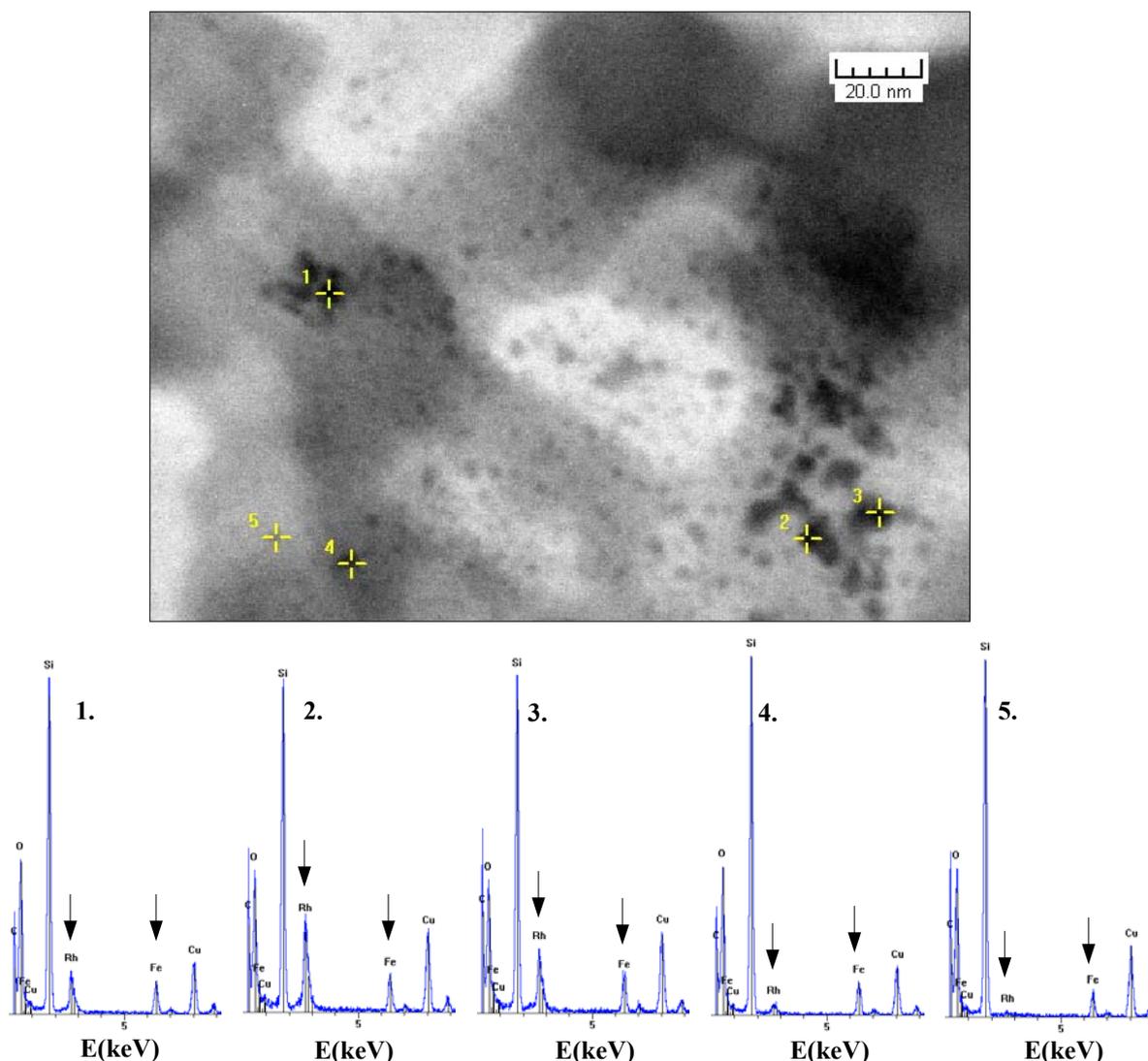


Figure 2-11 : EDX sur plusieurs endroits d'une grille de microscopie chargée avec le brut réactionnel de l'*Ech. 2-6*. Une sonde électronique de 1 nm a été utilisée.

Nous avons ensuite réalisé ces expériences à deux autres temps intermédiaires de réaction, respectivement à 4h et à 12h. Les produits ont été analysés par WAXS (*Echantillons 2-6, 2-7, 2-8 et 2-9*) en comparaison avec les données récoltées pour l'*échantillon 2-3* (Figure 2-12). De façon très surprenante après 4h de réaction, nous avons observé que les NP_S formées présentent déjà les caractéristiques structurales des NP_S finales de Fe₈₀Rh₂₀ de l'*échantillon 2-3*. Après 12h de réaction aucun changement structural n'est d'ailleurs observé. Dès 4h de réaction, la distance moyenne M-M diminue légèrement par rapport à celle des NP_S obtenues après un temps de réaction de 1h, c'est à dire dès que la quantité de Fe présente dans la NP_S est suffisante pour que sa contribution au signal WAXS soit notable (*Echantillon 2-6*).

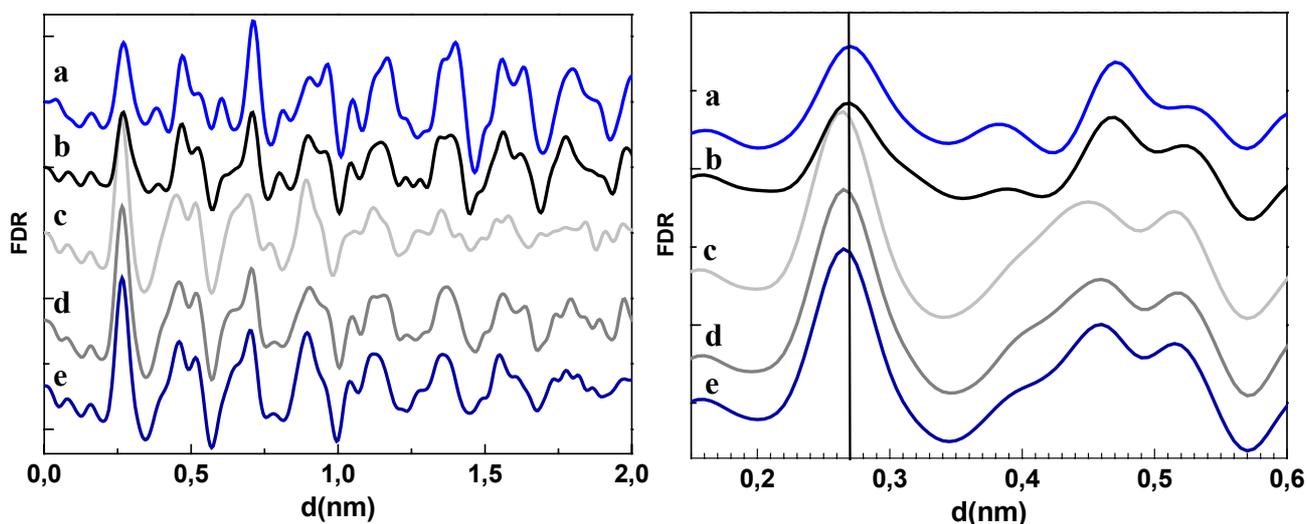


Figure 2-12 : FDR pour : a). NP_S de Rh (1h de réaction)(Ech. 2-7) ; b). NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (1h de réaction)(Ech. 2-6) ; c). NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (4h de réaction)(Ech. 2-8) ; d). NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (12h de réaction)(Ech. 2-9) ; e). NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (72h de réaction)(Ech. 2-3) ; A gauche : entre 0 et 2 nm ; A droite : entre 0 et 0,6 nm.

Dans la Figure 2-13, nous avons présenté les clichés MET d'une redispersion d'échantillons de NP_S obtenues après des temps de réaction de respectivement 1h (Echantillon 2-6), 4h (Echantillon 2-8), 12h (Echantillon 2-9) et 72h (Echantillon 2-3).

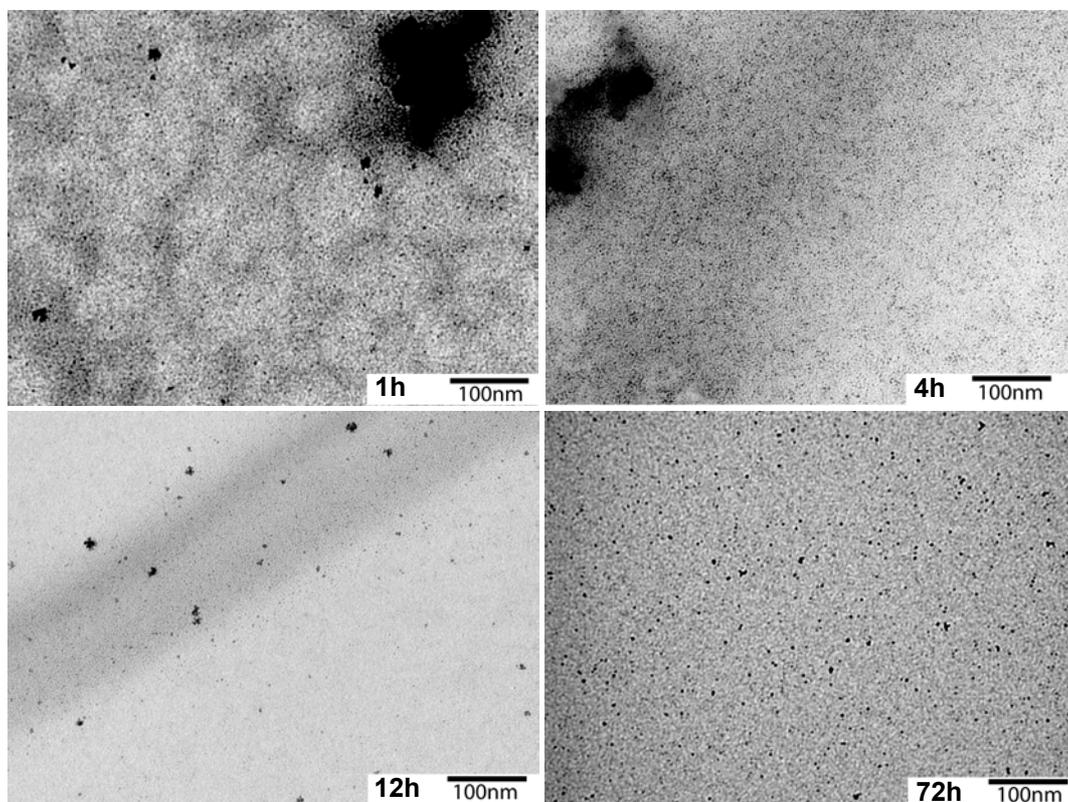


Figure 2-13 : Clichés MET pour : a). NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (1h de réaction)(Ech. 2-6) ; c) NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (4h de réaction)(Ech. 2-8) ; d) NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (12h de réaction)(Ech. 2-9) ; e) NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (72h de réaction)(Ech. 2-3)

Une morphologie sphérique, identique pour ces NP_S, est observée pour tous les temps de réaction. Nous observons de plus une meilleure dispersion de ces NP_S pour des temps de réaction plus longs. La plus grande affinité du ligand HDA pour les atomes de Fe que pour ceux de Rh peut rendre compte de la disparition des agglomérats de NP_S, au fur et à mesure que la coquille de fer se forme. Cette constatation est également en accord avec le phénomène de coalescence observé pour les NP_S de composition riche en Rh ou de Rh pur. Dans ce dernier cas, en fin de réaction le métal précipite au fond de la bouteille de Fischer-Porter, la solution restant limpide ce qui montre une fois de plus la faible stabilisation du Rh par la HDA.

Le suivi de la réaction par WAXS et MET conforte la formation de NP_S de type cœur-coquille formées d'un petit cœur de Rh de structure *cfc* et d'une coquille de Fe amorphe.

4.5. Discussion

Nous avons imaginé un modèle très simple pour ces NP_S, qui nous aidera par la suite dans l'interprétation de leurs propriétés magnétiques. Pour l'*échantillon 2-3*, le diamètre le plus fréquent (2 nm) correspond à des NP_S d'environ 300-400 atomes. 20% de Rh correspond ainsi à 60-80 atomes et les 80% de Fe à 240-320 atomes. Comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique, le polyèdre d'équilibre attendu pour une particule de structure *cfc* est le cuboctaèdre. Dans le Tableau 2-2 sont rappelés les nombres magiques d'atomes pour un cuboctaèdre parfait en fonction du nombre de couches qu'il comporte.

Nbr. de couches	0	1	2	3	4	5	6
Nbr. total d'atomes	1	13	55	147	309	561	923

Tableau 2-2 : Nombres d'atomes dans un cuboctaèdre parfait en fonction du nombre de couches

Dans l'hypothèse où tous les atomes de Rh se trouvent dans le cœur, pour notre modèle, ils formeraient un cuboctaèdre de 55 atomes. Le reste des atomes de Fe, peut ainsi occuper les deux couches suivantes. Comme le cluster de Rh n'est probablement pas parfait (couche externe incomplète) une interface mixte Rh-Fe doit certainement se former pendant le dépôt du Fe en surface, conduisant à des défauts chimiques à l'interface. De plus, nous savons que les deux couches de Fe n'adoptent pas une structure régulière ; par conséquent, un cuboctaèdre à couche fermée reste un simple support de réflexion.

Le même raisonnement, appliqué aux NP_S de composition Fe₅₀Rh₅₀ (*Echantillon 2-4*) de diamètre le plus fréquent 2,2 nm, conduit à un modèle formé d'un cœur d'environ 224 atomes de Rh et d'une seule couche d'atomes de Fe.

A la vue de l'état d'agglomération des NP_S de composition Fe₂₀Rh₈₀ (*Echantillon 2-5*), nous n'avons pas élaboré de cluster modèle.

Le bilan des études structurales pour ces trois échantillons de NP_S est présenté dans le Tableau 2-3.

Composition		Fe ₈₀ Rh ₂₀	Fe ₅₀ Rh ₅₀	Fe ₂₀ Rh ₈₀
d _{MET} (σ) (nm)		2,1 (0,6)	2,2 (0,7)	-
d _{M-M} (nm)		0,265	0,268	0,269
Structure cristalline		-	<i>cfc</i>	<i>cfc</i>
modèle	nbr. atomes de Rh	55	224	-
	nbr. atomes de Fe	254	224	
	nbr. de couches de Fe	2	1	-

Tableau 2-3 : Données structurales des NP_S Fe_xRh_{1-x} et composition des modèles envisagés.

A titre de comparaison, une structure *cfc* désordonnée a été mise en évidence pour les NP_S FeRh d'une taille d'environ 2-5 nm rapportées dans la littérature (voir Paragraphe 2.3) (Ko et al. 2007). Pour la composition riche en Fe, un recuit sous vide à 600°C a été nécessaire pour obtenir la phase *cc* du massif. Toutefois le pic de diffraction correspondant à la phase ordonnée n'a pas été observé.

5. Propriétés magnétiques

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'identification des effets induits par la structure et la composition des trois échantillons de NP_S Fe_xRh_{1-x} sur leurs propriétés magnétiques. Comme dans le cas des mesures structurales, l'échantillonnage a été rigoureusement effectué pour éviter toute trace d'oxydation pendant les mesures. De plus, les mesures ont été effectuées chaque fois sur des lots de NP_S fraîchement préparés.

5.1. Mesures par spectroscopie Mössbauer

Cette méthode est une technique d'excitation du noyau par absorption de rayons γ . Le nombre et l'énergie des transitions observées dépendent de l'état électronique, de l'environnement chimique et magnétique de l'atome sondé, ici le fer. Trois paramètres déterminés expérimentalement, nous renseignent sur ces interactions : le déplacement isomérique (δ en mm/s), le champ hyperfin (H_{hyp} en T) et l'éclatement quadripolaire (Q en mm/s). Nous pouvons donc avoir des informations rapides sur le degré d'oxydation du fer présent dans nos échantillons, et sur les propriétés magnétiques spécifiques à cet élément. En comparaison à la technique XMCD que nous verrons par la suite, la spectroscopie Mössbauer est une technique de laboratoire facilement accessible.

Le spectre Mössbauer a été enregistré pour les trois échantillons contenant les NP_S de Rh@Fe, respectivement l'échantillon 2-5 ($Fe_{20}Rh_{80}$), l'échantillon 2-4 ($Fe_{50}Rh_{50}$) et l'échantillon 2-3 ($Fe_{80}Rh_{20}$). Dans les trois cas, les mesures ont été effectuées en parallèle avec des mesures SQUID sur un même lot de NP_S. La Figure 2-14a présente les spectres mesurés à 5K.

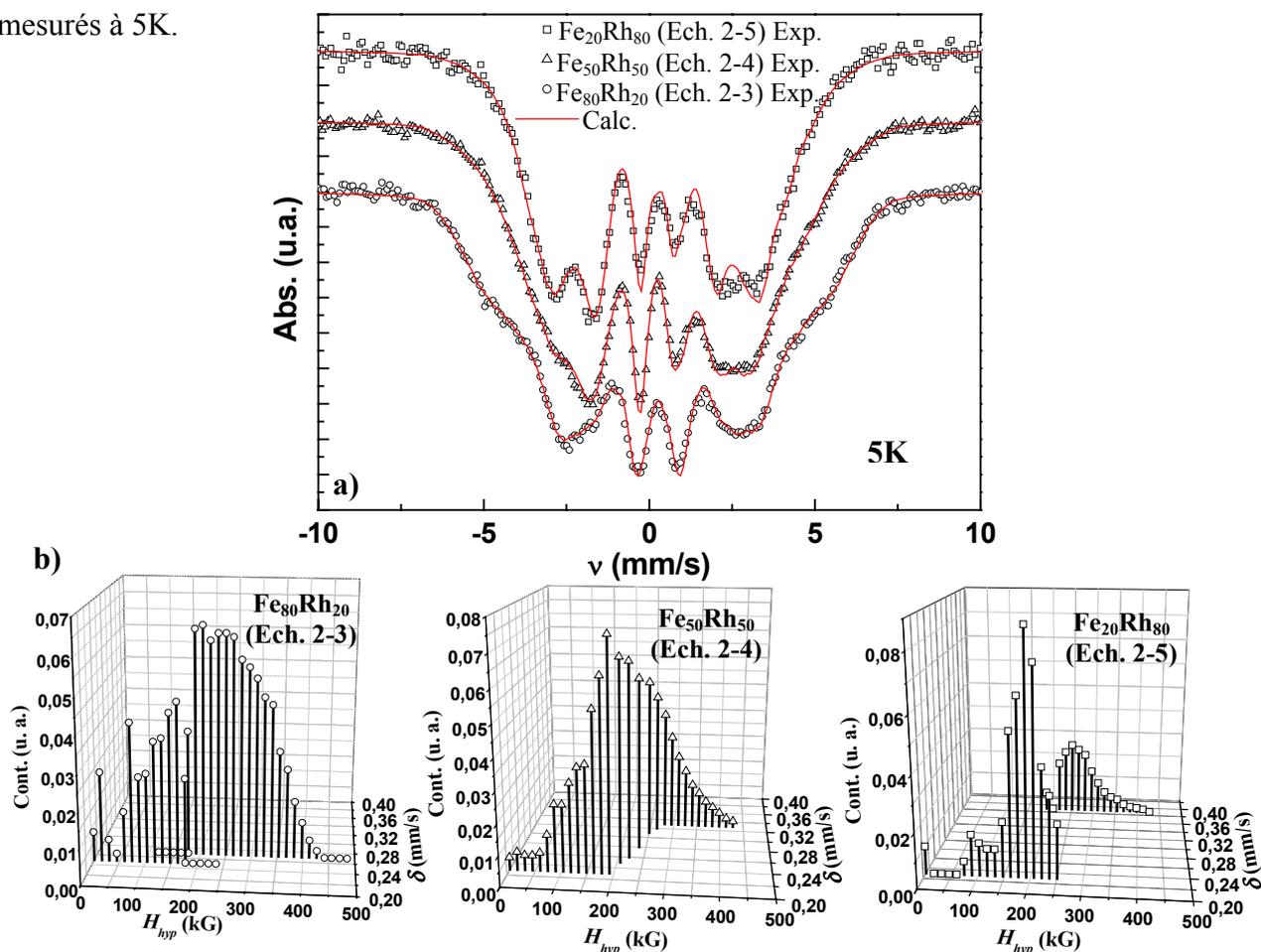


Figure 2-14 : a). Spectres Mössbauer enregistrés à 5K pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (Ech. 2-3), $Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 2-4) et $Fe_{20}Rh_{80}$ (Ech. 2-5), et leur ajustement (en trait plein rouge) ; b). Distributions de champs hyperfins utilisées pour l'ajustement du spectre Mössbauer de chacun des échantillons.

A 5K, les phénomènes de relaxation de spin à l'échelle de temps de la spectroscopie Mössbauer devraient être négligeables (τ_m SQUID ~ 1 s ; τ_m Mössbauer 10^{-8} s). Nous avons donc supposé que la forme des spectres, caractérisée par des bandes très larges, est due à une distribution des champs hyperfins plutôt qu'à des phénomènes de superparamagnétisme. Le même type de comportement a été observé pour les NP_S de Fe de structure amorphe et d'une taille de 2 nm, étudiées par Olivier Margeat pendant sa thèse (Margeat 2005). Une large distribution de champs hyperfins est en accord avec des atomes de Fe présentant des environnements inéquivalents.

L'ajustement des spectres fait apparaître pour les trois échantillons, deux contributions principales (Figure 2-14b). Aucune contribution ne peut être attribuée à de l'oxyde de fer en accord avec l'étude XANES. La première contribution (C_1) met en jeu des champs hyperfins allant de 250 à 450 kG. Son poids dans la modélisation du spectre diminue avec la teneur en fer. Nous l'avons donc attribuée à des atomes de fer entourés de proches voisins Fe. La deuxième contribution (C_2) met en jeu des champs hyperfins plus faibles (< 300 kG). Elle correspondrait alors à des sites mixtes (atomes de Fe ayant comme voisins des atomes de Rh et de Fe), en accord avec l'augmentation de son intensité pour les compositions riches en Rh. Nous pouvons également observer que cette contribution correspond à des valeurs de déplacement isomérique très similaires ($\delta=0,25$ mm/s) pour les trois compositions étudiées, alors que le déplacement isomérique associé à C_1 augmente avec la teneur en Rh d'une valeur de $\delta=0,28$ mm/s pour 20% de Rh à une valeur de $\delta=0,40$ mm/s pour 80% de Rh.

Nous pouvons rapprocher ces observations du comportement de l'alliage FeRh massif dans la phase ordonnée. Deux contributions de champ hyperfin ont été trouvées pour les atomes de Fe situés aux sommets de la maille cubique (FeI) ayant des atomes de Rh et de Fe comme plus proches voisins et pour les atomes situés au centre de la maille (FeII), entourés uniquement d'atomes de Fe (voir Paragraphe 2.1.) (Figure 2-15a) (Shirane et al. 1963b). Pour le site FeI des champs hyperfins d'environ 330kG pour 20% at. de Rh dans le massif sont relevés. Ils diminuent lorsque la concentration en Rh augmente. Le déplacement isomérique ($\delta=0,18$ mm/s) reste quasiment constant, invariable par rapport à la composition (Figure 2-15b). En revanche, les atomes des sites FeII, n'ayant comme voisins que des atomes de Fe, présentent des champs hyperfins élevés et des déplacements isomériques qui augmentent avec la concentration en Rh. Pour 20% at. de Rh, le déplacement isomérique est égal à 0,3 mm/s, alors qu'il est de 0,4 mm/s pour 50% at. de Rh.

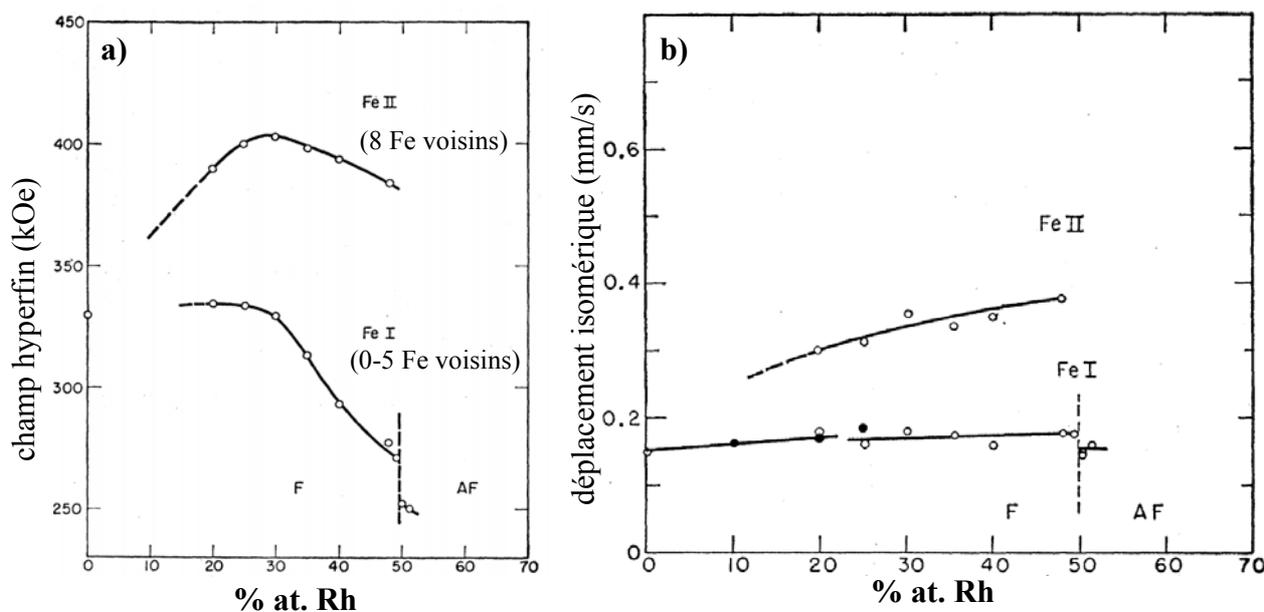


Figure 2-15 : Variation du a) champ hyperfin et b). déplacement isomérique en fonction du pourcentage d'atomes de Rh dans l'alliage FeRh de structure cc ordonnée (Shirane et al. 1963b).

L'analogie entre les données obtenues pour l'alliage massif ordonné et celles obtenues pour les NPs, systèmes à la base très différents, n'est pas surprenante si l'on considère qu'une phase ordonnée correspond à une forme de ségrégation.

Des études Mössbauer ont également été réalisées sur des multicouches (MC) Rh(20Å)/Fe, pour des épaisseurs de couches de Fe de 2 à 15 Å, obtenues par évaporation séquentielle des atomes de Rh et de Fe sous ultraviolet (Hanisch et al. 1994). Deux contributions principales de champ hyperfin, d'intensité dépendante de l'épaisseur de couches, ont été observées. Lorsque l'épaisseur de la couche de Fe augmente, la contribution au champ hyperfin centrée au départ sur 170kG décroît en intensité et une autre contribution vers des champs hyperfins plus élevés (350kG) apparaît. Ainsi, les champs hyperfins de 170kG ont été attribués à une interface alliée FeRh de structure *cfc* contenant ~7-24% at. Fe et ceux de 350kG à un alliage FeRh de structure *cc* désordonnée contenant ~96% at. Fe.

Prenant en compte ces données de la littérature et les données structurales relevées pour notre échantillon, les résultats de spectroscopie Mössbauer associeraient la contribution C₂ aux atomes de Fe de la première couche en contact avec le cœur de Rh. Clairement, l'interface n'est pas parfaite, puisque les champs hyperfins sont largement distribués. La contribution C₁, associée à des champs plus élevés, correspondrait aux atomes de fer des couches plus lointaines par rapport au cœur Rh, i.e. en surface.

Des mesures Mössbauer sous champ sont actuellement en cours (collaboration avec M. Greneche, Université du Maine) pour mieux comprendre la structure magnétique au sein des NP_S.

5.2. Mesures SQUID

Un rappel concernant la procédure de mesure a été effectué dans l'Annexe III. Dans la Figure 2-16, sont présentées les courbes Zero Field Cooled/Field Cooled (ZFC/FC) enregistrées à champ faible (1mT) pour les échantillons **2-3** (Fe₈₀Rh₂₀) et **2-4** (Fe₅₀Rh₅₀). Les courbes ZFC/FC de l'échantillon de NP_S de Fe₂₀Rh₈₀ ne sont pas montrées, car celles-ci présentent une anomalie probablement liée à un problème de mesure. Les deux échantillons montrent un comportement superparamagnétique. La température de blocage (T_B), déterminée au maximum du pic de la ZFC/FC est de 3K pour l'échantillon de NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ et de 7K pour l'échantillon de NP_S de Fe₅₀Rh₅₀. L'absence des couplages dipolaires est vérifiée en traçant l'inverse de l'aimantation en fonction de la température (insertions Figure 2-16). En effet, la susceptibilité magnétique χ d'une particule de volume v s'exprime dans le régime superparamagnétique :

$$\chi(T) = \frac{M_s^2(T) \cdot v}{3k_b(T - \theta)} \quad (1)$$

ou $M_s(T)$ est l'aimantation spontanée et $k_b\theta$ l'énergie de couplage dipolaire.

Les figures montrent une variation linéaire de l'inverse de l'aimantation à basses températures, avec une énergie de couplage nulle ($\theta=0K$). A plus haute température, le décalage observé est dû à la variation de l'aimantation à saturation à l'approche de la température de Curie du système.

Sur la Figure 2-16, les ajustements des courbes ZFC/FC sont également présentés en trait plein rouge en utilisant un modèle de Stoner-Wohlfarth supposant une symétrie uniaxiale de l'anisotropie magnétique (Annexe III). Parmi les quatre paramètres nécessaires pour un tel ajustement, seule la valeur de l'aimantation a été fixée d'après les valeurs expérimentales déterminées sur les cycles d'hystérésis après extrapolation à $H=0T$ de façon à éliminer la susceptibilité différentielle (Figure 2-17). Les trois autres paramètres nécessaires pour un tel ajustement sont libres : d_0 le diamètre moyen, σ_0 la largeur de la distribution de taille et K_{eff} la

constante d'anisotropie. Les valeurs correspondant au meilleur ajustement sont données dans le Tableau 2-4. Une valeur classique de $\ln(\tau_m/\tau_0)=25$ a été considérée.

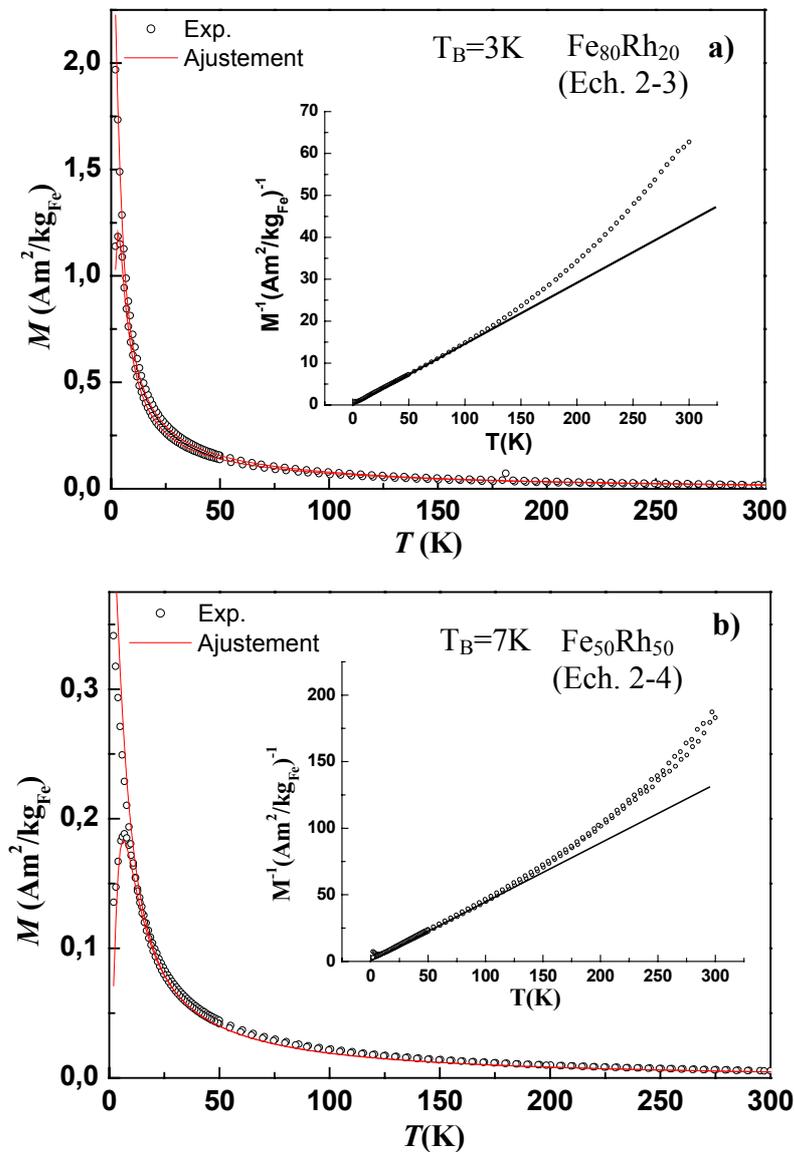


Figure 2-16 : ZFC/FC expérimentales et leur ajustement pour a) l'Ech. 2-3 et b) l'Ech. 2-4.

Insertion : Tracé de l'inverse de l'aimantation en fonction de la température.

Echantillon	M_S (μ_B /at. Fe) à $H=0T$ et $2K$	d_{0_FeRh} (nm)	σ_0 (nm)	K_{eff} (J/m^3)
Fe ₈₀ Rh ₂₀ (Ech. 2-3)	1,13	1,6	0,23	$2,5 \cdot 10^5$
Fe ₅₀ Rh ₅₀ (Ech. 2-4)	0,35	2,4	0,22	$0,8 \cdot 10^5$

Tableau 2-4 : Paramètres utilisés pour l'ajustement des courbes ZFC/FC

Les cycles d'hystérésis ont été mesurés à une température de 2K pour les trois échantillons Fe_xRh_{1-x} (Figure 2-17).

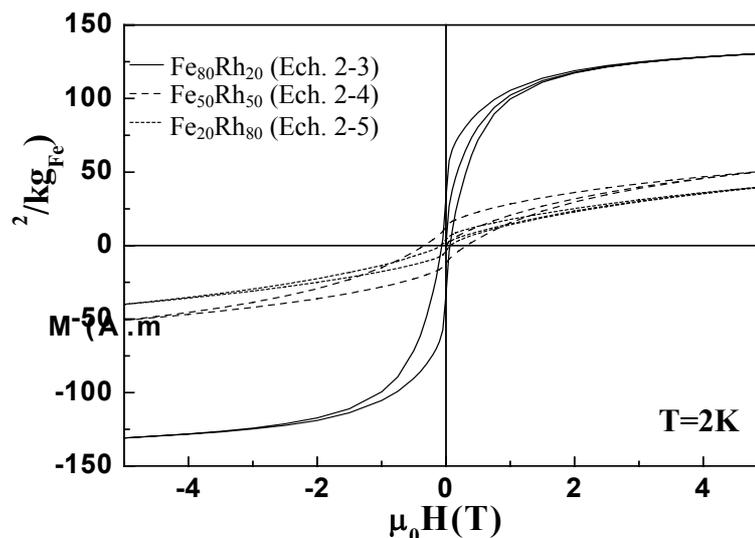


Figure 2-17 : Cycles d'hystérésis mesurés à $T=2\text{K}$ pour les échantillons de NPs de $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ (Ech. 2-3), $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (Ech. 2-4) et $\text{Fe}_{20}\text{Rh}_{80}$ (Ech. 2-5).

A 5T, les courbes d'aimantation ne sont pas totalement saturées et présentent une susceptibilité différentielle résiduelle. Ces observations sont indicatives d'une structure magnétique de spins non-colinéaires. Les valeurs d'aimantation sont calculées en fonction de la teneur en métaux de l'échantillon obtenue par microanalyse. Le Tableau 2-5 regroupe les valeurs de l'aimantation spontanée à 5T pour chacun des échantillons mesurés, en supposant que tout le magnétisme est porté par les atomes de Fe, la discrimination entre le moment porté par chaque type de métal n'étant pas possible par cette technique.

Echantillon	$\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ (Ech 2-3)	$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (Ech 2-4)	$\text{Fe}_{20}\text{Rh}_{80}$ (Ech 2-5)
M_s ($\mu_B/\text{at. Fe}$) à $H=5\text{T}$ et 2K	$1,3 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,05$

Tableau 2-5 : Valeurs de l'aimantation spontanée mesurées à 5T et 2K

Ces valeurs ne peuvent pas être comparées aux données magnétiques obtenues lors de l'étude par spectroscopie Mössbauer (champ hyperfin). En effet, il a été montré dans l'alliage FeRh massif que la relation de proportionnalité entre le champ hyperfin et le moment magnétique n'est pas respectée pour ce système (Shirane et al. 1963a ; 1964)

La variation du champ coercitif avec la composition ne peut pas être discutée ici car à 2K, les plus petites NPs de la distribution en taille sont encore dans l'état superparamagnétique (*Echantillon 2-3*).

5.2.1. Discussion

Le Tableau 2-6 regroupe les valeurs de l'aimantation pour différents systèmes à comparer avec l'*échantillon 2-3* ($Fe_{80}Rh_{20}$) qui présente l'aimantation la plus élevée parmi les trois compositions étudiées. Nous rappelons que la distribution des espèces chimiques dans la particule est de type cœur de Rh-coquille de Fe, la coquille comportant a priori deux couches de Fe pour cette composition. Ce type de distribution nous a amené à comparer notre système à du Fe déposé en épitaxie sur des surfaces de Rh. Nous n'avons malheureusement pas trouvé dans la littérature de données pour les surfaces de Rh de type (110) ou (111), qui pourtant étant plus denses, seraient vraisemblablement les faces exposées du cœur de Rh. Seules des faces (001) et (100) sont considérées ici.

Système	Ech. 2-3	$Fe_{80}Rh_{20}$ massif	Fe massif	NP_S de Fe de structure amorphe et taille 2 nm	2 MC de Fe sur Rh (001) ou (100)
Valeur d'aimantation ($\mu_B/at. Fe$)	1,3	>2,9 (Shirane et al. 1964)	2,2	2,5 (Margeat et al. 2005)	~0 (Hayashi et al. 2001)

Tableau 2-6 : Valeurs de l'aimantation pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ de l'*échantillon 2-3* et valeurs de référence. MC = monocouche.

Nous pouvons observer que la valeur de l'aimantation mesurée pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ est très faible en comparaison à celle du massif de même composition. Comparée à du Fe pur massif ou sous forme de NP_S , l'aimantation du système étudié est également plus faible. Compte tenu de l'étude Mössbauer, la faible valeur de l'aimantation ne résulte pas d'un effet d'oxydation partielle. "L'empoisonnement" du fer est à relier aux contraintes structurales imposées par à son interaction avec le cœur de Rh. Ainsi, l'aimantation de 2MC de fer déposées sur des surfaces de types Rh(100) ou Rh(001) est rapportée égale à 0 après une étude XMCD. Notons toutefois que cette technique ne voit que les contributions ferromagnétiques : les atomes de fer pouvaient être porteurs d'un moment magnétique mais couplés antiferromagnétiquement entre eux, compte tenu des contraintes structurales liées à la croissance en épitaxie. Une contribution antiferromagnétique, ou du moins un système de spins frustrés, peut être envisagé pour les *échantillons 2-3,5*, en accord avec la large

susceptibilité différentielle observée à fort champ sur les cycles d’hystérésis ; c’est ce que nous cherchons à mettre en évidence par des mesures complémentaires de Mössbauer sous champ.

Nous avons, dans un deuxième temps comparé le comportement des NP_S Rh@Fe à celui d’un autre système cœur-coquille étudié au laboratoire, les NP_S Rh@Co.

Le Tableau 2-7 reprend les principales données magnétiques obtenues par SQUID pour les systèmes Rh@Fe et Rh@Co. Les cycles d’hystérésis enregistrés à 2K pour les trois échantillons de NP_S de Fe_xRh_{1-x} (Rh@Fe) (*Echantillons 2-3, 2-4 et 2-5*) sont également présentés en comparaison avec ceux de NP_S de Co_xRh_{1-x} (Rh@Co) (Figure 2-18).

	Rh@Fe			Rh@Co		
	Fe ₈₀ Rh ₂₀	Fe ₅₀ Rh ₅₀	Fe ₂₀ Rh ₈₀	Co ₇₅ Rh ₂₅	Co ₅₀ Rh ₅₀	Co ₂₅ Rh ₇₅
d _{TEM} (σ)(nm)	2,1 (0,6)	2,2(0,7)	-	1,7(0,3)	1,7(0,4)	2,3(0,6)
nbr. atomes (cœur de Rh)	~72	~224	-	~70	~140	~465
nbr. atomes (coquille de Fe ou Co)	~288	~224	-	~210	~140	~155
T _B (K)	3	7	3	13,2	10,9	6,9
M _S (A.m ² /kg _{3d})	130	50	39	205	180	80
M _S (μ _B /at. 3d)	1,3	0,5	0,39	2,2	1,9	0,8
K _{eff} (J/m ³)	2,5·10 ⁵	0,5·10 ⁵	-	8,6·10 ⁶	10·10 ⁶	-

Tableau 2-7 : Données magnétiques pour les systèmes de NP_S de Fe@Rh et Co@Rh

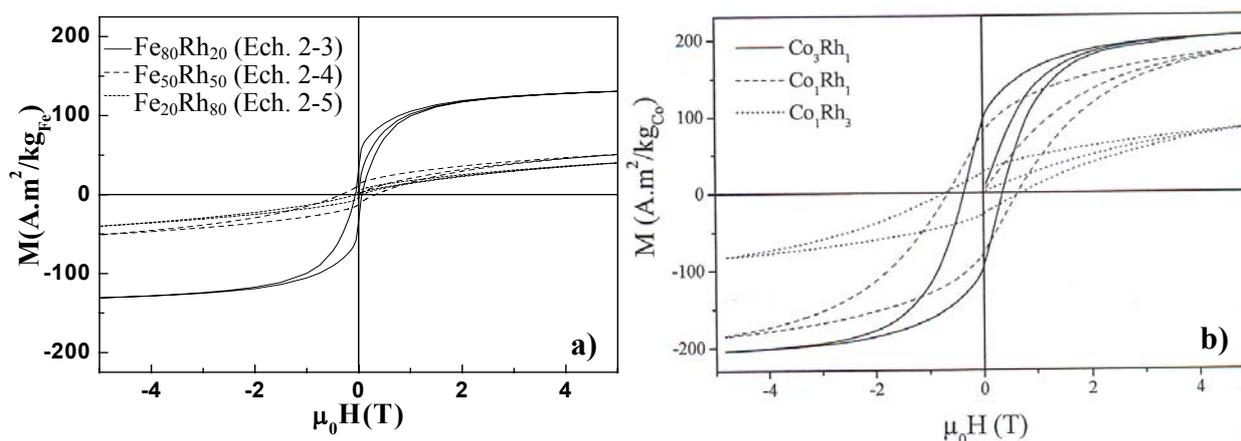


Figure 2-18 : Cycles d’hystérésis mesurés à T=2K pour les systèmes : a). Rh@Fe; b). Rh@Co.

Point commun à ces deux systèmes, une forte susceptibilité différentielle subsiste à fort champ, les cycles d’hystérésis ne sont pas saturés à 5T. Toutefois l’origine de ce

phénomène est sans doute différente pour les deux systèmes. Elle a été attribuée à une structure en oursin des spins des atomes de cobalt en surface dans le cas de NP_S de Rh@Co, et serait à relier à une composante antiferromagnétique ou à des frustrations à l'interface Fe/Rh dans le cas des NP_S Rh@Fe. Pour les NP_S à faible teneur en Rh (< 50%), les valeurs d'aimantation à 5T pour ces deux systèmes sont en conséquence très différentes : un renforcement de l'aimantation par rapport au massif a été observé pour le système Rh@Co, traduisant la polarisation des atomes de Rh au cœur des NP_S et l'exaltation du moment magnétique des atomes de Co en surface. Dans le système Rh@Fe, les atomes de Rh sont eux aussi polarisés, comme nous le verrons dans le chapitre suivant (étude XMCD), mais l'aimantation globale du système reste faible, probablement en accord avec les contraintes structurales imposées aux couches de fer. Il est en effet très connu, que le moment magnétique et l'ordre ferromagnétique résistent mieux aux variations de paramètre de maille pour le Co que pour le Fe. Autre différence apparente entre les deux systèmes, l'aimantation des NP_S Rh@Fe varie brusquement de la composition Fe₈₀Rh₂₀ à la composition Fe₅₀Rh₅₀ alors que ce phénomène ne se produit qu'entre les compositions Co₅₀Rh₅₀ et Co₂₅Rh₇₅ pour le système Rh@Co. En fait, il faut être très vigilant quant à l'interprétation de ces données puisque les tailles des NP_S ne sont pas identiques, ce qui peut avoir des conséquences importantes à cette échelle de taille. Nous pouvons d'ailleurs discuter qualitativement des variations observées en nous appuyant sur le modèle simple de cluster à couche complète décrit précédemment. Dans le Tableau 2-7, le nombre d'atomes de Rh dans le cœur et de Fe ou de Co à la surface sont rappelés pour chaque composition étudiée. Les situations sont très voisines pour les NP_S à faible teneur en Rh, en revanche pour la composition 50/50, le système Rh@Fe présente une taille moyenne supérieure et donc un cœur Rh bien plus gros que l'échantillon Rh@Fe de composition Fe₈₀Rh₂₀ et plus difficilement polarisable. Une augmentation aussi brutale de la taille du cœur Rh n'est observée que pour l'échantillon riche en Rh du système Rh@Co. Une première hypothèse consiste à attribuer la variation du moment magnétique à la diminution du moment magnétique porté par les atomes de Rh. Nous verrons lors de l'étude XMCD que le moment magnétique du Fe décroît aussi brutalement lorsque les NP_S sont enrichies en Rh.

Les valeurs de la constante d'anisotropie du système Rh@Fe sont près de deux ordres de grandeur plus faibles que celles obtenues pour le système Rh@Co en accord avec la plus faible anisotropie du Fe (mesurée à $3,7 \cdot 10^5$ J/m³ pour les NP_S de Fe).

Il résulte que pour un même type de distribution des espèces chimiques dans la NP, le système Rh@Fe a un comportement magnétique très différent de celui du système Rh@Co.

Les propriétés structurales du Fe semblent dominer les propriétés magnétiques du système Rh@Fe.

5.3. Mesures de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD)

Le dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) est une des plus puissantes techniques utilisées aujourd'hui pour déterminer le comportement magnétique spécifique aux éléments présents dans un échantillon magnétique. Nous avons réalisé des mesures pour les NP_s de Fe₈₀Rh₂₀ (*Echantillon 2-3*) et de Fe₅₀Rh₅₀ (*Echantillon 2-4*), l'échantillon Fe₂₀Rh₈₀, très peu magnétique n'a pas été étudié. Des mesures au seuil L_{3,2} du Fe et M_{3,2} du Rh ont été effectuées en collaboration avec le Dr. Kai Fauth au service synchrotron de BESSY II en Allemagne, sur la ligne de lumière polarisée circulairement PM3. Les mesures au seuil L_{3,2} du Rh ont été réalisées à l'ESRF à Grenoble sur la ligne ID12 en collaboration avec le Dr. Andrei Rogalev.

Le principe général (voir également dans Annexe II) consiste à mesurer pour un échantillon magnétique aligné sous champ, deux spectres d'absorption, un avec la lumière polarisée gauche (LCP) et l'autre avec la lumière polarisée droite (RCP). L'absorption d'un photon est accompagnée d'une transition électronique d'un niveau de cœur vers un état vide au niveau de Fermi. Dans le cas du Fe, une transition de type 2p→3d a lieu pour l'absorption de photon au seuil L_{3,2}. Suivant la direction de la polarisation, les électrons de spin *up* et *down* transitent préférentiellement. Par exemple la LCP excite 62,5% d'électrons spin-down et 32,5% d'électrons spin-up au seuil L₃ (25% et 75% respectivement au seuil L₂).

Dans les matériaux magnétiques, il y a une différence entre la population de spins *up* et de spin *down* au niveau de Fermi. Ainsi la bande *d* agit comme un détecteur de spin : la probabilité que les électrons *p* soient absorbés dans la bande *d* dépend de leur spin, ce qui donne lieu au dichroïsme. La différence des spectres d'absorption enregistrés en LCP et RCP correspond au signal XMCD qui est proportionnel au moment magnétique de l'élément sondé. Toutefois, la proportionnalité entre le signal XMCD et le moment magnétique est approximative, l'erreur introduite dans la détermination du moment magnétique par XMCD est approximativement de 10-20% dans le cas du Fe et peut atteindre 30% dans le cas du Rh (Tomaz et al. 1998b).

Un signal XMCD est également obtenu si une seule direction de polarisation est utilisée et si l'échantillon est soumis à des champs magnétiques de directions opposées. C'est ce protocole expérimental que nous avons utilisé.

5.3.1. Fe - XMCD

Les mesures effectuées au seuil $L_{3,2}$ du Fe et comme nous verrons par la suite, au seuil $M_{3,2}$ du Rh nécessitent un vide avancé (environ 10^{-9} mbar), car nous devons travailler dans le domaine des rayons X mous. L'échantillonnage est réalisé en déposant une goutte provenant d'une redispersion des NP_S sur un substrat de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Pour éviter l'oxydation pendant l'introduction de l'échantillon à l'intérieur de l'aimant de mesure, une boîte à gants a été adaptée à l'ensemble de l'installation. Un spectre d'absorption des NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ de l'échantillon **2-3** obtenu en l'absence de champ magnétique, est présenté dans la Figure 2-19 en comparaison avec le spectre obtenu pour un lot de NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ partiellement oxydé par introduction volontaire de quelques ppm d'oxygène. Pour ce type de spectre, l'oxydation se traduit par l'apparition de pics supplémentaires à des énergies légèrement supérieures à celle de l'absorption du Fe métallique, comme observé sur la Figure 2-19 pour l'échantillon partiellement oxydé. En revanche, le spectre obtenu pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ ne présente aucun signal correspondant au Fe oxydé, comme nous l'avons déjà confirmé par spectroscopie Mössbauer et absorption de rayons X au seuil K du Fe. Cette expérience valide l'échantillonnage réalisé.

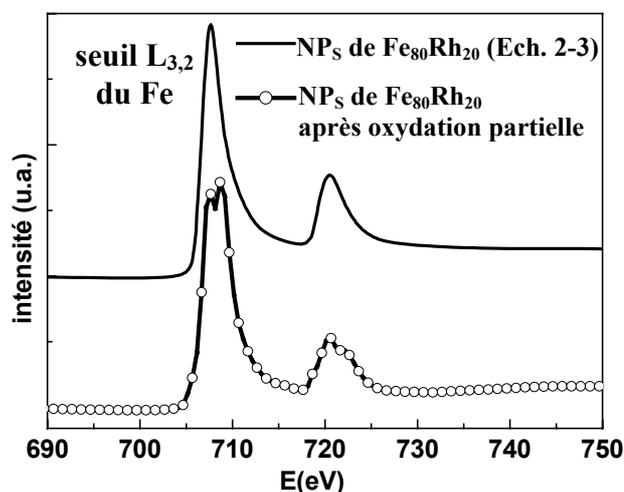


Figure 2-19 : Mesures XAS au seuil $L_{3,2}$ du Fe pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (Ech. 2-3) et pour les mêmes NP_S partiellement oxydées.

Pour obtenir le signal XMCD, quatre spectres différents ont été mesurés, deux pour un champ +3T et deux pour un champ -3T. La polarisation des photons incidents est de 0,93. L'intensité d'absorption a été normalisée par rapport à une grille d'or qui est mesurée en parallèle à l'échantillon. La température de mesure est d'approximativement 10K. Elle est

obtenue par contact entre le support de l'échantillon et un doigt refroidi à l'hélium. Les spectres enregistrés au même champ, ont été ensuite corrigés et moyennés. Les deux spectres résultants sont utilisés pour obtenir le signal XMCD. L'application des *règles de sommes* (Chen et al. 1995) sur les spectres d'absorption et XMCD permettent d'obtenir les valeurs du moment magnétique orbital (μ_L) et du moment magnétique de spin (μ_S) de l'atome sondé conformément aux équations (1) et (2) :

$$\mu_L = -\frac{4}{3} \cdot \frac{qq}{2 \cdot rr} \cdot n_h^{3d} \cdot \mu_B \cdot \frac{1}{polarisation} \quad (1)$$

$$\mu_S = \frac{-2 \cdot pp - 4 \cdot (qq - pp)}{2 \cdot rr} \cdot n_h^{3d} \cdot \mu_B \cdot \frac{1}{polarisation} + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \quad (2)$$

où n_h^{3d} représente le nombre de trous, c'est à dire le nombre d'états électroniques $3d$ inoccupés par atome dans le cas de métaux magnétiques. Dans les NP_S, le nombre de trous est une valeur inconnue qui est souvent supposée identique à la valeur du massif. Pour le Fe nous avons considéré $n_h^{3d}=3,5$. Le terme $\langle T_z \rangle$ qui dérive des interactions dipolaires est habituellement négligé. Le terme pp représente la valeur de l'intégrale de la différence des spectres sur le seuil L_3 et qq , la valeur de l'intégrale sur la différence des deux seuils (L_3 et L_2), c'est à dire l'intégrale du signal XMCD. Le terme rr est la valeur de l'intégrale de la différence entre le spectre moyen (Figure 2-20c) et une fonction standard "two-step". Cette fonction a pour rôle d'éliminer du spectre d'absorption la partie correspondant à l'excitation des électrons p dans le continuum et nous permet de garder ainsi uniquement la partie décrivant les transitions vers les états d vides. L'application de ces règles, dans le cas de l'*Echantillon 2-3* de NP_S de Fe₈₀Rh₂₀, est détaillée Figure 2-20.

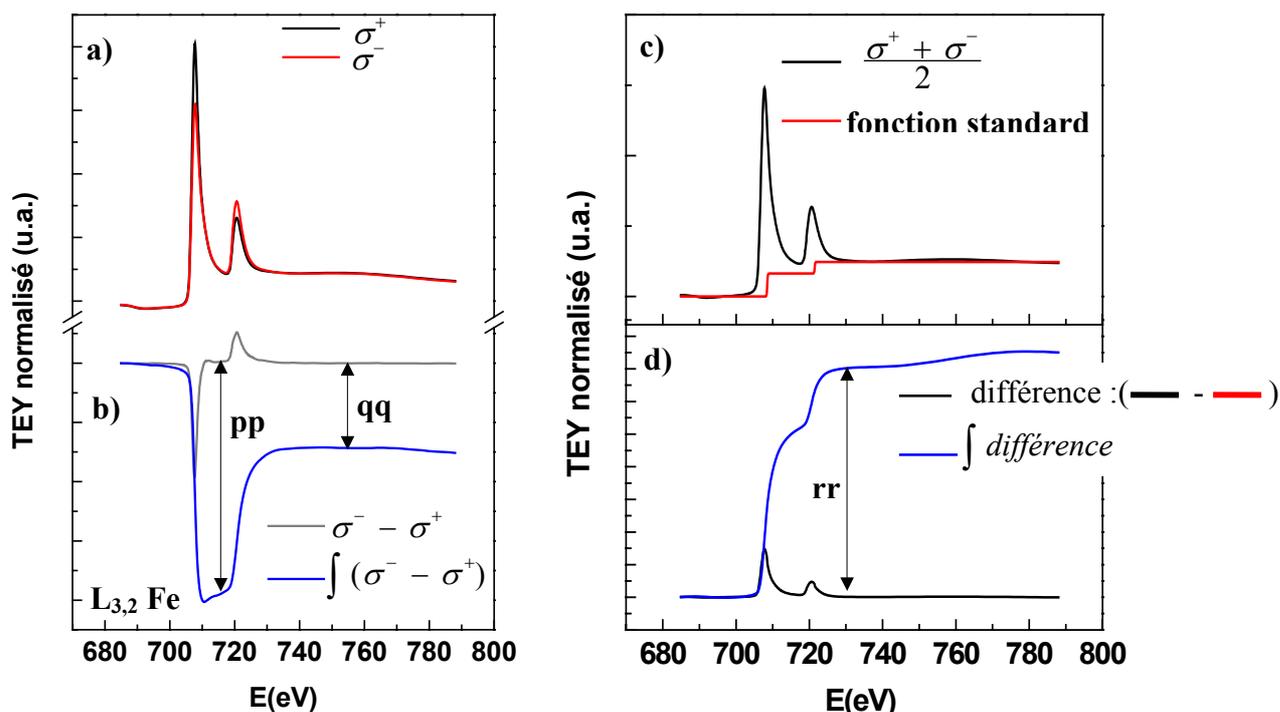


Figure 2-20 : a). Spectres d'absorption enregistrés à $+2,5T$, $-2,5T$, et $10K$ au seuil $L_{3,2}$ du Fe pour des NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$. Le premier pic est caractéristique du seuil L_3 (transition $2p_{3/2} \rightarrow 3d$) alors que le deuxième est caractéristique du seuil L_2 (transition $2p_{1/2} \rightarrow 3d$) ; b). La courbe grise représente la différence entre les deux spectres d'absorption. La courbe bleue correspond à l'intégrale de cette différence ; c). La courbe noire représente la moyenne des deux spectres d'absorption et la courbe rouge est une fonction standard "two-step" ; d). Différence entre la moyenne et la fonction standard (courbe noire) et l'intégrale sur cette différence (courbe bleue).

Les premières estimations du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin du Fe, pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ sont présentées dans le Tableau 2-8. Une approche identique a été suivie pour la composition $Fe_{50}Rh_{50}$, dont les spectres d'absorption et le signal dichroïque sont présentés en comparaison à ceux de l'échantillon $Fe_{80}Rh_{20}$ (Figure 2-21), et les données extraites sont rapportées au Tableau 2-8.

Echantillon	H(T)	T(K)	μ_S^{Fe} /trou	μ_L^{Fe} /trou	μ_S^{Fe} /atome	μ_L^{Fe} /atome	μ_L^{Fe} / μ_S^{Fe}	μ_{total}
$Fe_{80}Rh_{20}$ (Ech. 2-3)	3	10	0,26	0,02	0,92	0,09	0,10	1,01
$Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 2-4)	3	10	0,056	0,006	0,19	0,02	0,10	0,21

*marge d'erreur 10-20%

Tableau 2-8 : Valeurs brutes du moment magnétique de spin et du moment magnétique orbital déterminées par mesures XMCD pour les NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (Ech. 2-3) et pour les NP_S de $Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 2-4)

Dans le cas des NP_S de taille très faible comme celles étudiées ici, il a été montré que l'effet de saturation du rendement de courant de photoabsorption (TEY) est négligeable (Fauth 2004). Ainsi, aucune correction n'a été appliquée aux valeurs que nous avons trouvées. En revanche, les moments magnétiques mesurés au champ appliqué de 3T ne sont pas saturés, ce qui signifie que les valeurs listées dans le Tableau 2-8 sont en fait des valeurs par défaut.

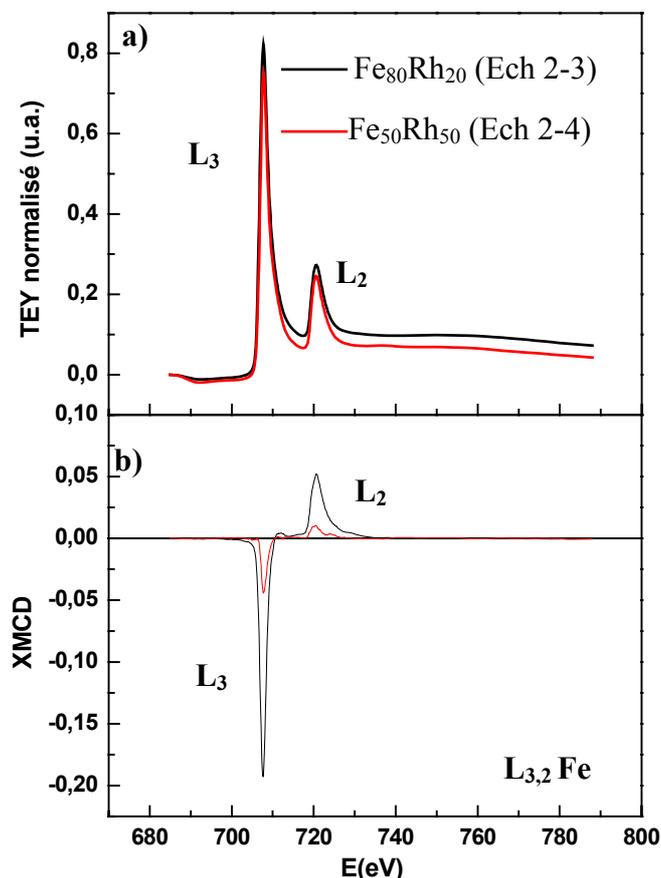


Figure 2-21 : a). Spectres d'absorption et b). signal dichroïque de NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ (Ech. 2-3) et Fe₅₀Rh₅₀ (Ech.2-4)

5.3.2. Rh - XMCD

5.3.2.1. M_{3,2} Rh - XMCD

Les spectres d'absorption des NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ (Echantillon 2-3) au seuil M_{3,2} de Rh pour des champs de respectivement $\pm 1T$ à 10K sont présentés dans la Figure 2-22. Un léger dichroïsme a été mis en évidence. Le signal XMCD pour les atomes de Rh possède le même signe que celui des atomes de Fe (Figure 2-22b,c), ce qui est en accord avec un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et de Rh (Tomaz et al. 1998b), et confirme le

caractère bimétalliques des NP_S. Cependant, la faible section efficace d'absorption au seuil M_{3,2} du Rh (Tomaz et al. 1998a ; Tomaz et al. 1998b) et le faible champ appliqué pour effectuer la mesure (aimantation non-saturée), rendent impossible l'évaluation complète de ces données.

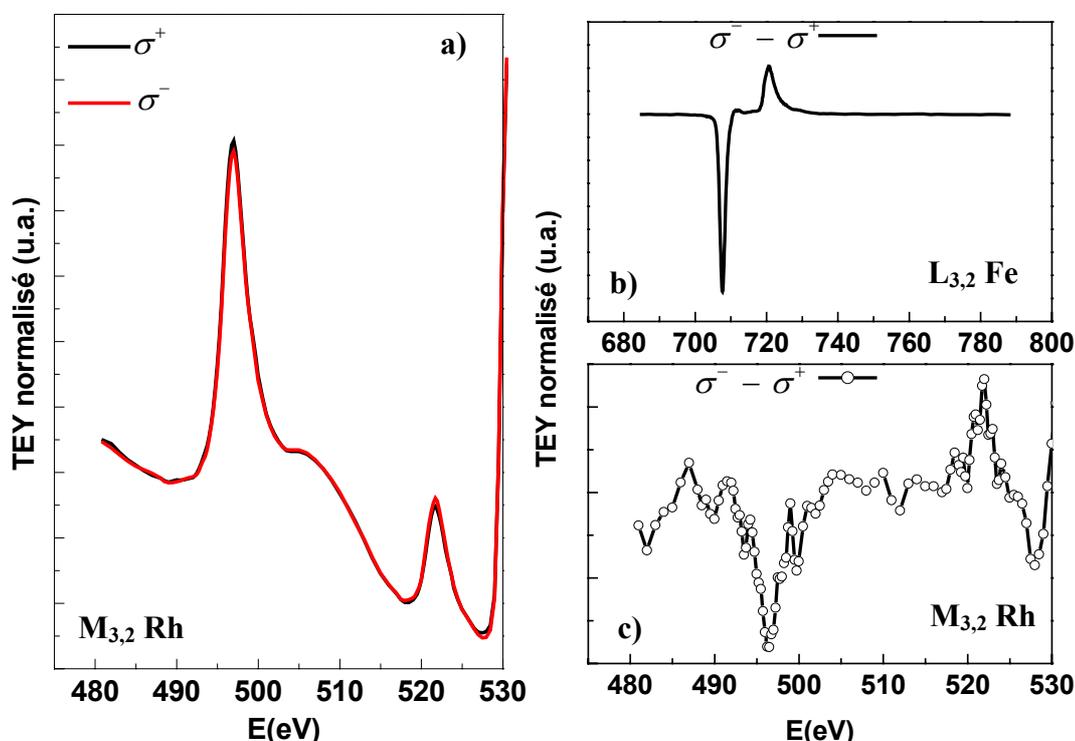


Figure 2-22 : a). Spectres d'absorption enregistrés à +1T et -1T et 10K au seuil M_{3,2} du Rh pour des NP_S de Fe₈₀Rh₂₀. Signal XMCD b) au seuil L_{3,2} du Fe et c) au seuil M_{3,2} du Rh.

5.3.2.2. L_{3,2} Rh - XMCD

Des mesures XMCD au seuil L_{3,2} du Rh ont également été effectuées à la ligne synchrotron ID12 ESRF à Grenoble, en mode fluorescence cette fois. Les spectres d'absorption et le signal dichroïque sont représentés Figure 2-23 pour les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ (**Echantillon 2-3**) et Fe₅₀Rh₅₀ (**Echantillon 2-4**). Elles ont mis clairement en évidence la polarisation des atomes de Rh dans ces deux échantillons. Les données ont été traitées par Alevtina Smekhova, en stage post-doctoral à l'ESRF et sont présentées dans le Tableau 2-9 après correction de polarisation et en normalisant au seuil L₃. Le degré de polarisation des photons incidents est très faible seulement 10% au seuil L₃ et 4% au seuil L₂. Les valeurs de moment de spin et orbitaire sont données par trou, puis par atome. En effet, nous avons pris

en compte deux configurations probables pour les électrons de valence du Rh respectivement : $4d^7 5s^2$ (nombre de trous $n_{4d}=3$) et $4d^8 5s^1$ ($n_{4d}=2$).

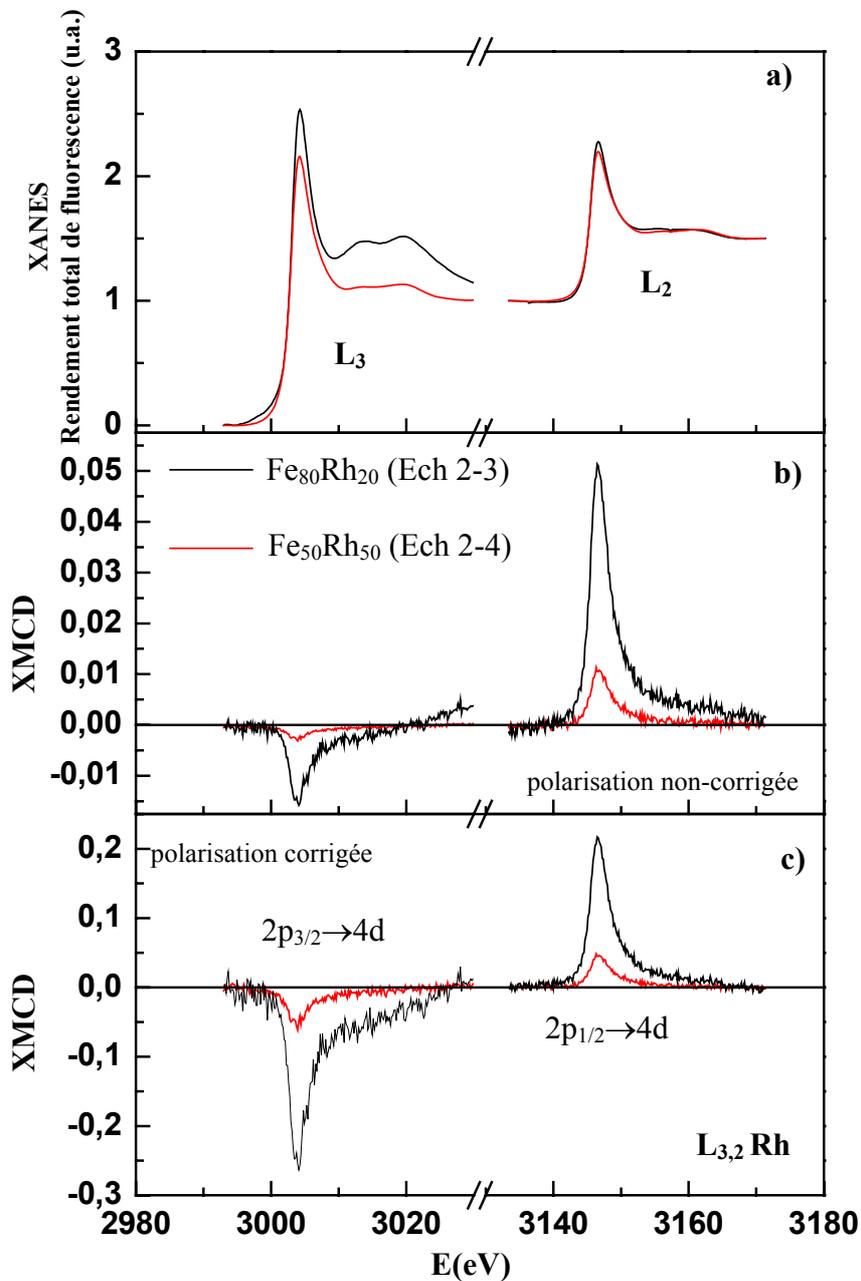


Figure 2-23 : Spectres d'absorption (a) et signal XMCD respectivement sans (b) et avec (c) corrections de polarisation au seuil $L_{3,2}$ du Rh pour les NP_s de $Fe_{80}Rh_{20}$ (Ech. 2-3) et pour les NP_s de $Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 2-4) enregistrés à 10K et 6T.

Echantillon	Fe ₈₀ Rh ₂₀ (Ech. 2-3)	Fe ₅₀ Rh ₅₀ (Ech. 2-4)
	H=6T ; T=10K	
μ_S^{Rh} /trou	0,27	0,068
μ_L^{Rh} /trou	0,03	0,005
μ_S^{Rh} /atome	n _{4d} =2 (4d ⁸ 5s ¹)	0,136
	n _{4d} =3 (4d ⁷ 5s ²)	0,204
μ_L^{Rh} /atome	n _{4d} =2 (4d ⁸ 5s ¹)	0,011
	n _{4d} =3 (4d ⁷ 5s ²)	0,016
μ_L^{Rh} / μ_S^{Rh}	0,11	0,074
μ_{total}	0,6 (n _{4d} =2) et 0,9 (n _{4d} =3)	0,15 (n _{4d} =2) et 0,22 (n _{4d} =3)

*marge d'erreur jusqu'à 30%

Tableau 2-6 : Valeurs de moments magnétiques de spin et orbital pour le Rh dans les Ech 2-3 et 2-4

5.3.3. Discussion

Un traitement qualitatif des données obtenues par XMCD nous permet tout d'abord de confirmer la polarisation du Rh et le caractère bimétallique des NP_S.

Nous avons comparé, autant que faire se peut, puisque les mesures ont été réalisées à des champs différents i.e. pour des états de saturation différents des échantillons, les valeurs de μ_{total} avec celles déduites des mesures SQUID (Tableau 2-7). Les valeurs sont en bon accord, compte rendu des incertitudes de mesures et des extrapolations en champ nécessaires, pour la composition 50/50. En revanche, un écart important est suggéré pour la composition Fe₈₀Rh₂₀. Ceci soulève la question de la structure électronique du Fe et du Rh. Des deux configurations électroniques envisagées pour le Rh, celle en 4d⁸5s¹ permet toutefois un meilleur accord entre les données SQUID et XMCD. Nous retiendrons donc les valeurs de 0,6 et 0,15 μ_B pour les *échantillons 2-3* et *2-4* respectivement.

La comparaison aux données de la littérature nous montre que pour l'*échantillon 2-3*, le moment induit sur les atomes de Rh est plus faible que celui observé pour ces atomes par diffraction de neutrons, dans l'alliage contenant 35% at. Rh (1 μ_B) (Shirane et al. 1964). Il est également un peu plus faible que celui obtenu par mesures XMCD au seuil M_{3,2} pour l'alliage Fe₇₇Rh₂₃ (0,75 μ_B) (Harp et al. 1995). En revanche, il est comparable à celui calculé pour le Rh se trouvant comme impureté dans le Fe (0,6 μ_B). Une comparaison avec le système Rh@Co montre également que la polarisation du Rh est plus faible dans notre système pour les deux compositions (Co₃Rh₁ - μ_{Rh} =0,94 μ_B et Co₁Rh₁ - μ_{Rh} =0,55 μ_B).

	XMCD		SQUID				
	μ_t^{Fe} (3T)	μ_t^{Rh} (6T)		(3T)		(5T)	
		n=2	n=3	$\mu/at. Fe(\mu_B)$	$\mu/at. FeRh(\mu_B)$	$\mu/at. Fe(\mu_B)$	$\mu/at. FeRh(\mu_B)$
Fe₈₀Rh₂₀ (Ech. 2-3)	1,01	0,6	0,9	1,2	0,99	1,3	1,05
Fe₅₀Rh₅₀ (Ech. 2-4)	0,21	0,15	0,22	0,4	0,2	0,5	0,25

Tableau 2-7 : Comparaison entre les valeurs de moment magnétique total obtenues par XMCD et SQUID.

Nous pouvons maintenant mieux cerner l'origine de la baisse brutale de l'aimantation entre les compositions Fe₈₀Rh₂₀ et Fe₅₀Rh₅₀ le moment magnétique du Fe est presque divisé par 5 et celui du Rh par 4. La diminution de la polarisation du Rh s'explique compte tenu de l'augmentation de la taille du cœur de Rh, et de la diminution de l'interface Fe/Rh lorsqu'on change la composition.

La forte diminution du moment magnétique du Fe traduirait en première approche la dispersion des atomes de fer en surface du cœur de Rh et donc la difficulté à maintenir des couplages ferromagnétiques.

Conclusion

La décomposition en une seule étape des précurseurs de rhodium et de fer, respectivement Rh(C₃H₅)₃ et Fe[N(Si(CH₃)₃)₂], a conduit à des NP_S formées d'un cœur de Rh et d'une coquille de Fe (Rh@Fe). La distribution chimique adoptée par ces NP_S est la conséquence directe des cinétiques de décomposition très différentes des deux complexes sélectionnés, en présence de dihydrogène. Etant donné que les amidures et complexes polyoléfiniques sont connus pour d'autres éléments que le Fe ou le Rh, cette méthode pourrait facilement être généralisée pour synthétiser d'autres NP_S de type cœur-coquille.

Les études structurales réalisées par WAXS et XAFS, ainsi que le suivi de la réaction au cours de temps pour les NP_S de composition Fe₈₀Rh₂₀ sont en accord avec un cœur de Rh de structure *cfc* et une coquille *amorphe* de Fe. Les propriétés magnétiques de NP_S de FeRh ont été sondées par mesures SQUID, XMCD et spectroscopie Mössbauer. Contrairement à ce qui était attendu par référence au système CoRh, l'association des éléments *3d* et *4d* au sein de ces NP_S ne conduit ni à une exaltation de l'aimantation, ni à une exaltation de l'anisotropie, bien que les mesures d'XMCD confirment la polarisation du Rh. Nous

attribuons ces résultats à la déformation structurale imposée à la coquille fer par le cœur Rh, comme cela a été observé dans le cas de MC, déposées sur substrats plans de Rh. Un système de spin frustré, et peut être dans certains cas des interactions antiferromagnétiques peuvent se mettre en place entre atomes de fer. Des calculs théoriques seront nécessaires pour mieux comprendre l'ordre magnétique dans ces systèmes et sa relation à l'ordre chimique.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons la stratégie que nous avons mise au point pour modifier la structure et l'ordre chimique de ces NP_S FeRh et ainsi pouvoir apporter des éléments de réponse quant à la relation entre leurs propriétés magnétiques et les facteurs chimiques et structuraux.

Bibliographie du Chapitre II

Andersen, R. A.; Faegri, K.; Green, J. C.; Haaland, A.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P.; Rypdal, K. "Synthesis of Bis[bis(trimethylsilyl)amido]iron(II). Structure and Bonding in $M[N(SiMe_3)_2]_2$ (M = Manganese, Iron, Cobalt): Two-Coordinate Transition-Metal Amide." *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782-1786.

Bansmann, J.; Baker, S. H.; Binns, C.; Blackman, J. A.; Bucher, J.-P.; Dorantes-Davila, J.; Dupuis, V.; Favre, L.; Kechrakos, D.; Kleibert, A.; Meiwes-Broer, K.-H.; Pastor, G. M.; Perez, A.; Toulemonde, O.; Trohidou, K. N.; Tuaille, J.; Xie, Y. "Magnetic and Structural Properties of Isolated and Assembled Clusters." *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *56*(6-7), 189-275.

Bazin, D.; Rehr, J. J. "Limits and Advantages of X-ray Absorption Near Edge Structure for Nanometer Scale Metallic Clusters." *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(45), 12398-12402.

Beckhaus, R. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; W.A. Herrmann New York, **2000**; Vol. 9.

Billas, I. M.; Chatelain, A.; Heer, W. A. d. "Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters." *Science.* **1994**, *265*, 1682-1684.

Busch, M.; Gruyters, M.; Winter, H. "Spin Polarization, Structure and Chemical Composition of the Rh/Fe(100) Interface." *Surf. Sci.* **2005**, *582*, 31-41.

Chen, C. T.; Idzerda, Y. U.; Lin, H.-J.; Smith, N. V.; Meigs, G.; Chaban, E.; Ho, G. H.; Pellegrin, E.; Sette, F. "Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt." *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*(1), 152 -155.

Choukroun, R.; Caro, D. d.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Snoeck, E. "H₂-Induced Structural Evolution In Non-Crystalline Rhodium Nanoparticles." *New J. Chem.* **2001**, *25*(4), 525 - 527.

Cordente, N.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M.-J. "Chemisorption on Nickel Nanoparticles of Various Shapes: Influence on Magnetism." *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*(10), 6358-6365.

Cox, A. J.; Louderback, J. G.; Bloomfield, L. A. "Experimental Observation of Magnetism in Rhodium Clusters." *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 923-926.

Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P. "Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$." *Science.* **2004**, *303*, 821.

Fauth, K. "How well does Total Electron Yield Measure X-ray Absorption in Nanoparticles?" *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*(15), 3271-3273.

Gatte, R. R.; Phillips, J. "Dynamic Phase Behavior of Graphite-Supported Iron-Rhodium Catalysts during Oxidation-Reduction." *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5961-5968.

Gruner, M. E.; Hoffmann, E.; Entel, P. "Instability of the Rhodium Magnetic Moment as the Origin of the Metamagnetic Phase Transition in α -FeRh." *Phys. Rev. B.* **2003**, *67*(6), 064415-064424.

Guslienko, K. Y.; Chubykalo-Fesenko, O.; Mryasov, O.; Chantrell, R.; Weller, D. "Magnetization Reversal via Perpendicular Exchange Spring in FePt/FeRh Bilayer Films." *Phys. Rev. B.* **2004**, *70*(10), 104405-104410.

Hanisch, K.; Keune, W.; Brand, R. A.; Binek, C.; Kleemann, W. "Interface Alloying and Magnetic Properties of Fe/Rh Multilayers." *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*(10), 6528.

Harp, G. R.; Parkin, S. S. P.; O'Brien, W. L.; Tonner, B. P. "Induced Rh Magnetic Moments in Fe-Rh and Co-Rh Alloys using X-ray Magnetic Circular Dichroism." *Phys. Rev. B.* **1995**, *51*(17), 12037-12040.

- Hayashi, K.; Sawada, M.; Harasawa, A.; Kimura, A.; Kakizaki, A.** "Structure and Magnetism of Fe Thin Films Grown on Rh(001) Studied by Photoelectron Spectroscopy." *Phys. Rev. B.* **2001**, *64*, 054417-054423.
- Hernando, A.; Navarro, E.; Multigner, M.; Yavari, A. R.; Fiorani, D.; Rosenberg, M.; Filoti, G.; Caciuffo, R.** "Boundary Spin Disorder in Nanocrystalline FeRh Alloys." *Phys. Rev. B.* **1998**, *58*(9), 5181-5184.
- Ko, H. Y. Y.; Suzuki, T.** "Synthesis and Magnetic Properties of Self-Organized FeRh Nanoparticles." *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*(9), 09J103-109J105.
- Kuncser, V.; Rosenberg, M.; Principi, G.; Russo, U.; Hernando, A.; Navarro, E.; Filoti, G.** "Magnetic Interactions in Nanocrystalline FeRh Alloys Studied by in Field Mossbauer Spectroscopy." *J. Alloys Compd.* **2000**, *308*(1-2), 21-29.
- Long, G. J.; D. Hautot; Pankhurst, Q. A.; Vandormael, D.; Grandjean, F.; Gaspard, J. P.; Briois, V.; Hyeon, T.; Suslick, K. S.** "Mössbauer-Effect and X-Ray-Absorption Spectral Study of Sonochemically Prepared Amorphous Iron." *Phys. Rev. B.* **1998**, *57*(17), 10 716-10722.
- Margeat, O.** "Effets de taille et de surface sur les propriétés physiques des NP_S superparamagnétiques." Thèse de l'Université Paul Sabatier, **2005**, Toulouse.
- Margeat, O.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Respaud, M.** "Synthesis of Iron Nanoparticles: Size Effects, Shape Control and Organisation." *Progress in Solid State Chemistry.* **2005**, *33*(2-4), 71-79.
- Navarro, E.; Hernando, A.; Yavari, A. R.; Fiorani, D.; Rosenberg, M.** "Grain-Boundary Magnetic Properties of Ball-Milled Nanocrystalline Fe_xRh_{100-x} Alloys." *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*(4), 2166-2172.
- Paduani, C.; da Silva, E. G.** "Electronic Structure of Gamma-Iron." *J. Magn. Magn. Mater.* **1994**, *134*(1), 161-166.
- Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J.** "Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics." *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(31), 7584-7593.
- Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B.** "Shape Control of Platinum Nanoparticles." *Advanced Functional Materials.* **2007**, *17*(13), 2219-2228.
- Shirane, G.; Chen, C. W.; Flinn, P. A.; Nathans, R.** "Hyperfine Fields and Magnetic Moments in the FeRh System." *J. Appl. Phys.* **1963a**, *34*(4), 1044-1045.
- Shirane, G.; Chen, C. W.; Flinn, P. A.; Nathans, R.** "Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys." *Phys. Rev.* **1963b**, *131*(1), 183-190.
- Shirane, G.; Nathans, R.; Chen, C. W.** "Magnetic Moments and Unpaired Spin Densities in the Fe-Rh Alloys." *Phys. Rev.* **1964**, *134*(6A), A1547-A1553.
- Spisak, D.; Hafner, J.** "Structural, Magnetic, and Chemical Properties of Thin Fe Films Grown on Rh(100) Surfaces Investigated with Density Functional Theory." *Phys. Rev. B.* **2006**, *73*, 155428-155441.
- Tomaz, M. A.; Lin, T.; Harp, G. R.; Hallin, E.; Sham, T. K.; O'Brien, W. L.** Comparison of X-ray Magnetic Circular Dichroism at the L and M Edges of Mo, Ru, Rh, and Pd. Papers from the 44th national symposium of the AVS. San Jose, California (USA), J. Vac. Sci. Technol. A. **1998a**, *16*, 1359-1363.
- Tomaz, M. A.; Mayo, E.; Lederman, D.; Hallin, E.; Sham, T. K.; O'Brien, W. L.; Harp, G. R.** "Magnetic Properties of Co/Rh (001) Multilayers Studied by X-ray Magnetic-Circular Dichroism." *Physical Review B.* **1998b**, *58*(17), 11493-11500.
- Zitoun, D.; Respaud, M.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Amiens, C.; Chaudret, B.** "Magnetic Enhancement in Nanoscale CoRh Particles." *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*(3), 037203-037201.

CHAPITRE III

Nanoparticules de FeRh obtenues par la méthode amine-borane

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence l'avantage d'utiliser le couple de complexes *amidure / alkyl métallique* pour obtenir, par leur réduction "one pot", des NP_S bimétalliques de type cœur-coquille. Sous H₂, la réduction de Rh(C₃H₅)₃ s'est révélée beaucoup plus rapide que celle de Fe[N(SiMe₃)₂]₂ conduisant ainsi à des NP_S de type cœur de Rh - coquille de Fe (Rh@Fe), possédant des propriétés magnétiques originales.

Dans ce chapitre, nous décrivons une nouvelle méthode de synthèse qui favorise cette fois la décomposition plus rapide de l'amidure de Fe par rapport à celle du complexe Rh(allyl)₃. Les différences structurales et magnétiques qui résultent de ce nouveau type de NP_S de FeRh, en comparaison directe avec le système précédent seront présentées et discutées. Notre démarche a été motivée par la possibilité d'obtenir, dans ce cas, des NP_S avec une distribution inversée des deux espèces chimiques (Fe@Rh), possédant ainsi un cœur métallique magnétique composé d'atomes de Fe et une coquille composée d'atomes de Rh potentiellement protectrice contre l'oxydation.

2. Choix de l'agent réducteur

Afin d'inverser les cinétiques de décomposition des deux précurseurs, respectivement le Rh(C₃H₅)₃ et le Fe[N(SiMe₃)₂]₂, nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'une famille de réducteurs, entièrement organiques : les *amine-boranes* (R₂NH→BH₃).

Très récemment, la faible réactivité de ce type de complexes en comparaison avec des réducteurs classiques (NaBH₄, LiAlH₄), a été mise à profit pour le contrôle de la monodispersité de NP_S d'Au, Ag et Pd (Zheng et al. 2006). Les précurseurs métalliques utilisés étaient respectivement Au(PPh₃)Cl, CF₃COOAg, et l'acétylacétonate de Pd(II). Cependant, l'utilisation des complexes amine-boranes dans la synthèse de NP_S métalliques reste extrêmement limitée.

Notre choix pour ce type d'agent réducteur est le résultat d'une étroite collaboration avec le Dr Gilles Alcaraz, également chercheur au Laboratoire de Chimie de Coordination.

2.1. Point de départ

Les amine-boranes ($R_2NH \rightarrow BH_3$) sont des adduits acide-base de Lewis. Ils présentent l'avantage d'être facilement manipulables du fait de leur grande stabilité à l'air et à l'eau. La complexation du bore par le doublet libre de l'azote rend le proton de l'amine acide, facilitant ainsi la N-déprotonation. Par exemple, la réaction du complexe amine-borane avec *n*-BuLi conduit à la formation de butane et d'aminoborohydrure de lithium (LiR_2NBH_3) (Fisher et al. 1994 ; Shibli et al. 2005), capable de transférer un ion hydrure (H^-) à un substrat électrophile de même façon que les réducteurs classiques ($NaBH_4$, $LiAlH_4$). Après ce transfert d'hydrure, l'amine-borane de départ est ainsi transformé en l'amino-borane correspondant (R_2NBH_2).

Avantage de la méthode : réducteur organique non-ionique qui donne en fin de réaction un composé soluble dans les solvants organiques.

2.1.1. Réactivité d'un amine-borane vis-à-vis du complexe $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$

Nous avons envisagé d'utiliser les complexes amine-boranes pour réaliser successivement la protonation et le transfert d'hydrure sur un même substrat métallique, conduisant *in fine* à la formation du métal au degré d'oxydation 0. Les amidures métalliques, se sont montrés des candidats idéaux pour ce type de réaction. Une proposition de mécanisme de réaction est présentée (Figure 3-1) dans le cas de l'amidure de Fe, en utilisant comme réactif le complexe diisopropylamine-borane $iPr_2NH \rightarrow BH_3$.

Soit la déprotonation et le transfert d'hydrure sont concertés et conduisent directement à l'hydrure de fer **A** (voie 1), soit ce même intermédiaire est obtenu en deux temps par substitution du groupement $N(SiMe_3)_2$ puis transfert d'hydrure intramoléculaire et élimination de diisopropylaminoborane (voie 2). A ce stade, deux possibilités peuvent être envisagées : la première résulterait de l'élimination réductrice d'hexaméthyl-disilazane avec formation de Fe^0 et la deuxième résulterait de la réaction de l'intermédiaire **A** avec un deuxième équivalent de complexe diisopropylamine-borane pour conduire à la formation du dihydrure de Fe (FeH_2). Ce dernier se stabiliserait par élimination réductrice de dihydrogène pour conduire au Fe^0 . Expérimentalement nous observons le dégagement de dihydrogène, la formation de $(Me_3Si)_2NH$ et de iPr_2NBH_2 de façon quasi-exclusive.

Il semblerait donc que la formation de FeH_2 soit la plus probable.

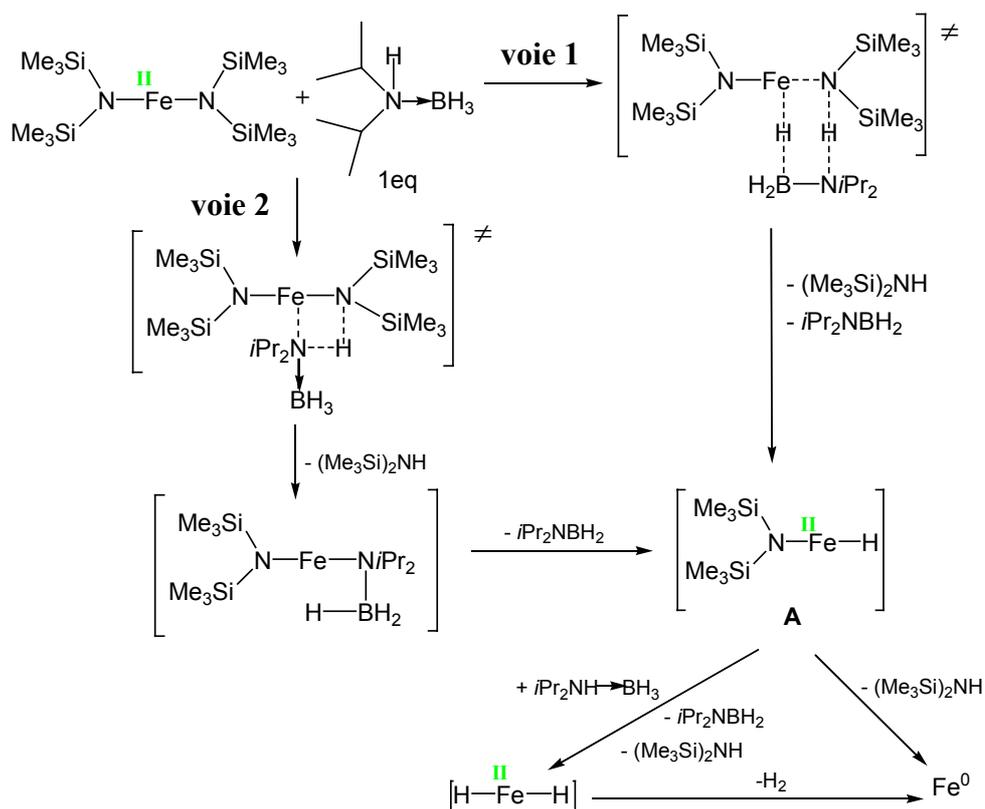


Figure 3-1 : Mécanisme proposé pour la réduction de l'amidure de Fe par un complexe amine-borane.

Il en résulte que la réduction ne se fait pas avec inclusion de B dans les NP_s, comme cela est observé lorsque [BH₄]⁻ est utilisé comme agent réducteur de sels de métaux de transition (Glavee et al. 1993 ; Salgueirino-Maceira et al. 2006). Ce résultat est proche de celui obtenu avec [BEt₃H]⁻, utilisé en combinaison avec NR₄⁺ comme agent stabilisant, pour la réduction de sels métalliques (Kinge et al. 2005). Dans ce cas, le triéthylborane (BEt₃) a été mis en évidence comme sous-produit de la réaction et la formation de borures semble évitée.

Les amino-boranes (R₂N-BH₂) existent sous deux formes en équilibre (Jaska et al. 2003) : une forme monomère et une forme associée comprenant des dimères, trimères et polymères, le degré d'association dépendant de l'encombrement stérique de l'atome d'azote. Pour éviter la formation d'espèces polymériques, nous avons choisi le di-*iso*-propylborane (iPr₂NH→BH₃) comme agent réducteur. L' amino-borane correspondant n'existe que sous forme monomère à cause de l'encombrement stérique du groupe *iso*propyl. Il est également volatil ce qui permet en principe d'en éliminer facilement l'excès du milieu réactionnel. Nous avons également vérifié l'absence de réaction secondaire entre l'amine sous produit de la décomposition du complexe Fe[N(SiMe₃)₂]₂, notamment HN(SiMe₃)₂, et l' amino-borane iPr₂N-BH₂. Un mélange équimolaire des deux produits a été analysé par RMN ¹¹B. Aucune espèce chimique contenant du bore autre que l' amino-borane iPr₂N-BH₂ n'a été détectée, en

parfait accord avec le caractère inerte de cette amine, désactivée par l'effet inductif attractif (–I) du groupement $-\text{SiMe}_3$. Cette amine ne réagit pas non plus avec l'amine-borane de départ.

Une interrogation subsiste : l'influence électronique des molécules d'amino-borane éventuellement coordonnées à la surface des NP_S , spécialement dans le cas des NP_S magnétiques, n'est pas encore connue.

La vitesse de réaction entre l'amidure de Fe et le complexe amine-borane s'est montrée extrêmement rapide. Expérimentalement, une solution du complexe diisopropylamine-borane dans le méthylcyclohexane est ajoutée sous argon à une solution verte d'amidure de Fe dans ce même solvant, préalablement gelée à la température de l'azote liquide (*Echantillon 3-1*). Le méthylcyclohexane n'a été choisi ici que pour se rapprocher des conditions utilisées pour le système Rh@Fe discuté au chapitre II. Après l'ajout du réducteur, le système se trouvant sous une atmosphère d'argon est ramené à la température ambiante. Une fois le solide de couleur verte fondu ($T_{\text{fusion}} \text{ solvant } -126^\circ\text{C}$), la solution devient instantanément marron, puis noire dans la minute qui suit. Le passage à la couleur noir s'accompagne d'un dégagement gazeux de H_2 , pendant approximativement 2-3 minutes. Même lorsque la réaction est conduite dans un solvant deutéré, l'étude directe par RMN du brut réactionnel est impossible à cause de la présence des NP_S magnétiques. En fin de réaction, la solution est donc évaporée à sec et les vapeurs sont condensées dans un piège. Le condensat initialement limpide, devient blanc-gélatineux après un certain temps d'exposition à l'air. Cette observation est un premier signe de la présence du (diisopropylamino)borane ($i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$), sous-produit de la réaction. Sa mise en évidence par RMN ^{11}B , n'a été possible que par l'analyse de la solution évaporée en fin de réaction en l'absence d'oxygène (triplet à +35 ppm). Sa formation est quasi-stœchiométrique. La présence de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ est également mise en évidence par RMN ^1H et ^{29}Si .

Le solide qui résulte de l'évaporation du solvant, est lavé au pentane anhydre et désoxygéné et une poudre noire est obtenue après séchage. La Figure 3-2 montre l'image MET d'une redispersion de l'*échantillon 3-1*. Nous pouvons observer sur la grille, la présence de NP_S agglomérées de morphologie sphérique. Leur taille n'a pu être mesurée que sur 40 NP_S trouvées isolées, leur diamètre est d'environ 3nm.

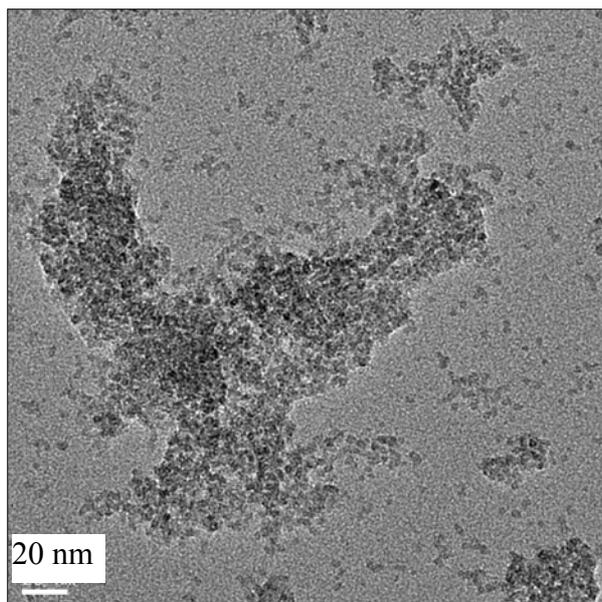


Figure 3-2 : Cliché MET de NP_S de Fe obtenues par réduction de l'amidure de Fe avec le di-isopropyl amine-borane (Ech. 3-1)

L'agglomération des NP_S était prévisible, étant donné l'absence de ligand stabilisant à longue chaîne, comme la HDA, qui favoriserait leur dispersion. Ici, le contrôle de taille des NP_S est vraisemblablement assuré par les sous-produits résultant de la réaction, notamment de l'hexamethyldisilazane (HN(SiMe₃)₂), et/ou des traces de diisopropylamino-borane (*i*Pr₂NBH₂) qui resteraient coordonnés à la surface après les étapes de purification.

La structure de ces NP_S a été étudiée par WAXS (Figure 3-3) et comparée à celle des NP_S de Fe d'une taille approximative de 2nm obtenues par hydrogénation de l'amidure de Fe (Margeat et al. 2005).

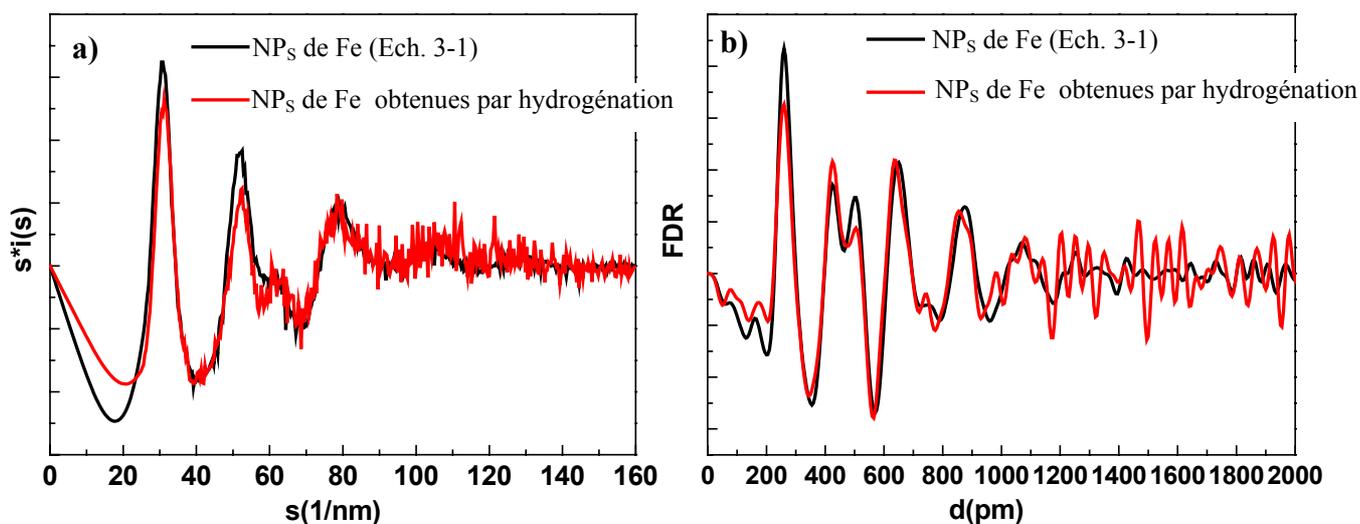


Figure 3-3 : Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues par mesures WAXS pour les NP_S de Fe de l'Ech.3-1 obtenues par réduction de Fe[N(SiMe₃)₂]₂ en présence d'amine-borane et pour des NP_S de Fe obtenues par réduction de Fe[N(SiMe₃)₂]₂ en présence de H₂. a) espace réciproque, b) espace direct

Nous pouvons observer que les NP_S de Fe présentes dans l'échantillon 3-1 adoptent une structure similaire à celle des NP_S de Fe obtenues par hydrogénation. Elle a été identifiée comme une structure de type polytétraédrique de faible symétrie et compacité, comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique (voir Description de NP_S). La longueur de cohérence est très courte (~1,4nm) par rapport à la taille des NP_S observée en MET (~3nm). Ceci n'est pas surprenant pour ce type de structure qui ne présente pas d'ordre cristallin à longue distance, mais pourrait aussi indiquer des édifices polycristallins.

Nous avons ensuite étudié l'état structural et électronique local des atomes de Fe de l'échantillon 3-1, en comparaison avec celui des atomes de Fe composant les NP_S obtenues par hydrogénation et celui d'une feuille de Fe de structure *cc*. Dans la Figure 3-4a, nous avons représenté les spectres d'absorption de rayons X au seuil K du Fe pour ces trois échantillons. Quelque soit le mode de synthèse, les NP_S présentent la même structure et donc des profils de XANES identiques, et une Transformée de Fourier identique. Comme attendu pour la structure polytétraédrique de type amorphe adoptée par les deux échantillons de NP_S de Fe, les courbes d'absorption sont très différentes de celle de la feuille de Fe de structure *cc*.

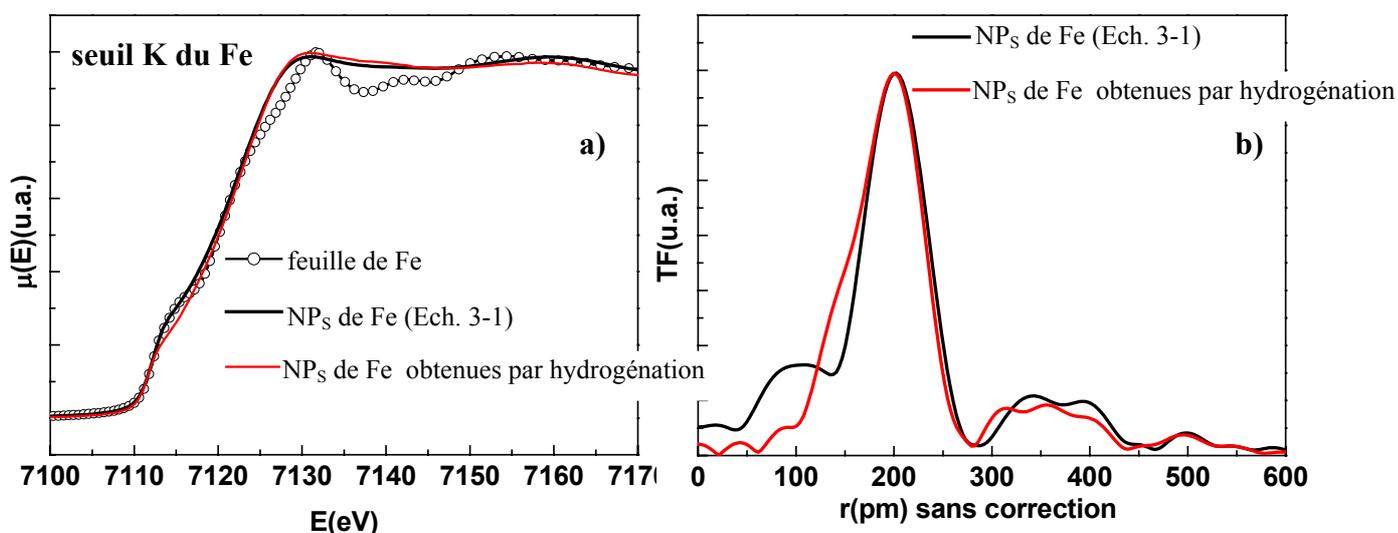


Figure 3-4 : a). Comparaison de spectres d'absorption de rayons X au seuil K du Fe pour les NP_S de Fe de l'Ech.3-1, des NP_S de Fe obtenues par hydrogénation et pour une feuille de Fe massif de structure *cc* ; b). Transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil K du Fe pour les deux échantillons contenant les NP_S de Fe.

L'absorption de pré-seuil est identique pour les trois échantillons et les courbes sont superposables dans cette gamme d'énergie, en accord avec l'état d'oxydation zéro des atomes de Fe constituant ces trois échantillons. La comparaison des distances inter-atomiques existant

dans les deux échantillons de NP_S de Fe est effectuée par l'intermédiaire de la Transformée de Fourier de la fonction oscillante EXAFS (Figure 3-4b). Elle met en évidence une même distance Fe-Fe majoritaire dans les échantillons, à 202 pm (sans correction de phase).

En résumé, la réduction du complexe de Fe[N(SiMe₃)₂]₂ par un complexe amine-borane conduit à la formation de NP_S de Fe qui présentent des caractéristiques structurales et électroniques très similaires à celles de NP_S de Fe obtenues par réduction sous H₂ du même complexe métallique. La réaction est extrêmement rapide et produit un dégagement de dihydrogène. L'emploi d'amine-borane devrait donc assurer une décomposition plus rapide du précurseur de Fe que du complexe de Rh. Le dégagement de H₂ *in situ* pourrait servir, en l'absence d'un autre agent réducteur pour le Rh, à la décomposition ultérieure de ce dernier.

2.1.2. Réactivité de l'amine-borane vis-à-vis du complexe Rh(C₃H₅)₃

Nous avons vérifié par la suite le comportement du complexe Rh(C₃H₅)₃ en présence du complexe diisopropylamine-borane. Les données de la littérature présentent l'activité catalytique des complexes de Rh pour la réaction de déshydrogénation de complexes amine-boranes (Jaska et al. 2003 ; 2004). Cependant cette réaction est en général lente à température ambiante et nécessite une période d'induction. Très récemment, l'analyse *in situ* des spectres EXAFS d'un mélange des différents complexes amine-boranes et différents complexes de Rh, dont [Rh(I)(1,5-COD)Cl]₂, [Rh(I)(1,5-COD)CF₃SO₃], [Rh(I)(CO)₂Cl]₂, [Cp* Rh(III)Cl]₂ (Cp* =pentaméthyl-cyclopentadiényle) et Rh₆(CO)₁₆, ont mis en évidence l'espèce catalytique active. Ce n'est pas le complexe de départ, mais un petit cluster formé de 4-6 atomes de Rh, vraisemblablement stabilisés par liaison avec l'atome de bore des ligands amine-boranes présents en large excès dans le milieu réactionnel. (Chen et al. 2005 ; Fulton et al. 2007). (Figure 3-5) Les points caractéristiques de ces espèces est l'allongement de la longueur de liaison Rh-Rh, à 274pm (pic relevé sur les spectres EXAFS à 250 pm).

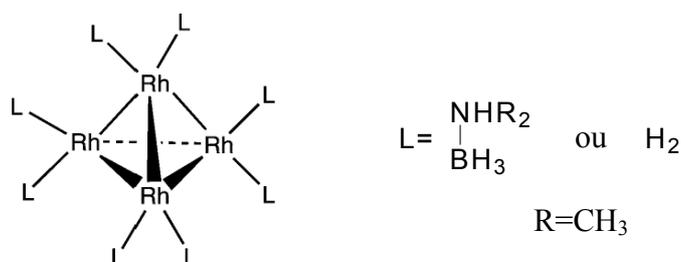


Figure 3-5 : *Modèle de cluster composé de 4 atomes de Rh proposé comme espèce catalytique active pour la réaction de déshydrogénation de l'amine-borane.*

La vitesse de formation du cluster dépend fortement du complexe amine borane utilisé, notamment de l'encombrement stérique induit par le substituant alkyl. Dans le cas de $i\text{Pr}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$, le temps nécessaire pour convertir 50% de $[\text{Rh}(\text{I})(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2$ en espèce active, a été estimé à 1h, à la température ambiante (Fulton et al. 2007) sous une atmosphère de 4% H_2 dans l'He. Cependant, aucune étude n'a été effectuée pour le complexe de $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$.

Nous avons donc mis le complexe de $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ en présence de $i\text{Pr}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$, dans les conditions déjà utilisées pour le complexe de Fe. Le premier changement de couleur visible à l'œil, du jaune pâle vers le marron, a été observé après 30 minutes environ, sans aucun dégagement vif de gaz comme dans le cas du complexe de Fe. Après une nuit de réaction, le produit obtenu après évaporation du solvant se présente sous forme d'une pâte, une poudre noire pouvant être isolée après lavage au pentane (*Echantillon 3-2*). Nous avons analysé cette poudre par absorption des rayons X au seuil K du Rh. Le spectre d'absorption obtenu, ainsi que la Transformée de Fourier du signal EXAFS ont été comparés à ceux d'une feuille de Rh massif de structure *fcc* et du complexe de $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (Figure 3-6).

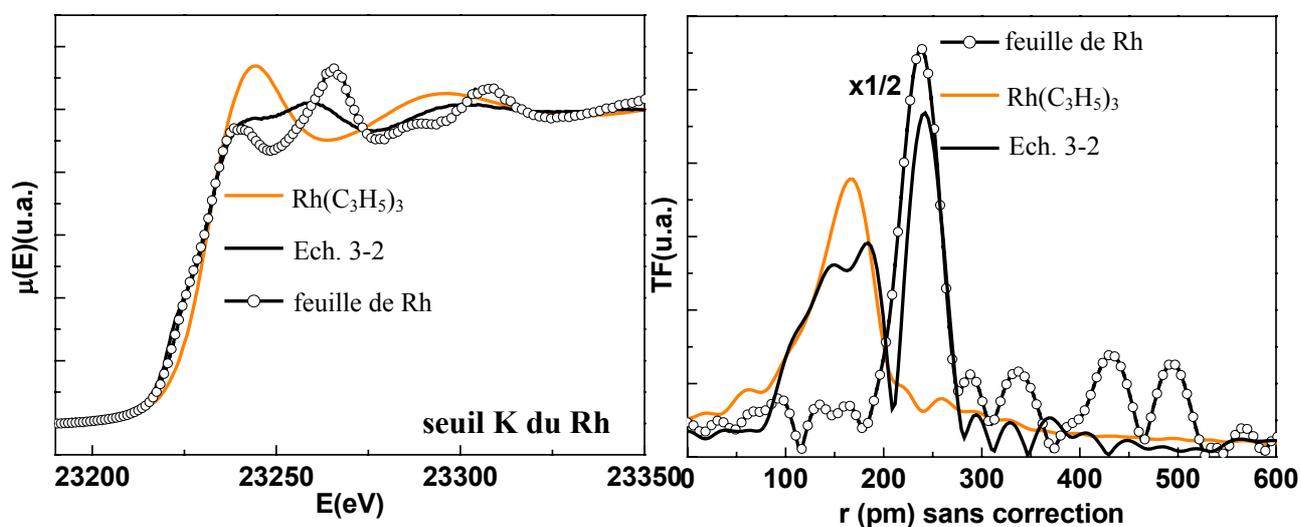


Figure 3-6 : Comparaison des spectres d'absorption des rayons X au seuil K du Rh pour l'Ech.3-2, le complexe de $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ et pour une feuille de Rh massif de structure *fcc* (a) ; Transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil K du Rh pour ces mêmes échantillons (b).

Nous pouvons observer que le spectre d'absorption de l'*échantillon 3-2* ne correspond à aucun des deux spectres utilisés comme point de comparaison. La Transformée de Fourier (sans correction de phase), présente un pic à une distance de 242 pm plus grande que celle de

239 pm attribué à la distance Rh-Rh dans la feuille de Rh. Un massif, est également présent en dessous de 200 pm, zone où on ne trouve pas de distances inter-métalliques. En fait, le spectre d'absorption et la Transformée de Fourier obtenus pour notre échantillon sont très similaires à ceux rapportés dans la littérature (Chen et al. 2005) pour les petits clusters actifs en catalyse de déshydrogénation des amine-boranes (Figure 3-5). Pour ces espèces une distance Rh-Rh plus grande que dans le massif a été mise en évidence (274 pm contre 269 pm), imposée certainement par les ligands de surface. Il semblerait donc que le complexe amine-borane réagisse de la même façon sur le complexe $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ que sur les autres complexes déjà étudiés, conduisant à la formation de clusters de Rh. De plus, cette réaction est suffisamment lente, pour que dans un mélange de complexes de Rh et de Fe, l'amine-borane réagisse en premier lieu et quantitativement avec le complexe de Fe. Les études structurales effectuées par WAXS sur l'*échantillon 3-2* sont également en accord avec la formation de petits clusters. Dans la Figure 3-7 sont comparées les fonctions de distribution radiale enregistrées pour l'Echantillon 3-2 et pour des NP_s de Rh de structure *cfc* obtenues par hydrogénation du complexe $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$.

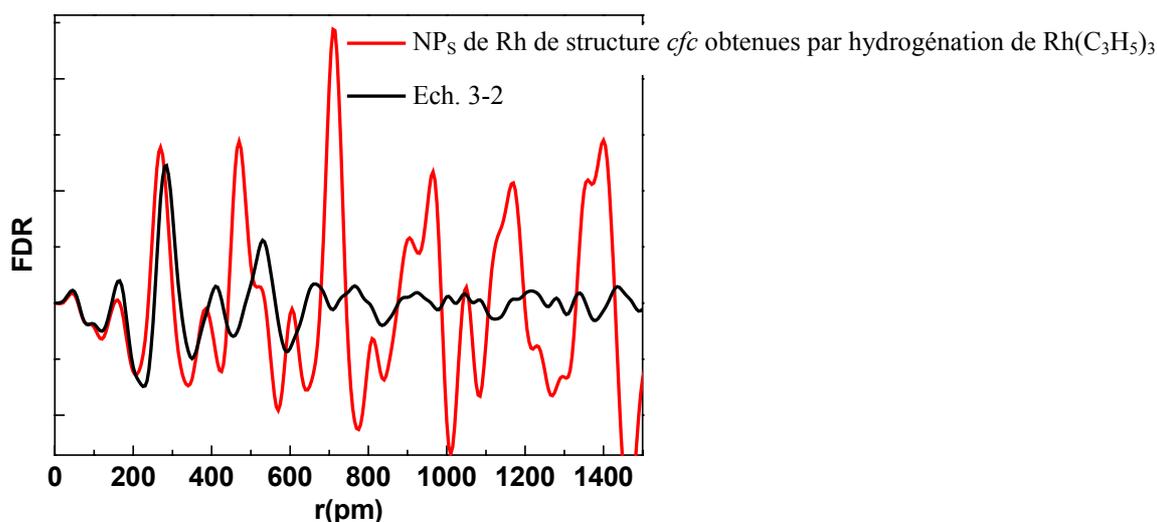


Figure 3-7 : FDR de l'Ech. 3-2 et de NP_s de Rh de structure *cfc*.

Nous pouvons observer une longueur de cohérence très faible de seulement 800 pm pour les espèces métalliques présentes dans l'*échantillon 3-2*, témoignant d'une très faible étendue de l'ordre cristallin, en accord avec la formation de petits clusters. Comme vu sur la Transformée de Fourier EXAFS, la distance Rh-Rh est plus grande que celle observée dans la structure *cfc* du Rh même à petite taille.

En conclusion, nous avons mis en évidence une différence importante de cinétique de décomposition des deux précurseurs sélectionnés, l'amidure de Fe et le trisallyl Rh, en

présence de $iPr_2NH \cdot BH_3$ comme amine borane. Il semble donc intéressant de les co-décomposer dans ces mêmes conditions. Nous avons opté pour l'ajout d'une quantité stœchiométrique d'amine-borane par rapport au complexe de Fe, c'est-à-dire 2 équivalents d'amine-borane pour un équivalent de complexe de Fe (cf. Figure 3-1). Le dihydrogène produit pendant la réaction servira dans un deuxième temps à la réduction de $Rh(C_3H_5)_3$ puisque ce complexe se décompose facilement en présence de H_2 (cf. Chapitre 2). Pour que la quantité de H_2 fournie suffise à la réduction de la quantité de complexe de Rh présent dans la réaction, un rapport minimum Fe/Rh doit être respecté. La quantité maximale de H_2 consommée par unité de $Rh(allyl)_3$ correspond à la formation de 3 équivalents de propane, i.e. 4,5 éq. de H_2 sont nécessaires. Ceci correspond à un rapport Fe/Rh ($Fe_{82}Rh_{18}$). En conséquence, seules les NP_S de composition $Fe_{80}Rh_{20}$ pourront être obtenues par ce procédé direct. Pour les deux autres compositions, $Fe_{50}Rh_{50}$ et $Fe_{20}Rh_{80}$, une quantité supplémentaire de H_2 devra être ajoutée dans le milieu réactionnel quand le dégagement d' H_2 formé *in situ* aura cessé.

3. Co-décomposition de l'amidure de fer et du trisallyl rhodium en présence de ligand amine

Vu l'état d'agglomération des NP_S de Fe, dans l'*échantillon 3-1*, l'utilisation d'un ligand dispersant à longue chaîne s'impose si on souhaite accéder aux propriétés magnétiques des NP_S individuelles. Par comparaison avec l'étude menée au Chapitre II, nous avons utilisé l'hexadécylamine (HDA), comme amine dispersante. Dans la Figure 3-8 sont présentées les NP_S $Fe_{80}Rh_{20}$ obtenues par co-décomposition des deux précurseurs en présence de diisopropyl amine-borane et HDA. Pour éviter l'échange entre la HDA et le groupement amido du complexe de Fe, l'amine a été mélangée avec l'amine-borane et ajoutée ainsi sur le mélange des deux complexes métalliques en solution gelée (*Echantillon 3-3*). Comme observé sur le cliché de microscopie MET les NP_S contenues dans l'*échantillon 3-3* sont bien dispersées dans la matrice et présentent une monodispersité satisfaisante.

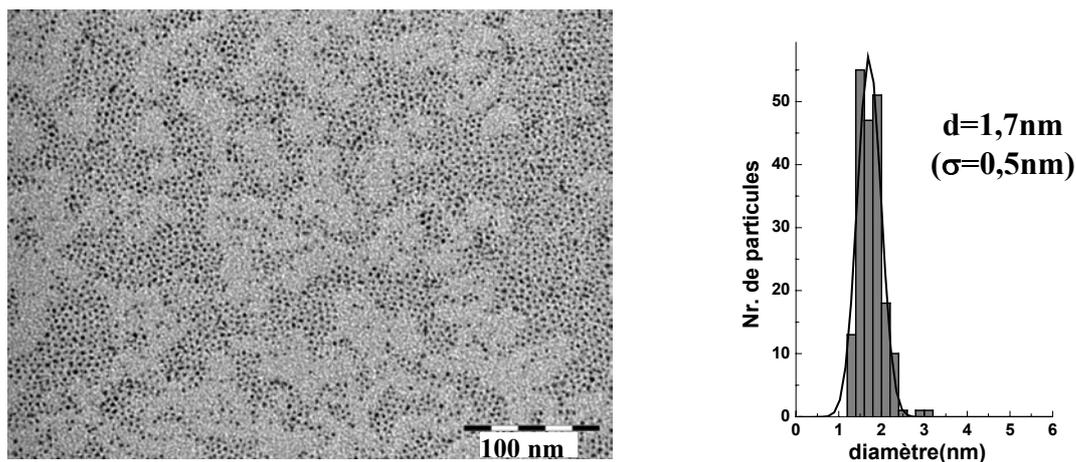


Figure 3-8 : Cliché de microscopie MET pour des NP_s $Fe_{80}Rh_{20}/HDA$ (Echantillon 3-3) et l'histogramme de taille associé.

Le spectre RMN du ^{11}B d'un mélange 1/1 HDA/ $iPr_2N \cdot BH_2$ révèle plusieurs types de composés borés. Parmi les espèces majoritaires nous avons pu identifier un amino-borane trimère, représenté dans la Figure 3-9a. De la même façon, nous avons étudié le comportement d'amines respectivement secondaire et tertiaire en présence d' amino-borane. Comme amine secondaire nous avons utilisé la méthyldodécylamine commerciale. Dans ce cas, nous avons mis en évidence la formation d'une espèce dimère présentée (Figure 3-9b). Seule l'amine tertiaire, diméthyldodécylamine très encombrée, ne réagit pas avec l' amino-borane.

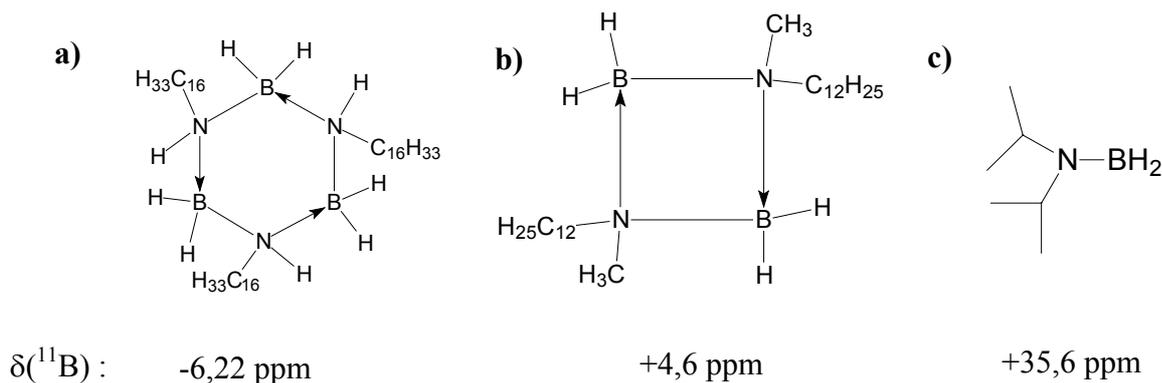


Figure 3-9 : Différents amino-boranes et leur déplacement chimique en RMN ^{11}B par référence au complexe $BF_3 \cdot Et_2O$ (0ppm)

L'analyse directe du brut réactionnel n'est pas possible en raison de la présence d'espèces paramagnétiques. Malheureusement, il nous a été impossible de séparer les

composés organiques des NP_S compte tenu de leurs solubilités voisines. Nous ne possédons donc pas de connaissances exactes sur les sous-produits de réaction. Nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation des amines tertiaires comme agents dispersants. Malheureusement, la stabilisation des NP_S n'est pas satisfaisante (Figure 3-10), sans doute en conséquence du fort encombrement stérique de l'azote.

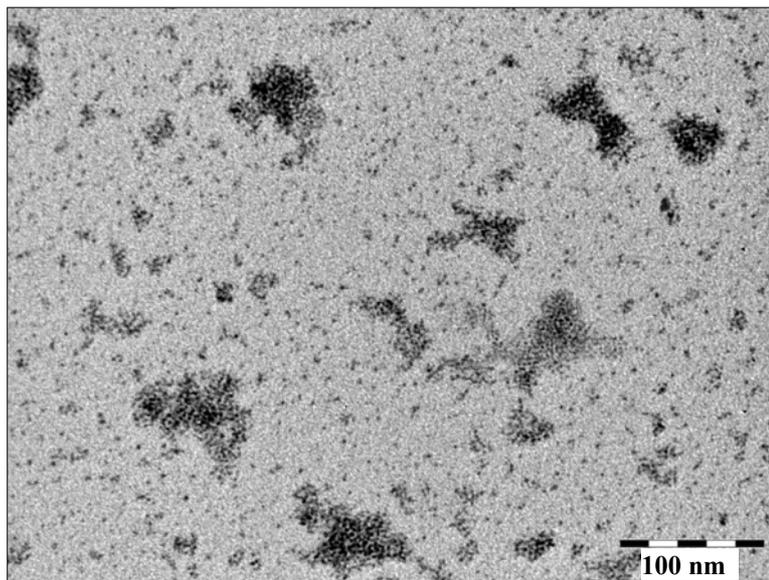


Figure 3-10: Cliché de microscopie MET pour des NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ en présence d'une amine tertiaire comme agent dispersant

De plus, ces amines sont généralement liquides, et le produit résultant en fin de réaction est visqueux et difficilement manipulable. Des travaux sont en cours pour essayer trouver le ligand adéquat qui permettra la dispersion des NP_S sans interférer avec les produits de réaction. Nous avons donc décidé de travailler dans une première étape sans agent dispersant et d'étudier les propriétés structurales et magnétiques des NP_S de FeRh, malgré leur forte agglomération.

4. Synthèse des NP_S de FeRh en l'absence de dispersant

Comme dans le cas des NP_S de FeRh obtenues par hydrogénation, nous avons réalisé trois co-décompositions des deux précurseurs métalliques pour les mêmes trois rapports Fe/Rh, respectivement 80/20, 50/50 et 20/80. Le Schéma général de la réaction est présenté Figure 3-11. Comme décrit précédemment, une solution des deux complexes de Fe et Rh, dans le méthylcyclohexane est placée dans une bouteille Fischer Porter sous argon et gelée à

la température de l'azote liquide. Une solution du complexe amine-borane dans le même solvant est ensuite ajoutée à la canule à cette température. Ensuite, la bouteille est fermée et la température est ramenée à la température ambiante, sous agitation, en réchauffant doucement la bouteille avec un pistolet chauffant (~ 10 min).

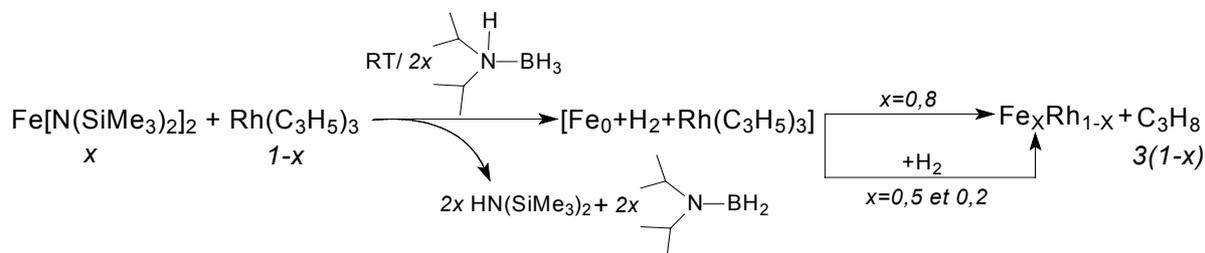


Figure 3-11 : Schéma de synthèse des NP_s de FeRh par la méthode amine-borane

Nous avons choisi d'ajouter le complexe à très basse température pour augmenter l'écart des vitesses entre l'amine-borane et les précurseurs de Fe et de Rh. Nous travaillons dans une enceinte fermée (bouteille Fischer Porter) pour que le dihydrogène issu de la première réaction entre l'amine-borane et le complexe de fer reste piégé et disponible pour la deuxième étape. Pour les rapports Fe/Rh < 4 une quantité supplémentaire de H_2 est ajoutée dans la bouteille dès que le dégagement de H_2 n'est plus visible à l'œil. En fin de réaction le solvant est évaporé à sec et le solide restant lavé au pentane. Les NP_s de compositions $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$, $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{20}\text{Rh}_{80}$ obtenues selon ce protocole correspondent respectivement aux échantillons 3-4, 3-5 et 3-6. Les clichés de microscopie MET et les histogrammes de taille correspondants sont présentés Figure 3-12.

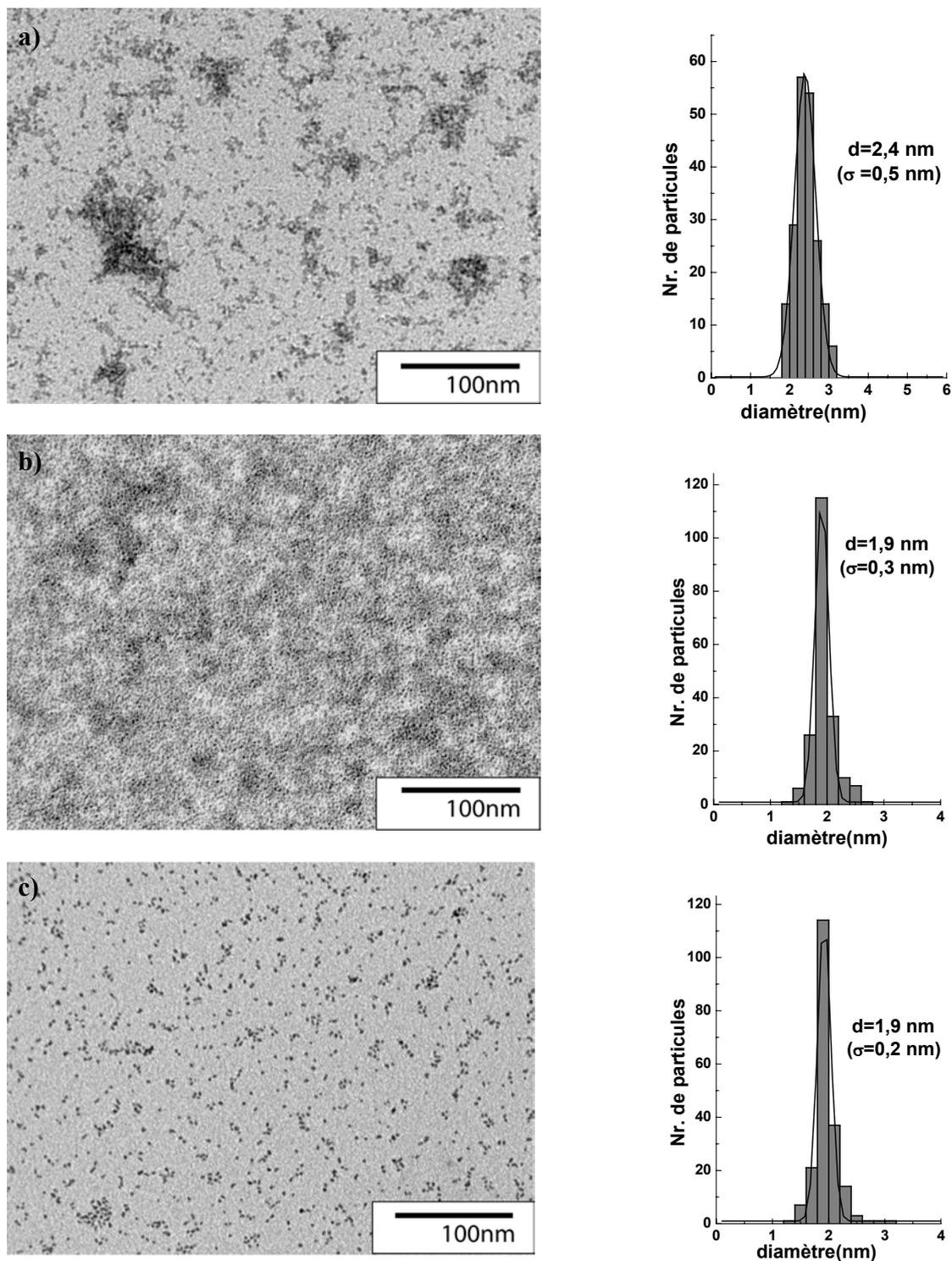


Figure 3-12 : Clichés MET de NP_S de : a) $Fe_{80}Rh_{20}$ (Ech. 3-4) ; b) $Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 3-5) ; $Fe_{20}Rh_{80}$ (Ech. 3-6) obtenues en présence d'amine-borane et les histogrammes de tailles correspondants.

Etant donné l'état d'agrégation de ces NP_S , les tailles ne sont connues qu'avec une faible précision. Cependant, les particules sont assez uniformes en taille et forme, ce qui

suggère que les deux métaux se trouvent dans la même particule et nous pouvons exclure la formation de NP_S de Fe ou de Rh seul. Les tailles obtenues pour ces systèmes de NP_S de FeRh sont comparables à celles obtenues par hydrogénation, à composition identique.

Nous avons donc étudié par la suite les caractéristiques structurales de ces trois échantillons de NP_S en comparaison avec celles des NP_S de FeRh obtenues par hydrogénation décrites au Chapitre II.

5. Etude structurale

5.1. Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)

5.1.1 Evolution structurale avec la composition

Pour cette série de NP_S de FeRh, nous avons suivi par WAXS, l'évolution structurale en fonction de leur composition (Figure 3-13). Nous pouvons observer que le profil de la FDR obtenue pour les NP_S de composition riche en Fe, (Fe₈₀Rh₂₀) (*Echantillon 3-4*) est similaire à celui de la FDR obtenue pour les NP_S de Fe de l'*échantillon 3-1*. Il résulte donc, une structure désordonnée de faible compacité, de type polytétraédrique (voir Paragraphe 2.1.1) pour cet échantillon de NP_S. L'*échantillon 3-5* présente également une structure polytétraédrique mais avec une distance M-M moyenne plus longue (Figure 3-14). En revanche, l'échantillon de NP_S riches en Rh (Fe₂₀Rh₈₀) présente un profil de FDR très proche de celui obtenu à partir de clusters modèles de structure *cfc*, structure analogue à la structure du Rh massif. Ce profil est très différent de celui obtenu pour l'*Echantillon 3-2*, contenant, comme nous l'avons décrit auparavant (voir Paragraphe 2.1.2), des petits clusters de Rh stabilisés par des ligands, résultat de la réaction du complexe de Rh avec l'amine-borane ce qui est une première indication de l'association Fe-Rh. Notons également que seul l'*échantillon 3-6* (Fe₂₀Rh₈₀) présente, compte tenu de la longueur de cohérence de la FDR (1,8 nm), une taille de cristallites étendue à l'ensemble de la particule ($d_{\text{TEM}} \sim 1,9$ nm). Pour l'*échantillon 3-5* et plus encore pour l'*échantillon 3-4* les domaines cristallins sont très petits par rapport à la taille déterminée par MET.

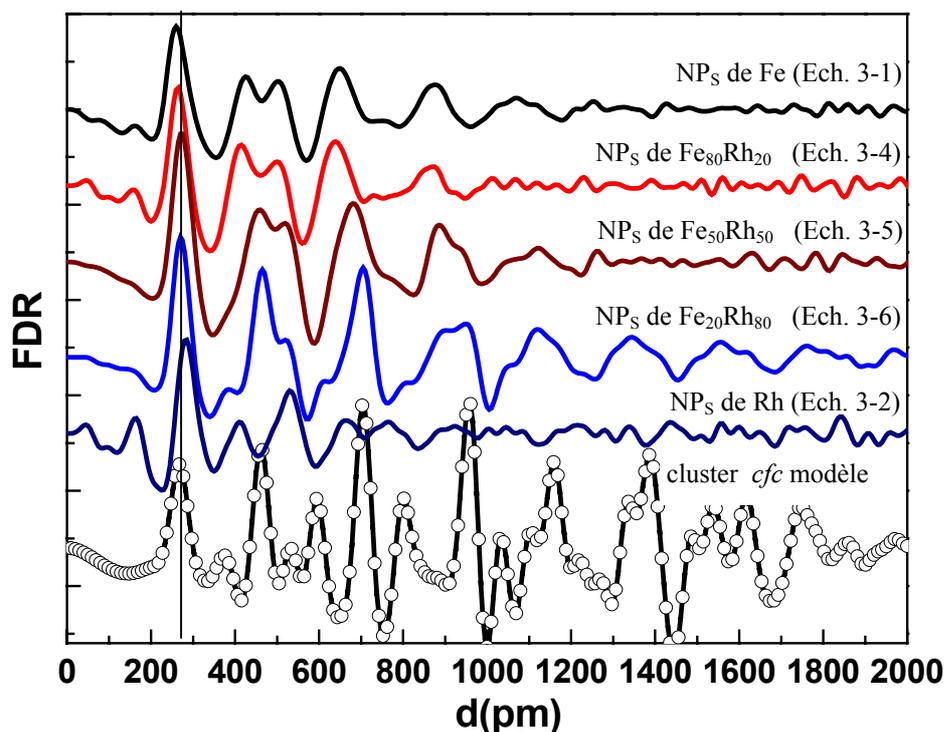
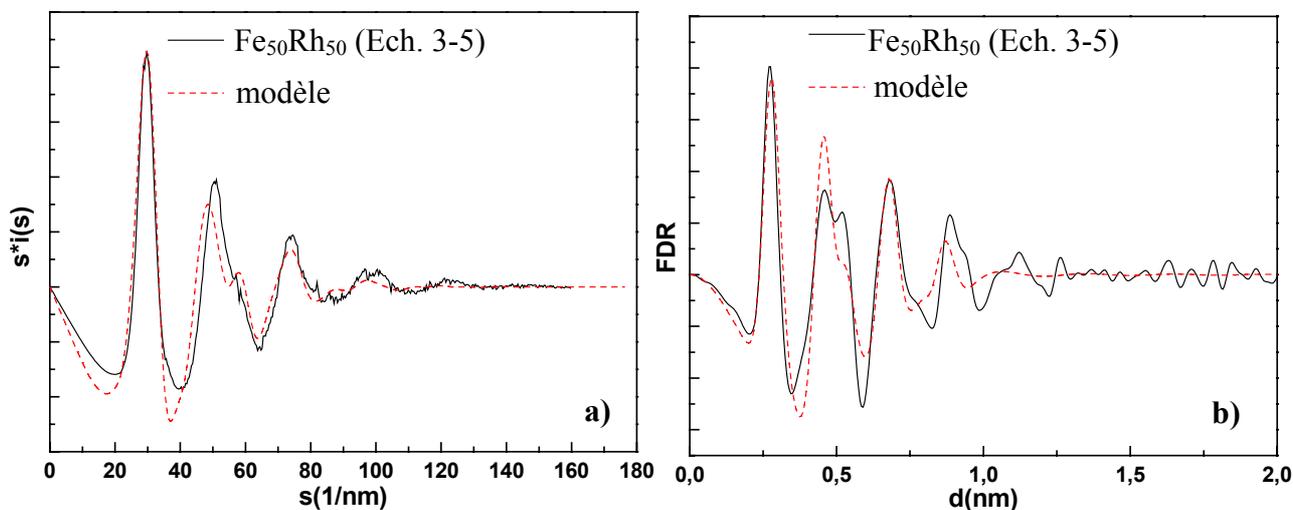


Figure 3-13 : Comparaison des FDR de NP_S de Fe_xRh_{1-x} ($x=0 ; 20 ; 50 ; 80 ; 100$) et d'un cluster modèle de structure *cfc* et 531 atomes



*1 nm=1000 pm

Figure 3-14 : Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues par WAXS pour l'Ech. 3-5 ($Fe_{50}Rh_{50}$) et celles simulées pour un modèle polytétraédrique à 38 atomes (voir modèle Figure 3-15) : a). espace réciproque ; b). espace réel

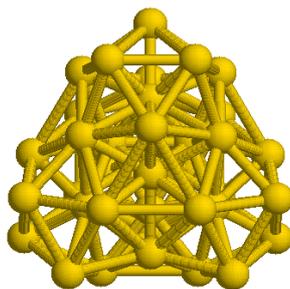


Figure 3-15: Représentation du modèle polytétraédrique à 38 atomes d'après Van de Waal (van_de_Waal 1995)

La position du premier pic (correspondant à la d_{M-M} moyenne) varie selon la composition. Il se décale vers des distances plus grandes lorsque la proportion de Rh augmente dans les NP_s en accord avec l'augmentation de la proportion de distances Rh-M dans les NP_s . Elle est respectivement de 265 pm pour l'échantillon $Fe_{80}Rh_{20}$ et 270 pm pour les échantillons $Fe_{50}Rh_{50}$ et $Fe_{20}Rh_{80}$.

5.1.2 Comparaison avec les NP_s de FeRh obtenues par hydrogénation

Dans la Figure 3-16 nous avons comparé pour chaque composition les FDR des NP_s de FeRh obtenues soit par hydrogénation, soit en présence d'amine-borane.

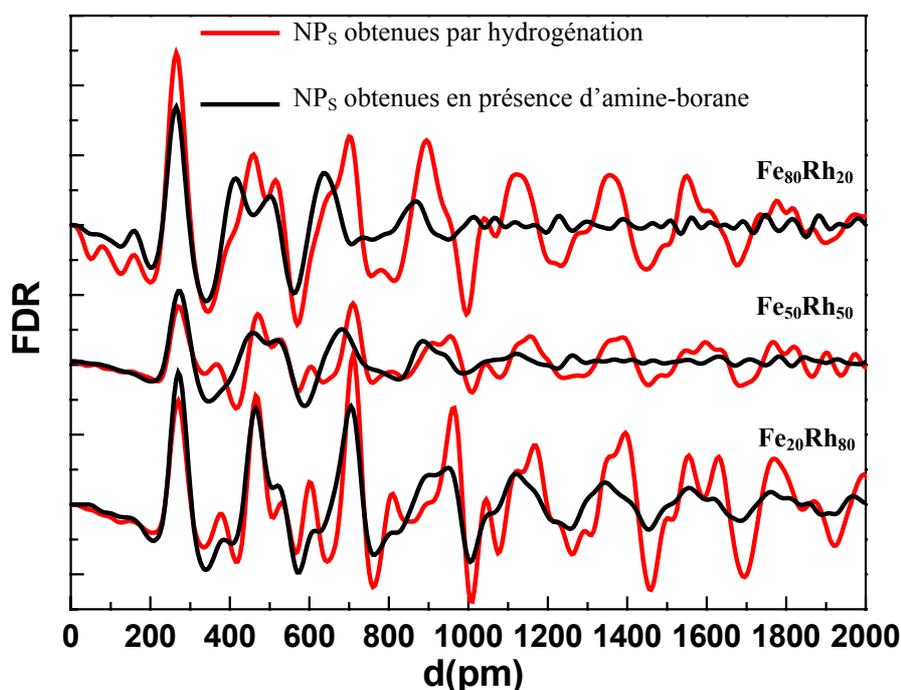


Figure 3-16: Comparaison des FDR pour la série de NP_s de Fe_xRh_{1-x} ($x=20 ; 50 ; 80$) obtenues par hydrogénation et pour celles obtenues en présence d'amine-borane.

Une différence importante des profils des FDR est observée pour les échantillons de composition équimolaire ($\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$). Pour cette composition les NP_S obtenues par hydrogénation adoptent une structure clairement compacte *cfc* alors que celles obtenues en présence d'amine borane adoptent une structure polytétraédrique. Cette différence se manifeste principalement par la présence très marquée du pic correspondant au site octaédrique des structures compactes dans le profil de la FDR des NP_S obtenues par hydrogénation. Une différence de structure est également détectable dans le cas des NP_S de composition riche en Fe ($\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$). En revanche, les NP_S de composition riche en Rh présentent une même structure *cfc* quelque soit le mode de synthèse.

Les distances moyennes M-M relevées au sommet du premier pic de la FDR sont identiques pour les deux séries de NP_S de FeRh à composition identique : la position de ce pic reflète la proportion des distances M-M de tous types présentes dans les NP_S et à structure identique n'est que le reflet de la composition chimique. Comme vu au Chapitre II ces distances sont fortement décalées vers la distance Rh-Rh dans le massif. Ce résultat nous fait penser que la ségrégation du Rh a lieu, comme dans le cas des NP_S obtenues par hydrogénation. Cependant, pour des tailles identiques de NP_S , déterminées par MET la longueur de cohérence est nettement plus petite dans le cas des NP_S obtenues en présence d'amine borane.

5.2. Absorption de rayons X

5.2.1. Au seuil K

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les techniques d'absorption sont très puissantes pour déterminer l'environnement structural et électronique local de l'atome sondé. Dans la Figure 3-17 nous avons présenté les spectres d'absorption au seuil K du Fe pour les *échantillons 3-4, 3-5 et 3-6* en comparaison avec les NP_S de Fe obtenues en présence de l'amine borane (*Echantillon 3-1*) et avec du Fe massif de structure *cc*. Comme nous l'avons déjà expliqué, les NP_S de Fe de structure amorphe présentent un profil d'absorption différent de celui du Fe massif. Nous pouvons observer que ce profil change graduellement avec l'augmentation de la proportion de Rh dans l'échantillon, ce qui traduit un changement de l'environnant local du Fe, comme déjà observé par WAXS. Même si un changement au niveau des oscillations est observé, les parties basse énergie des spectres XANES restent

superposables à celle du Fe, indiquant l'absence d'oxyde et témoignant du caractère métallique des NP_s.

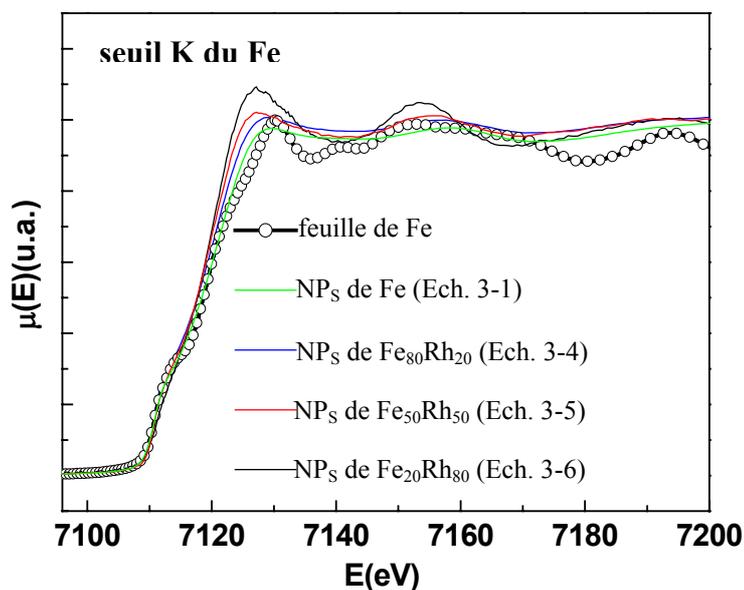


Figure 3-17 : Spectres d'absorption de rayons X au seuil K du Fe pour une feuille de Fe de structure cc et pour les échantillons de NP_s listés dans le graphique

Les Transformées de Fourier de la partie EXAFS de ces spectres d'absorption sont présentées dans la Figure 3-18. Nous pouvons observer, sur la Figure 3-18a, où la feuille de fer est également représentée, une très grosse différence d'amplitude avec toutes les autres Transformées de Fourier, même pour les particules de fer pur : pour toutes les NP_s synthétisées, les atomes de fer présentent un désordre statistique très supérieur à celui de la structure de fer pur, bien que l'état électronique soit identique (sans oxydation). Ce très fort désordre rend difficile l'évaluation des distances métal-métal, indépendamment du problème de la correction de phase, car il est connu que dans le cas d'une large dispersion des distances, le phénomène EXAFS renforce les distances courtes. Ceci explique largement le décalage observé entre le pic associé à la distance Fe-Fe dans les NP_s et celui correspondant à la même distance dans la feuille de Fe (200 pm contre 216 pm).

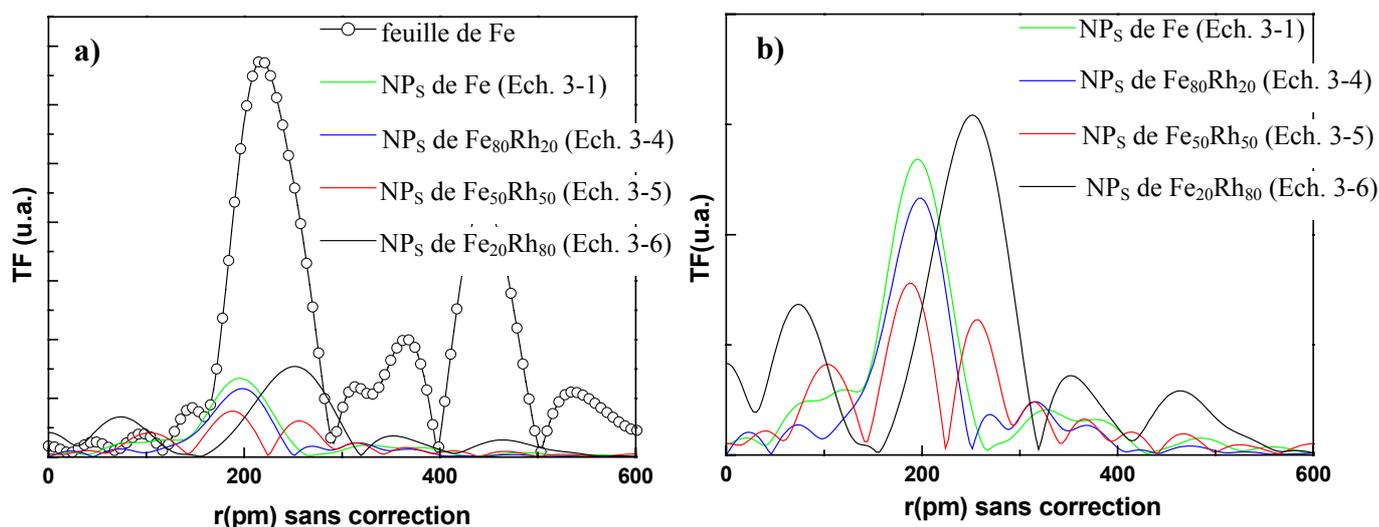


Figure 3-18 : a). Les Transformées de Fourier du signal EXAFS pour une feuille de Fe de structure *cc* et pour les échantillons de NP_S listés dans le graphique; b). même représentation sans la feuille de Fe

Sur la Figure 3-18b nous avons représenté à part les Transformées de Fourier des échantillons synthétisés pour mieux visualiser les distances. Deux distances principales caractérisent les quatre échantillons, une première vers 200 pm (attribuée à la distance Fe-Fe) et une deuxième vers 250 pm. Les deux distances varient de façon très cohérente avec la composition. Nous avons ainsi attribué le deuxième pic situé à 250 pm (non-corrigé) à une distance Fe-Rh. Dans le cas de l'échantillon 3-6, de composition riche en Rh, un seul pic est observé, très large, visiblement centré sur la distance Fe-Rh. Ceci indique que la quasi-totalité des atomes de fer se trouve dans un environnement de Rh.

Nous avons ensuite étudié les spectres d'absorption pour les trois échantillons contenant des NP_S de FeRh au seuil K du Rh, en comparaison avec une feuille de Rh de structure *cf*, et avec le spectre des espèces contenant du Rh dans l'échantillon 3-2 (Figure 3-19). Cette fois-ci, nous observons une évolution des spectres d'absorption, du spectre de l'échantillon 3-2 vers un spectre similaire à celui du Rh massif pour les NP_S contenant une forte teneur en Rh (Fe₂₀Rh₈₀), en accord également avec la structure de type *cf* trouvée par WAXS pour ces NP_S.

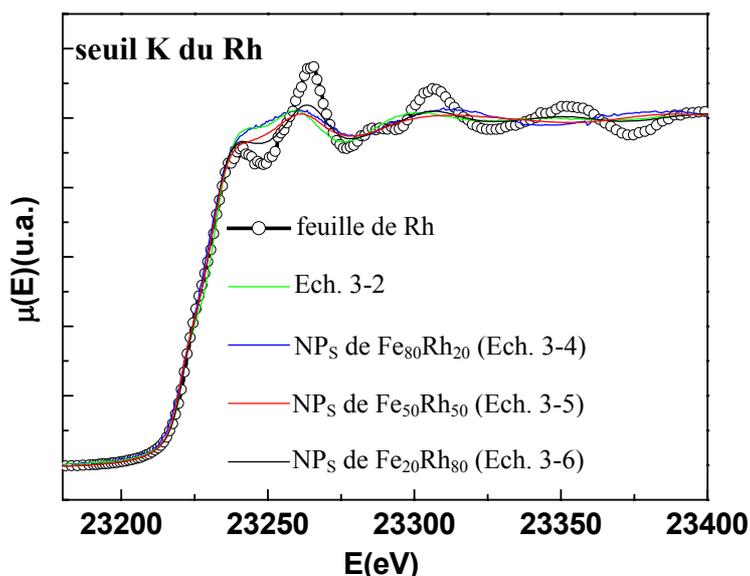


Figure 3-19 : Spectres d'absorption de rayons X au seuil K du Rh pour une feuille de Rh de structure *cfc* et pour les échantillons de NP_S listés dans le graphique

Sur la Figure 3-20 nous avons représenté, comme au seuil du Fe, les Transformées de Fourier pour les échantillons étudiés en présence et en l'absence du signal de la feuille de Rh.

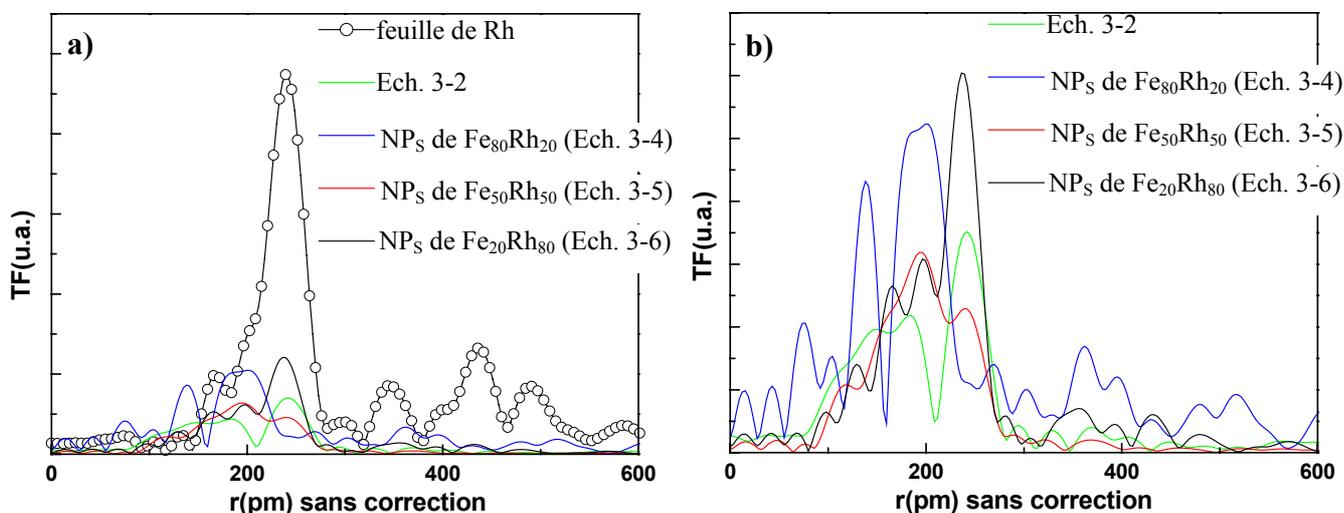


Figure 3-20 : a). Les Transformées de Fourier du signal EXAFS pour une feuille de Rh de structure *cfc* et pour les échantillons de NP_S listés dans le graphique; b). même représentation sans la contribution de la feuille de Rh

Nous pouvons à nouveau observer, sur la Figure 3-20a, une différence d'amplitude entre les Transformées de Fourier des échantillons mesurés et celle de la feuille de Rh, conséquence du désordre et/ou de la faible taille des NP_S .

Dans le cas des NP_S riches en Rh, dont la structure est clairement *cfc*, nous retrouvons la distance Rh-Rh observée dans le massif, la baisse d'amplitude résulte d'un effet de taille. Pour l'échantillon de NP_S de composition Fe₅₀Rh₅₀ le pic de faible intensité (à 239 pm) est attribué à la distance Rh-Rh. L'attribution du pic plus intense (à 196 pm) est difficile en l'absence de modèles. Il pourrait correspondre à des distance Rh-B et/ou Rh-N. Ce pic devient largement prépondérant pour l'échantillon **3-4**.

De façon surprenante, aucune distance Fe-Rh n'est observée à ce seuil. L'explication la plus probable est que le pic situé à 239 pm recouvre en fait les distances Rh-Rh et Fe-Rh. La variation d'intensité du pic n'est alors que le reflet du désordre structural dans les NP_S en accord avec l'étude WAXS.

5.2.2. Au seuil L

Nous avons également effectué des mesures d'absorption de rayons X au seuil L du Rh. Dans la Figure 3-21 nous avons comparé la courbes XANES de l'échantillon **3-4** de NP_S Fe₈₀Rh₂₀, avec celle obtenue pour l'échantillon **2-3** de NP_S Fe₈₀Rh₂₀ de même composition obtenues au Chapitre II par hydrogénation. Nous pouvons observer une différence importante entre les formes des courbes, ce qui traduit pour ce seuil un état électronique différent pour les deux types d'atomes de Rh. Notamment l'épaule à droite du pic principal du spectre de l'échantillon **3-4** atteste d'un fort transfert électronique depuis le Rh (diminution de sa densité électronique).

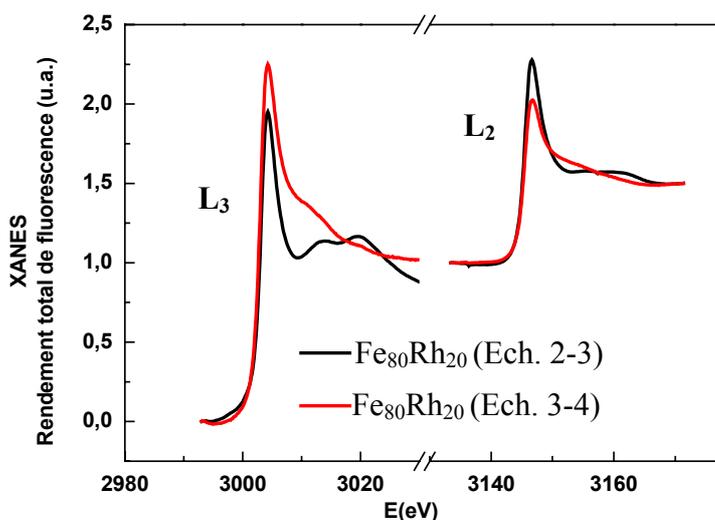


Figure 3-21 : Spectres d'absorption de rayons X au seuil L du Rh pour l'Ech 3-4 de NP_S Fe₈₀Rh₂₀ et pour l'Ech. 2-3 de NP_S Fe₈₀Rh₂₀ décrites au Chapitre II

Comme nous l'avons vu au Chapitre II, les atomes de Rh présents dans l'*échantillon 2-3* sont totalement métalliques et forment un petit cœur de structure *cfc* au cœur de la NP. La différence d'état électronique détectée pour les atomes de Rh de l'*échantillon 3-4* renforce l'idée que ces atomes sont en surface, probablement en forte interaction avec les molécules d'amino-borane.

5.3. Discussion

Prenant en compte les tailles des NP_S déterminées par MET, nous pouvons estimer comme au Chapitre II, le nombre d'atomes moyen de Fe et de Rh dans les NP_S. Ainsi pour l'*échantillon 3-4* (Fe₈₀Rh₂₀), il y aurait de l'ordre de 497 atomes de Fe et 125 atomes de Rh. Pour les *échantillons 3-5* (Fe₅₀Rh₅₀) et *3-6* (Fe₂₀Rh₈₀) nous trouvons respectivement environ 144 atomes de Fe ou de Rh, et 53 atomes de Fe pour 216 atomes de Rh.

Pour l'échantillon riche en fer, le bilan de l'étude XAS montre une forte proportion de distances Fe-Fe, l'absence de distances Rh-Rh, et une interaction forte entre les atomes de Rh et un autre élément léger, B ou N. Ces résultats couplés aux données WAXS sont en faveur d'un cœur de Fe de structure polytétraédrique portant en surface des atomes de Rh isolés.

Pour l'échantillon riche en Rh, les données EXAFS montrent que la quasi-totalité des atomes de Fe se trouve dans un environnement d'atomes de Rh, ce qui traduit une forte interdiffusion. La structure déterminée par WAXS est *cfc*. Compte tenu du fait que cette structure existe aussi dans le diagramme de phase de l'alliage, nous proposons un agencement de type cœur mixte FeRh, et coquille de Rh comme modèle pour les NP_S de cet échantillon. Une question est soulevée concernant l'origine de l'interdiffusion Fe-Rh. Un retour sur la chimie pourrait nous indiquer que le dégagement de H₂ lors de la première étape donne une cinétique plus rapide que prévu pour l'hydrogénation du complexe Rh(allyl)₃ en présence d'atomes de Fe. Deuxième hypothèse : la couche mixte serait le résultat d'une réelle interdiffusion post-synthèse, en supposant que la thermodynamique favorise les interactions Fe-Rh ou à l'extrême le positionnement du Fe en surface. Dans ce cas cette voie de synthèse serait idéale pour obtenir l'alliage.

Pour l'*échantillon 3-5* (Fe₅₀Rh₅₀) la structure déterminée par WAXS est polytétraédrique et l'étude EXAFS montre sans ambiguïté la liaison Fe-Fe dans l'échantillon mais n'apporte aucune précision quant à l'interaction Rh-M. D'après la littérature, nous savons que le Rh peut adopter la structure polytétraédrique (Choukroun et al. 2001) et pourrait donc croître à la surface d'un cœur polytétraédrique de fer. Cette disposition, mettant au cœur

l'élément de plus faible rayon est d'ailleurs particulièrement favorable pour ce type d'empilement (Rossi et al. 2004). Si nous prenons en compte le nombre d'atomes de Fe et de Rh dans les NP_s, une telle disposition correspondrait à une seule couche de Rh en surface. Effectivement, au seuil du Rh nous observons un pic très large dans la région des courtes distances, en accord avec l'interaction des atomes de Rh avec les ligands de surface. Toutefois, nous ne pouvons exclure l'interdiffusion (observée pour l'échantillon 3-6) et une surface FeRh (2 couches).

6. Propriétés magnétiques

6.1. Mesures SQUID

Les propriétés magnétiques ont été investiguées par SQUID. Les courbes ZFC/FC (Figure 3-22a) montrent un comportement superparamagnétique pour ces NP_s au delà de 20K.

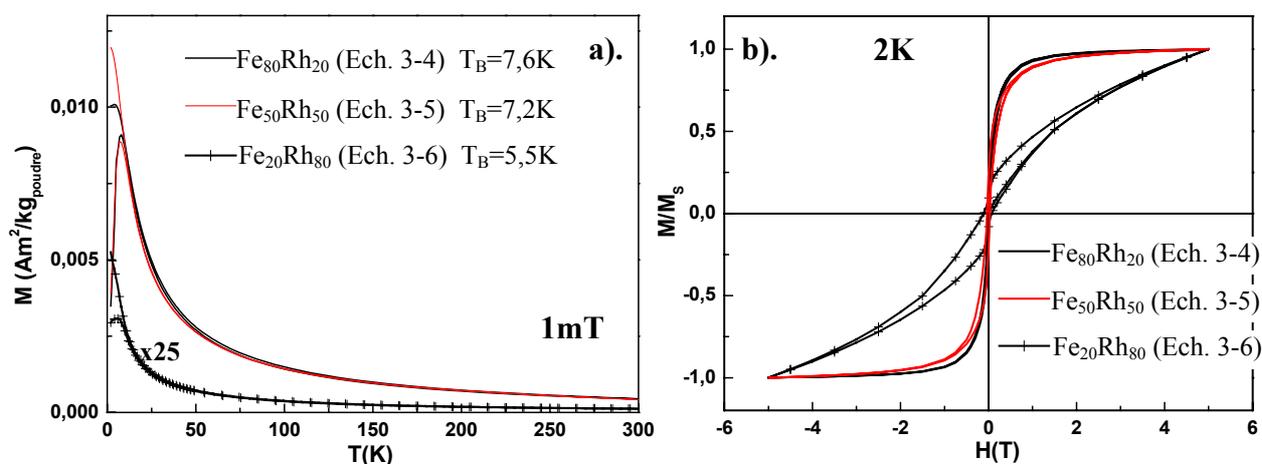


Figure 3-22: Courbes ZFC/FC (a) et cycles d'hystérésis (b) de NP_s de Fe₈₀Rh₂₀ (Ech 3-4), Fe₅₀Rh₅₀ (Ech 3-5) et Fe₂₀Rh₈₀ (Ech 3-6)

Etant donné le degré d'agglomération de ces NP_s, la température de blocage dépend non seulement de la taille et de l'anisotropie intrinsèque au matériau, mais également des couplages dipolaires susceptibles de s'établir entre les NP_s. Cela est effectivement mis en évidence en traçant l'inverse de l'aimantation en fonction de la température (Figure 3-23), qui montre une énergie de couplage non-nulle ($\theta \neq 0$) (voir Chapitre II-5.1).

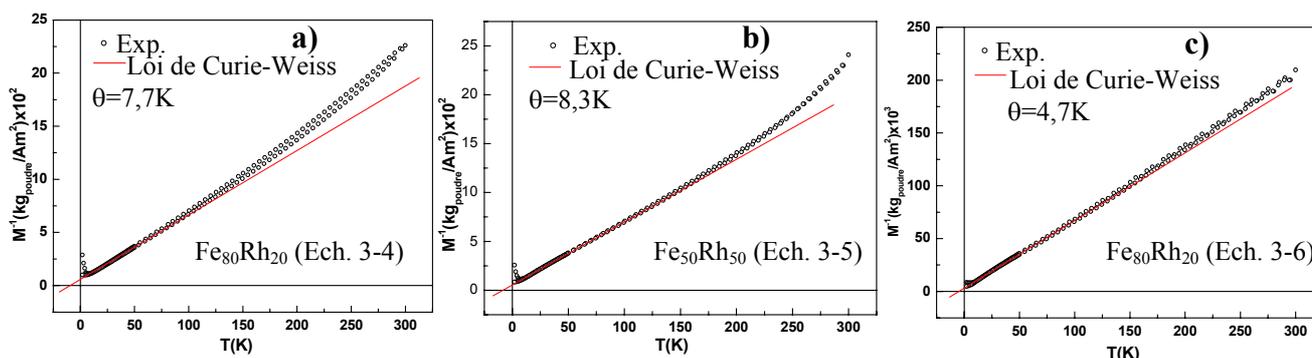


Figure 3-23 : Tracé de l'inverse de l'aimantation en fonction de la température pour les NP_S de $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ (Ech 3-4)(a), $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (Ech 3-5)(b) et $\text{Fe}_{20}\text{Rh}_{80}$ (Ech 3-6)(c)

De façon surprenante, les mesures (ZFC/FC et cycles) pour les *échantillons 3-4* et *3-5* sont quasi-superposables, alors que d'un point de vue morphologie, structure et composition, ces échantillons sont très dissemblables. Notamment leur aimantation est complètement saturée à 5T (Figure 3-22b).

Malheureusement, nous n'avons pas pu calculer la valeur de l'aimantation par atome puisque nous n'avons jamais obtenu de microanalyses reproductibles pour ces systèmes. Les courbes présentées dans la Figure 3-22b sont donc normalisées en fonction de la valeur de l'aimantation à 5T.

Nous avons testé la stabilité à l'air de l'échantillon riche en Rh (Figure 3-24). Si la croissance des atomes de Rh se faisait en surface de façon uniforme, la quantité de Rh serait suffisante pour protéger le Fe. Après exposition à l'air de la gélule SQUID pour un temps de 30 minutes une baisse de l'aimantation d'environ 10% est observée, ce qui reste très convenable en comparaison au comportement des échantillons Rh@Fe (oxydable dans le temps)

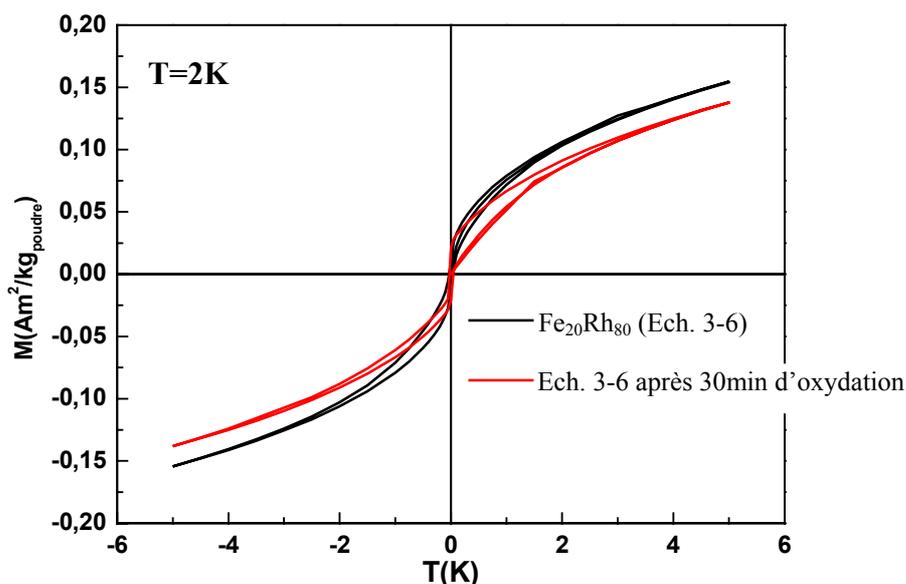


Figure 3-24 : Comparaison entre cycles d'hystérésis de NP_S de $\text{Fe}_{20}\text{Rh}_{80}$ natives (Ech. 3-6) (courbe noire) et après oxydation lente à l'air 30 minutes (courbe rouge).

Plusieurs explications peuvent être envisagées, soit l'oxydation induit la ségrégation du Fe en surface (Gatte et al. 1987)(ce type de phénomène sera mis à profit au Chapitre IV), soit la couche de Rh présente des défauts permettant la corrosion des atomes de fer sous-jacents, soit la perte d'aimantation ne correspond qu'à la perte de polarisation des atomes de Rh en surface. Bien entendu ces mécanismes peuvent avoir lieu de façon concomitante.

6.2. Mesures XMCD

En l'absence de données correctes de microanalyse, les études XMCD restent l'unique alternative nous permettant d'obtenir les valeurs des moments magnétiques de ces nouveaux systèmes. Nous avons ainsi réalisé des mesures XMCD au seuil $L_{3,2}$ du Fe et $L_{3,2}$ du Rh dans les mêmes conditions que celles effectuées pour les NP_S décrites au Chapitre II. Malgré le fait qu'au seuil $L_{3,2}$ du Fe nous avons mesuré les trois compositions, nous n'avons pas pu exploiter complètement les résultats. Seul l'échantillon de composition riche en Fe est présenté ici puisque les résultats semblent cohérents en tenant compte des erreurs expérimentales et de traitement des données. Cependant, au seuil $L_{3,2}$ du Rh le temps de faisceau obtenu pour le projet ne nous a permis de mesurer que l'échantillon de composition $Fe_{50}Rh_{50}$. Ces résultats ne nous donnent pas une vision globale de l'origine de l'aimantation des NP_S à une composition donnée. Néanmoins nous pouvons les comparer à ceux obtenus au Chapitre II pour les NP_S Rh@Fe. Dans la Figure 3-25 sont présentés le spectre d'absorption et le signal XMCD au seuil du Fe pour l'échantillon 3-4 ($Fe_{80}Rh_{20}$).

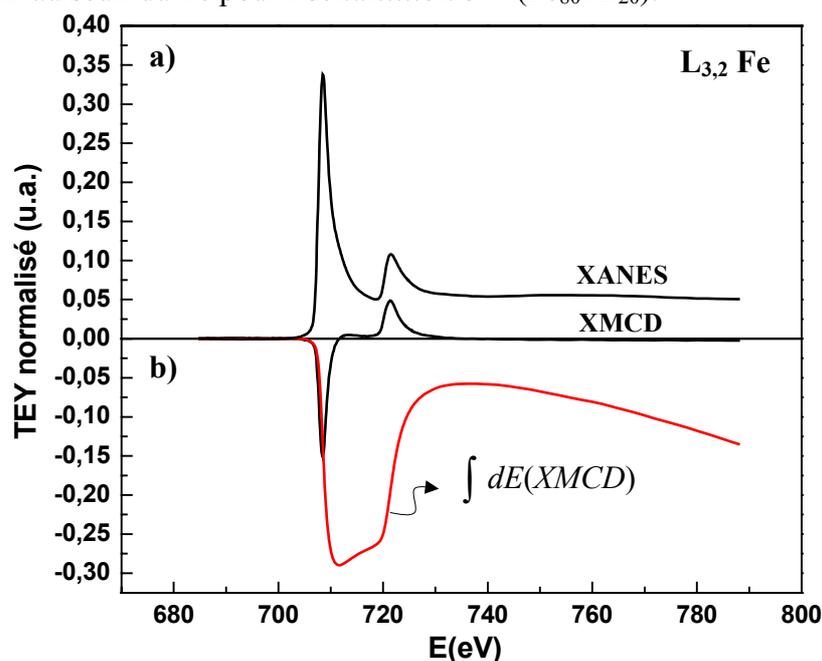


Figure 3-25: a). Spectre d'absorption et b). signal XMCD au seuil $L_{3,2}$ du Fe de NP_S de $Fe_{80}Rh_{20}$ (Ech. 3-4). La courbe rouge représente l'intégrale du signal XMCD.

Les résultats obtenus en appliquant les *règles de somme* selon la procédure décrite dans le Chapitre II sont donnés dans le Tableau 3-1. Sont également rapportés dans le Tableau 3-1, les données correspondantes à l'échantillon 2-3 de NP_S de même composition obtenues par hydrogénation. Cette fois la valeur du moment magnétique du fer se rapproche de celle mesurée pour le Fe massif ; des valeurs de 1,98 μ_B/atome pour le moment magnétique de spin du Fe massif ont déjà été mesurées (Chen et al. 1995) par XMCD. Nous pouvons ainsi observer un doublement de la valeur du moment magnétique, pour ce système par rapport au système Rh@Fe. Cet effet est à relier à la différence de structure et d'ordre chimique pour les deux systèmes.

Echantillon	H(T)	T(K)	μ_S^{Fe} /trou	μ_L^{Fe} /trou	μ_S^{Fe} /atome	μ_L^{Fe} /atome	μ_L^{Fe} / μ_S^{Fe}	μ_{total}^{Fe}
Fe₈₀Rh₂₀ (Ech. 3-4)	3	10	0,53	0,03	1,9	0,1	0,05	2
Fe₈₀Rh₂₀ (Ech. 2-3)	3	10	0,26	0,02	0,92	0,09	0,1	1,01

*marge d'erreur 10-20%

Tableau 3-1: Valeurs brutes du moment magnétique de spin et moment magnétique orbital déterminées par mesures XMCD pour les NP_S de Fe₈₀Rh₂₀ (Ech.3-4) en comparaison avec celles présentées au Chapitre II pour le système de même composition (Ech. 2-3)

Le spectre d'absorption enregistré au seuil L_{3,2} du Rh est présenté Figure 3-26 pour les NP_S Fe₅₀Rh₅₀ (Echantillon 3-5). La polarisation du Rh a également été observée pour cet échantillon confirmant la présence des deux métaux dans la NP. Les valeurs des moments magnétiques de spin et orbital sont présentées dans le Tableau 3-2 et elles sont comparées aux valeurs mesurées pour les NP_S de même composition obtenues par hydrogénation. Pour le calcul du moment par atome nous n'avons pris en compte cette fois que la configuration à 2 trous qui nous a parue, dans le chapitre précédent, plus réaliste que celle à 3 trous. Nous pouvons observer que dans ce cas la polarisation du Rh double également par rapport à l'échantillon obtenu par hydrogénation.

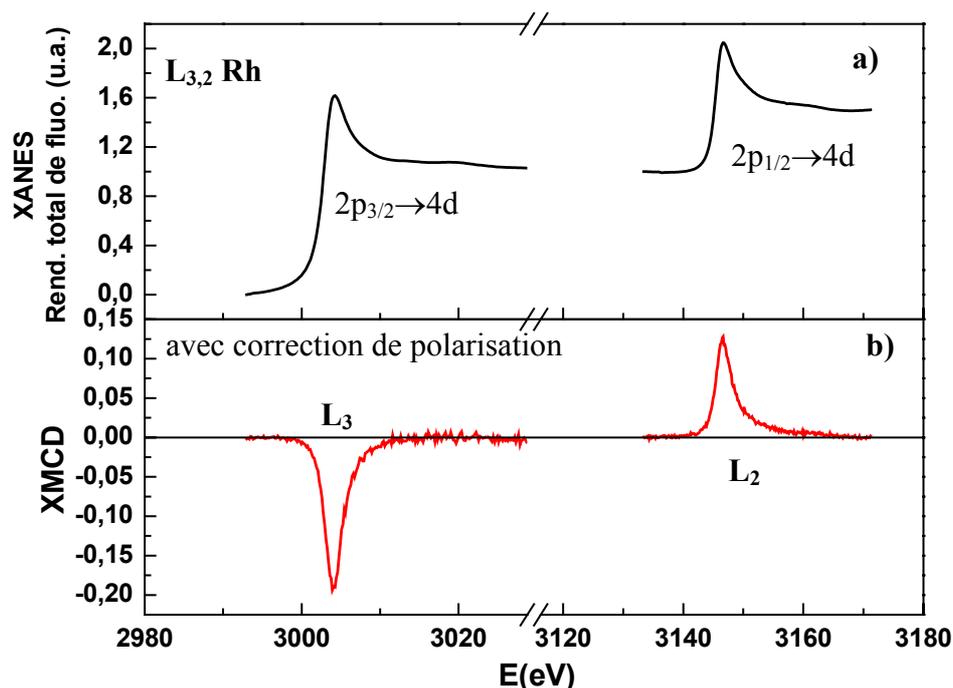


Figure 3-26 : Spectre d'absorption (a) et signal XMCD (b) au seuil $L_{3,2}$ du Rh de NP_S de $Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 3-5).

Echantillon		$Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 3-5)	$Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech. 2-4)
		H=6T ; T=10K	
μ_S^{Rh} /trou		0,145	0,07
μ_L^{Rh} /trou		0,003	0,005
μ_S^{Rh} /atome	$n_{4d}=2(4d^85s^1)$	0,3	0,14
μ_L^{Rh} /atome	$n_{4d}=2(4d^85s^1)$	0,006	0,01
μ_{total}^{Rh} /atome	$n_{4d}=2(4d^85s^1)$	0,3	0,15
μ_L^{Rh} / μ_S^{Rh}		0,02	0,074

*marge d'erreur jusqu'à 30%

Tableau 3-2 : Valeurs de moment magnétique de spin et moment magnétique orbital pour le Rh dans les NP_S de $Fe_{50}Rh_{50}$ (Ech.3-5) en comparaison avec celles présentées au Chapitre II pour le système de même composition (Ech. 2-4)

La combinaison des études WAXS et EXAFS suggère l'interdiffusion Fe/Rh dans la NP. Ce phénomène renforce très probablement le transfert de polarisation du Fe vers le Rh, en analogie avec ce qui est observé pour l'alliage. Bien entendu, là encore une modélisation du

système sur la base de calculs théoriques est essentielle pour une meilleure interprétation des données.

Conclusion

L'utilisation d'un complexe amine-borane comme agent réducteur pour la co-décomposition de deux précurseurs métalliques, respectivement le bistrimethylsilyl amidure de Fe(II) et le trisallyl Rh(III) conduit à la formation de NP_S bimétalliques FeRh. Les études structurales par WAXS et XAS ont mis en évidence l'interdiffusion d'atomes de Rh et de Fe. Cette interdiffusion est superficielle pour la composition riche en Fe et s'amplifie pour les deux autres compositions. Ainsi, des NP_S de type Fe@FeRh et FeRh@Rh sont a priori de bonnes images de l'ordre chimique dans les NP_S de compositions respectives Fe₅₀Rh₅₀ et Fe₂₀Rh₈₀. Deux hypothèses permettent de rendre compte de cet agencement, notamment une cinétique plus rapide que prévue pour l'hydrogénation de Rh(allyl)₃ en présence d'atomes de Fe et/ou la thermodynamique favorisant les atomes de Fe en surface. Quelque soit l'origine de cette interdiffusion, nous avons bien mis en évidence ici, l'inversion des cinétiques de décomposition des deux précurseurs et donc la possibilité d'accéder à des NP_S d'une structure, ordre chimique et en conséquence propriétés magnétiques très différentes de celles présentées au Chapitre II. Pour des systèmes comportant un métal noble d'énergie de surface faible (Ag, Au), la formation d'une couche protectrice sur un cœur magnétique est donc envisageable par cette méthode.

Les propriétés magnétiques de ce système reflètent la distribution des espèces chimiques dans la NP. Les atomes de Fe ne sont plus forcés de s'adapter à la structure du cœur de Rh, défavorable aux couplages ferromagnétiques, comme dans le cas précédent. Ainsi les mesures XMCD montrent, pour les NP_S riches en Fe, un moment magnétique proche de celui du Fe massif. Pour la composition équimolaire, une polarisation plus forte des atomes de Rh par rapport aux NP_S de mêmes compositions présentées au Chapitre II, a été également mise en évidence, en accord avec l'interdiffusion accrue des deux métaux dans les NP_S.

Bibliographie du Chapitre III

Chen, C. T.; Idzerda, Y. U.; Lin, H.-J.; Smith, N. V.; Meigs, G.; Chaban, E.; Ho, G. H.; Pellegrin, E.; Sette, F. "Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt." *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*(1), 152 LP - 155.

Chen, Y.; Fulton, J. L.; Linehan, J. C.; Autrey, T. "In Situ XAFS and NMR Study of Rhodium-Catalyzed Dehydrogenation of Dimethylamine Borane." *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(10), 3254-3255.

Choukroun, R.; Caro, D. d.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Snoeck, E. "H₂-Induced Structural Evolution In Non-Crystalline Rhodium Nanoparticles." *New J. Chem.* **2001**, *25*(4), 525 - 527.

Fisher, G. B.; Fuller, J. C.; Harrison, J.; Alvarez, S. G.; Burkhardt, E. R.; Goralski, C. T.; Singaram, B. "Aminoborohydrides. 4. The Synthesis and Characterization of Lithium Aminoborohydrides: A New Class of Powerful, Selective, Air-Stable Reducing Agents." *J. Org. Chem.* **1994**, *59*(21), 6378-6385.

Fulton, J. L.; Linehan, J. C.; Autrey, T.; Balasubramanian, M.; Chen, Y.; Szymczak, N. K. "When is a Nanoparticle a Cluster? An Operando EXAFS Study of Amine Borane Dehydrocoupling by Rh₄₋₆ Clusters." *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(39), 11936-11949.

Gatte, R. R.; Phillips, J. "Dynamic Phase Behavior of Graphite-Supported Iron-Rhodium Catalysts during Oxidation-Reduction." *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5961-5968.

Glavec, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. "Sodium Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Nonaqueous Media. Formation of Ultrafine Particles (nanoscale) of Cobalt Metal." *Inorg. Chem.* **1993**, *32*(4), 474-477.

Jaska, C. A.; Manners, I. "Heterogeneous or Homogeneous Catalysis? Mechanistic Studies of the Rhodium-Catalyzed Dehydrocoupling of Amine-Borane and Phosphine-Borane Adducts." *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(31), 9776-9785.

Jaska, C. A.; Temple, K.; Lough, A. J.; Manners, I. "Transition Metal-Catalyzed Formation of Boron-Nitrogen Bonds: Catalytic Dehydrocoupling of Amine-Borane Adducts to Form Aminoboranes and Borazines." *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(31), 9424-9434.

Kinge, S.; Bönnemann, H. "Optimization of Colloidal Nanoparticle Synthesis via NR₄(BEt₃H) Reduction." *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*(6), 750-758.

Margeat, O.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Respaud, M. "Synthesis of Iron Nanoparticles: Size Effects, Shape Control and Organisation." *Progress in Solid State Chemistry.* **2005**, *33*(2-4), 71-79.

Rossi, G.; Rapallo, A.; Mottet, C.; Fortunelli, A.; Baletto, F.; Ferrando, R. "Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters." *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*(10), 105503-105506.

Salgueirino-Maceira, V.; Correa-Duarte, M. A.; Farle, M.; Lopez-Quintela, M. A.; Sieradzki, K.; Diaz, R. "Synthesis and Characterization of Large Colloidal Cobalt Particles." *Langmuir.* **2006**, *22*(4), 1455-1458.

Shibli, A.; Ali, H. A.; Goldberg, I.; Srebnik, M. "Direct Preparation and Structure Determination of Tertiary and Secondary Amine Boranes from Primary or Secondary Amine Boranes." *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*(9), 2180-2185.

_van_de_Waal, B. W. "On the Origin of Second-Peak Splitting in the Static Structure Factor of Metallic Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids.* **1995**, *189*(1-2), 118-128.

Zheng, N.; Fan, J.; Stucky, G. D. "One-Step One-Phase Synthesis of Monodisperse Noble-Metallic Nanoparticles and Their Colloidal Crystals." *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(20), 6550-6551.

CHAPITRE IV

Nanoparticules hybrides de type cœur-coquille de $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$

1. Introduction

Comme nous l'avons expliqué au Chapitre I, la faible stabilité à l'air des NP_S magnétiques est le principal inconvénient qui limite encore leur application à l'échelle industrielle et qui empêche ainsi de tirer entièrement profit de leurs propriétés originales. Un nombre important de travaux sont dédiés aujourd'hui à l'amélioration de leur stabilité chimique, conduisant au développement des NP_S entourées de coquilles protectrices. Une revue récente par Schüth et ses collaborateurs présente les stratégies les plus utilisées aujourd'hui dans la littérature pour l'enrobage des NP_S magnétiques, comprenant des couches de silice, de carbone ou de métaux nobles (Lu et al. 2007). Les principales méthodes d'enrobage par des métaux nobles ont déjà été détaillées au Chapitre I. Nous allons passer maintenant en revue les avantages et les inconvénients des méthodes utilisant une couche de silice ou de carbone.

La méthode la plus utilisée pour obtenir une couche de silice repose sur le procédé sol-gel de Stöber (1968) qui consiste à hydrolyser du tétraéthylorthosilicate (TEOS) en présence d'ammoniaque et de particules préformées. L'épaisseur de la couche de silice peut être facilement ajustée en faisant varier la concentration d'ammoniaque ainsi que le rapport de TEOS/eau. Ce procédé a lieu en milieu aqueux. Pour éviter la coalescence des NP_S il faut un accrochage robuste de la silice à leur surface. Ainsi, la présence de groupements OH à la surface des NP_S, comme il en existe dans le cas de NP_S d'oxydes en solution aqueuse permet la fixation de la couche de silice. Lorsque l'enrobage de NP_S magnétiques métalliques est envisagé, leur transfert en milieu aqueux produit également une surface partiellement hydroxylée, mais au détriment des propriétés magnétiques. La méthode de Stöber n'est donc pas applicable pour de très petites particules. Le groupe de Mulvaney, puis de Liz-Marzan ont modifié la surface de NP_S d'Or ou d'Argent par des aminotriméthoxysilanes pour la rendre compatible avec une couche de silice (Liz-Marzan et al. 1996 ; Ung et al. 1998 ; Mulvaney et al. 2000). Cependant, les exemples rapportés dans la littérature font état de procédés en solution aqueuse difficilement transposables aux NP_S qui nous intéressent. Une alternative consiste à réduire le cœur d'oxyde métallique (Ohmori et al. 2003 ; Tartaj et al. 2003) sous atmosphère d'H₂, à une température de 450°C, après l'enrobage. Néanmoins, la silice contient toujours des pores qui permettent la diffusion de l'oxygène vers le cœur métallique. Même si les propriétés de passivation de la couche de silice ne sont pas totalement satisfaisantes, ce

type d'enrobage présente d'autres avantages. Une couche de silice est stable dans l'eau à pH acide, sa surface est facilement modifiable, et les interactions magnétiques entre particules peuvent être contrôlées de façon indirecte en variant son épaisseur. Elle peut également agir comme séparateur entre un cœur magnétique et des molécules chromophores, évitant ainsi une liaison directe qui conduit souvent au quenching des propriétés de luminescence (Ma et al. 2006).

En comparaison, l'enrobage avec une couche de carbone serait plus avantageux d'un point de vue de la passivation. Les premières NP_S métalliques encapsulées dans du graphite ont été obtenues par le procédé d'arc électrique de Krätschmer (Scott et al. 1995). De nombreuses études ont montré depuis, la formation des couches de carbone graphitique, par arc-électrique, ablation laser et irradiation électronique (Hayashi et al. 1996 ; Teunissen et al. 2001 ; Ang et al. 2004 ; Nesper et al. 2006). Les couches de carbone parfaitement graphitiques protègent très efficacement le cœur métallique contre l'oxydation. Ces méthodes présentent toutefois plusieurs désavantages, notamment une très grande polydispersité des NP_S, et une pollution avec des carbures métalliques à cause des très hautes températures utilisées pour la synthèse. Ces NP_S sont également souvent prises dans une gangue continue de carbone dont il est impossible de les séparer.

Une autre voie pour la formation des couches de carbone consiste à décomposer thermiquement les ligands stabilisants des NP_S métalliques préformées. Le recuit à 500°C sous atmosphère d'argon de NP_S de FeCo de 15 nm de diamètre a ainsi conduit à la formation d'une couche protectrice de carbone (Desvaux et al. 2005). Cependant, le recuit des NP_S de faible taille induit leur coalescence (Sun et al. 2000).

Une coquille formée d'alumine (Al₂O₃) représenterait une alternative très intéressante. En effet outre la protection contre l'oxydation, ce matériau assure une bonne isolation compte tenu de ses propriétés diélectriques (Kravets et al. 2005). Cette dernière caractéristique est importante pour les applications de ces matériaux en microélectronique lorsque le phénomène de magnétorésistance tunnel est mis en jeu. Par exemple, les NP_S entourées d'une couche de carbone ne peuvent pas être utilisées pour ce type d'application puisque la couche de carbone rend le matériau conducteur (Desvaux 2006).

Actuellement l'élaboration de ce type d'enrobage implique l'utilisation de techniques physiques très lourdes (Torres et al. 2002), les méthodes chimiques de synthèse représentent donc une alternative appropriée. Pourtant très peu de travaux font état de recherches dans ce

domaine. Le principal verrou est le design d'un précurseur d'Al adapté. La décomposition de précurseurs de cobalt, comme $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ et $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, en présence de di-isobutylaluminium (DiBAH) a été réalisée dans le but d'utiliser le DiBAH comme source d'atomes d'aluminium pour construire la couche d'alumine (Margeat et al. 2005). Cependant, sa décomposition s'est montrée difficile. Le DiBAH, ou bien son adduit avec le bis-triméthylsilylure amidure, se lie à la surface des NP_S de Co, et participe à leur stabilisation. La présence de ces espèces en surface induit des propriétés structurales et magnétiques originales, mais ne protège pas ces particules de l'oxydation car le nombre d'atomes d'Al disponibles en surface des NP_S est bien trop faible.

Partant des études de réactivité des alliages CoAl et NiAl vis-à-vis de l'oxygène, nous avons élaboré une stratégie originale basée sur l'oxydation sélective des atomes d'Al constitutifs de NP_S bimétalliques CoAl. Il est important de noter que dans le système CoAl, les atomes d'Al ont tendance à ségréger en surface. Ainsi, sur la surface (111) de l'alliage ordonné de CoAl, une ségrégation a été mise en évidence : la première couche est formée d'atomes d'Al (Hammer et al. 2005). De plus, l'oxydation d'une surface d'alliage massif CoAl (100) s'est montrée sélective. Des analyses XPS montrent en effet qu'une couche externe amorphe de Al₂O₃ d'épaisseur 0,7 nm se forme et que les atomes de Co restent intacts (Rose et al. 2003). De même, une couche de Al₂O₃ (0,5 nm) passivante est obtenue après exposition à l'air d'une surface (110) de NiAl (Ceballos et al. 2002). En effet, la formation de l'alumine est thermodynamiquement favorable, puisque son enthalpie de formation ($\Delta H_f = -1675$ kJ/mol) est plus grande que celle de formation de CoO (-238 kJ/mol) ou de Co₃O₄ (-891 kJ/mol). Il devrait donc être possible d'obtenir des NP_S de Co@Al₂O₃ par une simple oxydation contrôlée de NP_S d'alliage CoAl, selon une stratégie de ségrégation post-synthèse. Comme nous l'avons déjà décrit au Chapitre I, ce phénomène a été mis en évidence pour des NP_S Cu_{1-x}Al_x (Cokoja et al. 2006). Notre démarche vise donc à élargir son application aux NP_S magnétiques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Mirza Cokoja, étudiant en thèse à l'Université de Bochum (Allemagne) dans le groupe du Prof. Roland Fischer qui développe la chimie des complexes de l'aluminium.

Dans ce chapitre, nous allons décrire tout d'abord la synthèse ainsi que les propriétés structurales et magnétiques des NP_S d'alliage CoAl. Les effets provenant de l'oxydation de ces NP_S et les indices en faveur d'une structure de type Co@Al₂O₃ seront également exposés.

2. Synthèse de NP_S de CoAl

Nous avons là encore adopté, une stratégie de synthèse "one pot" pour obtenir les NP_S de CoAl. Comme source d'atomes d'aluminium, nous avons choisi le pentaméthyl-cyclopentadiényl-aluminium [AlCp*]₄ (Schulz et al. 1993) contenant l'Al dans un état de valence bas (I). Le groupe du Prof. Roland Fischer a validé son aptitude à se décomposer sous dihydrogène et à libérer des atomes d'Al par la synthèse de NP_S d'Al d'environ 23nm ou de NP_S de Cu_{1-x}Al_x (0,10 ≤ X ≤ 0,50) d'environ 15nm (Cokoja et al. 2006). Le sous-produit principal de son hydrogénation est le pentaméthyl-cyclopentadiène, très volatil, donc facile à éliminer du brut réactionnel. En ce qui concerne le précurseur de cobalt, le cyclooctadiène-cyclo-octényl cobalt [Co(η³-C₈H₁₃)(η⁴-C₈H₁₂)] (Otsuka et al. 1968) a été choisi comme source d'atomes de cobalt. Il a été montré dans notre équipe, que sa décomposition sous dihydrogène conduit à la formation de NP_S de Co possédant un état de surface très propre (Respaud et al. 1998). Le seul sous-produit qui résulte de sa décomposition est le cyclooctane, un hydrocarbure noncoordinant et inerte, ce qui est particulièrement important compte tenu de la grande réactivité de l'Al. La réaction a dû être réalisée en l'absence de ligands dispersants. En effet, le complexe d'aluminium s'est montré beaucoup trop réactif vis-à-vis des ligands habituellement utilisés dans notre groupe, comme par exemple les amines et les acides à longues chaînes, ou les oxydes de phosphine conduisant généralement à des espèces moléculaires d'Al(III) (Cokoja et al. 2006).

Typiquement, une solution équimolaire des deux complexes organométalliques choisis dans du mesitylène, a été pressurisée sous 3 bar de H₂ à 150°C pendant 48h (Schéma 4-1).

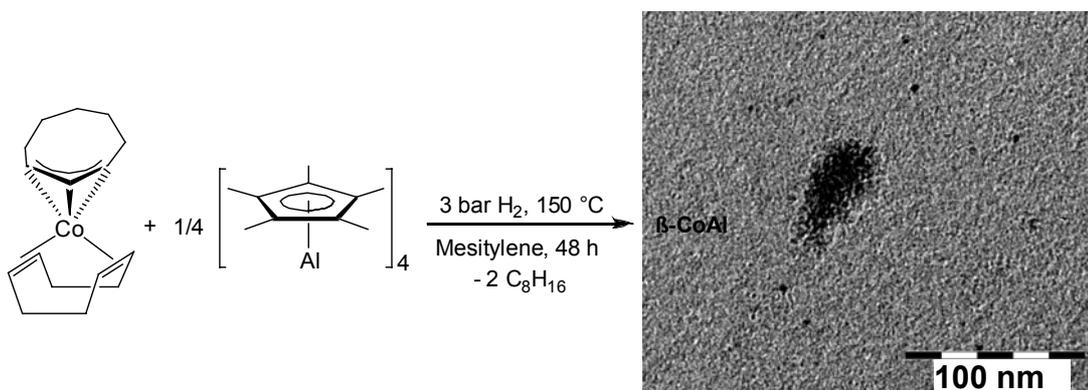


Schéma 4-1 : Synthèse de NP_S de CoAl et image MET de ces NP_S (Ech. 4-1)

Le brut de réaction se présente sous forme d’une solution noire et aucune précipitation n’a été observée. Après évaporation à sec du solvant, une poudre noire est obtenue (**Echantillon 4-1**), contenant des NP_S agglomérées d’une taille d’environ 2,5 nm, comme le montre le cliché de microscopie MET (Schéma 4-1). La microanalyse par ICP-MS indique une teneur massique en métaux de 64% (43,38% Co et 20,68% Al). Ce résultat est indicatif de la présence d’hydrocarbures résiduels lourds dans le produit de réaction. Une éventuelle polymérisation de Cp^{*}H résultant de la décomposition du précurseur d’Al pourrait expliquer la solubilité des NP_S et la faible teneur en métal. Le rapport Co/Al est de 0,96, très proche de la composition prévue.

3. Caractéristiques structurales

3.1. Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)

La poudre noire contenant les NP_S de CoAl (**Echantillon 4-1**) a été caractérisée par WAXS (Figure 4-1). Les pics caractéristiques de la courbe obtenue dans l’espace réciproque peuvent être indexés à l’aide du diffractogramme obtenu pour la phase β (cubique de type *CsCl*) de l’alliage ordonné CoAl, extrait des données ICSD No. 57596 (Figure 4-1a). Un décalage des pics augmentant avec θ a été observé et indique une contraction de la maille des NP_S. Dans l’espace réel, la FDR a été comparée à celle obtenue pour un cluster modèle de CoAl de structure β , contenant 514 atomes (Figure 4-1b).

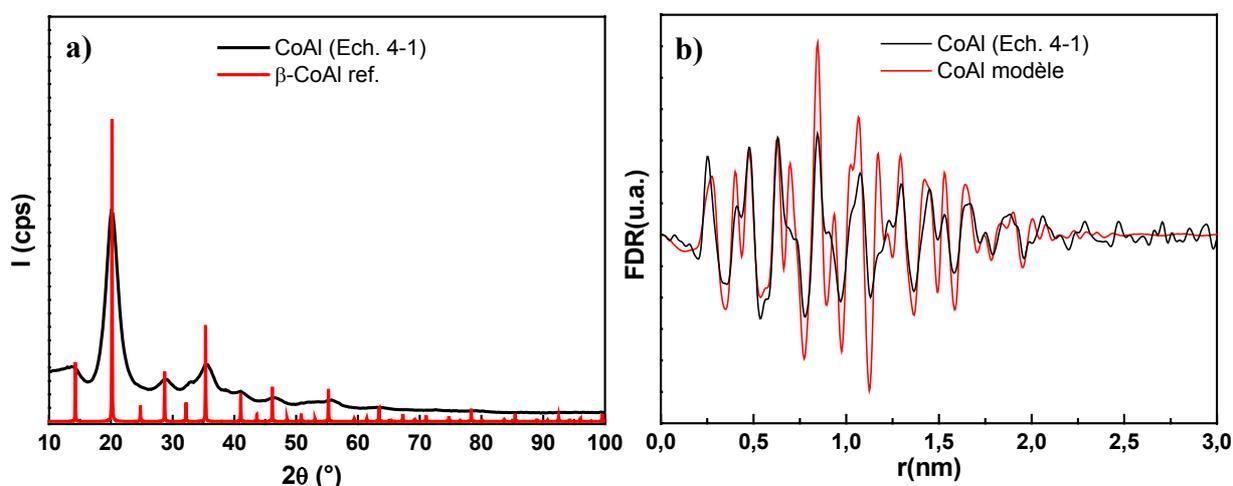


Figure 4-1 : a). Diagramme WAXS obtenu pour les NP_S de CoAl (**Ech. 4-1**) et sa comparaison avec les données de la base ICSD pour la phase β -CoAl. b). FDR expérimentale obtenue pour les NP_S de CoAl et celle simulée à partir d’un cluster modèle de CoAl de structure β contenant 514 atomes.

En accord avec les résultats obtenus dans l'espace réciproque, les deux courbes sont similaires et les pics se superposent lorsque le paramètre de maille du cluster modèle est réduit de 1%. Ces résultats montrent que les NP_S CoAl de l'*échantillon 4-1* adoptent la structure de l'alliage CoAl massif de même composition, mais avec des distances M-M légèrement contractées, conséquence de la faible taille des NP_S. Ce phénomène de réduction du paramètre de maille est très général et a déjà été mis en évidence pour des clusters de Cu (Crescenzi et al. 1987) ou de Pd (Lamber et al. 1995). Cependant, les courbes présentent des formes différentes au niveau de leur premier pic, indiquant une plus grande proportion de distances M-M courtes dans les NP_S que dans le cluster modèle, ou bien un écart à l'ordre chimique. La longueur de cohérence de 2,5 nm correspond à la taille des NP_S relevée par MET, ce qui montre que le domaine cristallin est étendu sur toute la NP.

3.2. Absorption de rayons X

Des mesures d'absorption des rayons X ont été effectuées au seuil K du Co (Figure 4-2). Les spectres obtenus à partir d'une pastille de l'*échantillon 4-1*, ont été enregistrés respectivement avant et après exposition sévère à l'air, et ont été comparés avec le spectre d'une feuille de Co de structure *hc*, pris comme référence. La forme de la courbe enregistrée pour les NP_S de CoAl avant exposition à l'air (*Echantillon 4-1*) est différente de celle obtenue pour la feuille de Co massif, en accord avec des environnements structuraux différents pour les atomes de Co dans les NP_S et dans le massif. Cependant, un état métallique non-altéré a été mis en évidence pour les atomes de Co présents dans les NP_S puisqu'au niveau du pré-seuil, la courbe d'absorption est superposable à celle de la référence. Après exposition sévère à l'air de l'échantillon, la courbe d'absorption est caractéristique d'un oxyde de cobalt (Marco et al. 2001), avec notamment l'apparition d'une "raie blanche" à 7727eV et l'observation d'un fort décalage du pré-seuil. Les positions de pré-seuils sont plus facilement observables en réalisant la dérivée première des courbes d'absorption (Figure 4-2b). La superposition ou le décalage sont ainsi mieux visualisés.

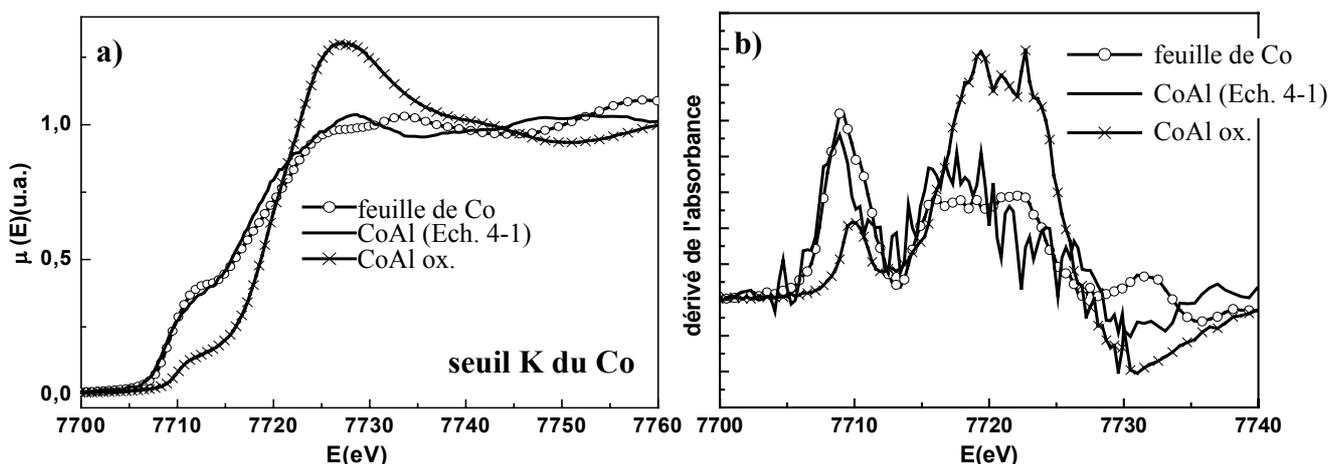


Figure 4-2 : a). XANES au seuil K du Co pour les NP_S de CoAl (*Ech 4-1*) avant et après oxydation volontaire et pour une feuille de référence de Co métallique massif de structure hc. b). Dérivées premières des courbes d'absorption XANES.

Il faut remarquer que par exposition sévère à l'air de l'*échantillon 4-1* de NP_S de CoAl, l'oxydation totale du Co a été mise en évidence. La protection souhaitée n'a malheureusement pas été obtenue.

Dans la Figure 4-3 la Transformée de Fourier de la partie EXAFS du spectre d'absorption de NP_S de CoAl (*Echantillon 4-1*), est comparée à celle obtenue pour la feuille de Co et à celle simulée pour un alliage ordonné de structure β -CoAl. Dans l'alliage ordonné deux pics sont observés. Ils correspondent respectivement aux distances Co-Al (atomes d'Al de la première couche de coordination) et Co-Co (atomes de Co dans la deuxième couche de coordination) (Lee et al. 2004). De façon surprenante, la FDR des NP_S de CoAl présente un pic principal correspondant à une distance Co-M et un simple épaulement à la droite de ce pic. Le pic principal obtenu se situe à une distance légèrement plus grande que celle correspondant à la distance Co-Al dans le massif mais voisine de la distance Co-Co dans le massif. Cependant, la largeur de ce pic est assez importante. Les deux types des distances décrites sont le plus probablement contenus dans son enveloppe.

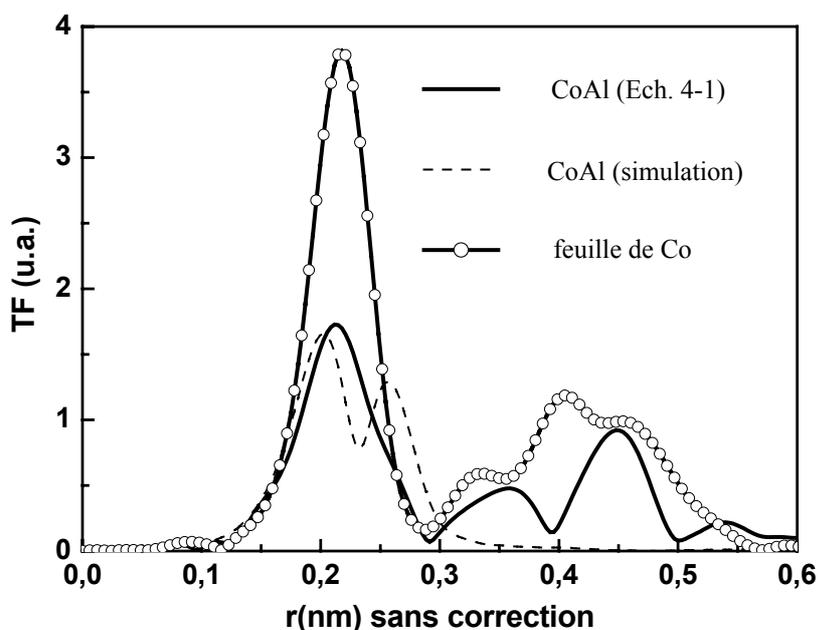


Figure 4-3 : FDR obtenue par la Transformée de Fourier du signal EXAFS pour les NP_S de CoAl (Ech. 4-1), la feuille de Co et simulation de la FDR réalisée pour l'alliage ordonné de structure β -CoAl.

Ces résultats mettent en évidence à nouveau une plus grande proportion de distances courtes dans les NP_S et donc l'absence d'un alliage parfaitement ordonné, ce qui aura, comme nous allons le voir par la suite, des conséquences importantes sur les propriétés magnétiques de ces NP_S . Il faut également remarquer que nous avons mis une fois de plus en évidence la sensibilité des pics EXAFS au désordre ou à la ségrégation, et la difficulté de détecter la nature des liaisons présentes dans la NP en l'absence des simulations adéquates.

4. Propriétés magnétiques

Dans l'alliage CoAl de composition équimolaire parfaitement ordonné, les deux types d'atomes, respectivement de Co et Al, forment chacun des mailles cubiques élémentaires qui sont interpénétrées, comme présenté dans le Schéma 4-2a (Lee et al. 2004). Chaque atome de Co a 8 atomes d'Al comme plus proches voisins et *vice versa*. Le paramètre de maille pour cet alliage est de 0,286 nm (Hammer et al. 2005). Ainsi, pour chaque atome de Co, le plus proche atome de Co se trouve dans la deuxième sphère de coordination à une distance trop importante (plus longue que dans le Co massif, $d_{Co-Co}=0,250$ nm) pour qu'un couplage

ferromagnétique puisse s'établir. En accord avec ces contraintes structurales, l'alliage parfaitement ordonné ne montre pas de ferromagnétisme.

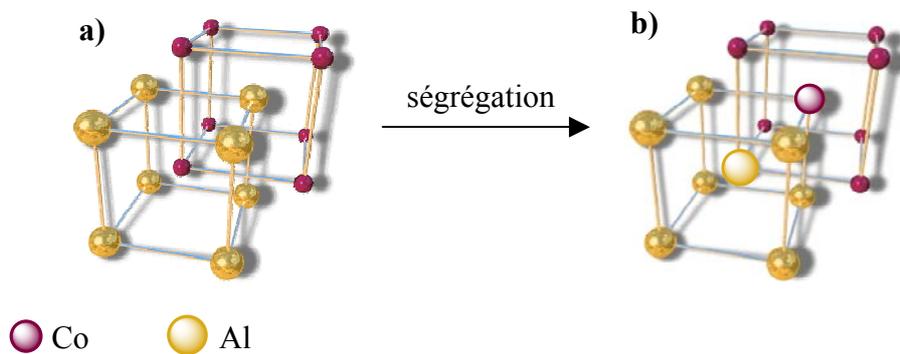


Schéma 4-2 : a). Maille élémentaire de l'alliage CoAl parfaitement ordonné et b) les transformations induites par ségrégation

En revanche, tout écart à la stœchiométrie ou toute ségrégation partielle doit permettre l'émergence du ferromagnétisme au niveau des petits clusters de Co. La nouvelle distance entre les atomes de Co (0,247 nm) permet alors la mise en place de couplages ferromagnétiques (Schéma 4-2b) (Otsuka et al. 1968 ; Parthasarathi et al. 1976).

Le comportement magnétique des NP_s CoAl (*Echantillon 4-1*) a été étudié par SQUID (Figure 4-4).

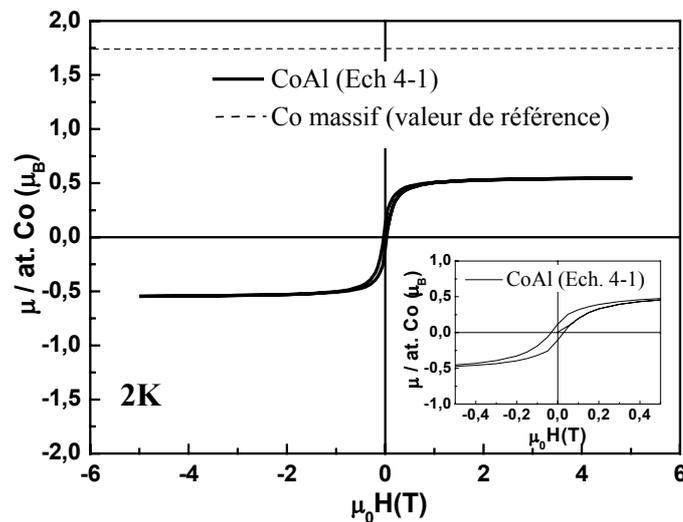


Figure 4-4 : Cycle d'aimantation enregistré à 2K pour les NP_s CoAl (*Ech. 4-1*) et valeur de l'aimantation du Co massif pris comme référence. Insertion: agrandissement montrant le champ coercitif.

Le cycle d'hystérésis enregistré à 2K met en évidence un comportement ferromagnétique pour les NP_S CoAl avec une valeur du champ coercitif de 38mT et une aimantation à saturation de $0,5 \mu_B/at. Co$. La valeur de l'aimantation correspond ainsi à 32% de celle du Co massif qui est de $1,72 \mu_B/at. Co$. En première approximation, signifiant que 1/3 des atomes de Co présents dans la NP contribuent au ferromagnétisme. Ainsi l'apparition du ferromagnétisme dans les NP_S est en accord avec une ségrégation chimique au moins partielle, comme le suggéraient les études structurales.

5. NP_s de $Co@Al_2O_3$

Nous rappelons tout d'abord que l'objectif de ce chapitre est d'induire la ségrégation des NP_S d'alliage CoAl par oxydation dans le but d'obtenir une couche d'alumine (Al_2O_3) extérieure, protectrice pour les atomes de Co. Comme nous l'avons vu précédemment, nous disposons, de NP_S de CoAl d'une taille d'environ 2,5 nm partiellement ségrégées. Nous avons également vu qu'une exposition sévère à l'air conduit à l'oxydation totale des atomes de Co présents dans la NP. Une oxydation douce a donc été testée par la suite. La gélule SQUID utilisée pour enregistrer la courbe d'aimantation des NP_S d'alliage a été exposée à l'air pendant 1h et le cycle d'hystérésis a ensuite été remesuré (Figure 4-5).

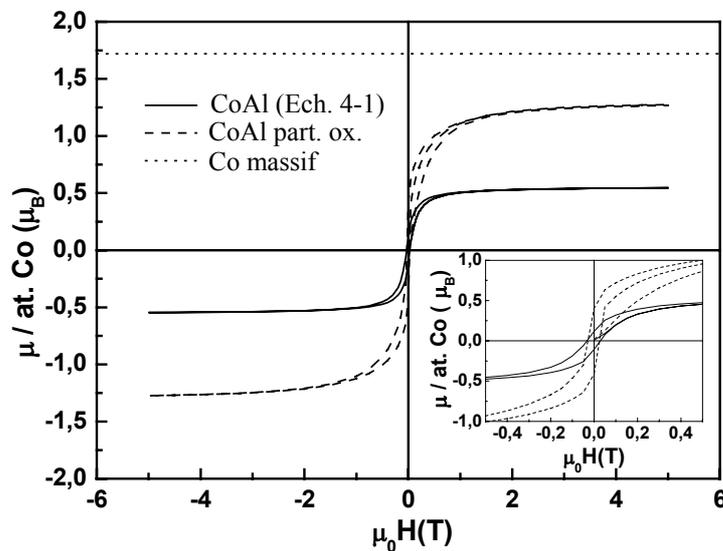


Figure 4-5 : Cycle d'aimantation enregistré à 2K pour les NP_S de CoAl (Ech. 4-1) et pour le même échantillon exposé à l'air 1h dans la gélule SQUID. Valeur de l'aimantation du Co dans le massif, pris comme référence. Insertion: agrandissement montrant le champ coercitif.

Une augmentation de l'aimantation à saturation est observée, qui correspond cette fois à 74% de celle du Co massif. Les 3/4 des atomes de Co présents dans la NP contribuent maintenant au ferromagnétisme. Ce phénomène est reproductible, il a été observé plusieurs fois sur des lots différents de NP_S de CoAl synthétisés par la méthode décrite auparavant. Ces résultats sont en accord avec une augmentation du rapport d'atomes de Co ségrégués dans la NP. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel effet est observé par mesure magnétique sur des NP_S après leur exposition à l'air.

5.1. Discussion

En prenant en compte le diamètre moyen des NP_S et en considérant la même compacité que celle du massif, nous avons pu estimer le nombre approximatif d'atomes dans la NP à 300 atomes de Co et 300 atomes d'Al pour le rapport équimolaire. Dans le cas idéal, l'exposition à l'air conduirait à la ségrégation de tous les atomes d'Al et à la formation d'une coquille de Al₂O₃. En supposant une morphologie sphérique pour les NP_S, les atomes de Co formeraient ainsi un cœur d'environ 2 nm de diamètre et les atomes d'Al une coquille d'Al₂O₃ d'environ 0,2 nm d'épaisseur, c'est à dire moins de deux couches complètes d'alumine. Cette épaisseur n'est certainement pas suffisante pour assurer la passivation du cœur de Co pour une longue période ce qui pourrait ainsi expliquer l'oxydation totale des NP_S après une exposition sévère à l'air. Une autre explication prend en compte la ségrégation des atomes d'Al, non pas sous forme d'une coquille mais sous forme d'un îlot (Figure 4-6). Seule une étude HRTEM des NP_S dans l'état intermédiaire d'oxydation permettrait d'élucider leur morphologie. Cette méthode nécessite de pouvoir introduire l'échantillon dans la chambre du microscope sans l'exposer à l'air, technique dont nous ne disposons pas pour l'instant.



Figure 4-6 : Schéma représentant une NP dont la ségrégation se fait a) sous forme d'une coquille et b) sous forme d'un îlot

Conclusion

Ce travail a montré la possibilité d'obtenir par voie chimique en solution, des NP_S d'alliage CoAl d'environ 2,5 nm présentant une structure similaire à celle du massif de même composition (β -CoAl). Ce résultat est en soit très intéressant puisque les décompositions "one-pot" conduisent plus souvent à des systèmes largement ségrégués et de structure originale comme cela a été décrit au Chapitre I. En comparaison à nos observations des Chapitres II et III, les résultats obtenus pour le système CoAl suggèrent que dans le milieu réactionnel, les deux précurseurs se décomposent avec des cinétiques comparables ou que l'interdiffusion est beaucoup plus facile pour ce système. Une forte augmentation de l'aimantation a pu être mise en évidence après oxydation douce de ces NP_S. Ce phénomène, observé pour la première fois, indique la ségrégation d'atomes de Co. Malheureusement, pour des NP_S de si petites tailles, l'alumine produite, ne serait pas suffisante pour les protéger d'une exposition prolongée à l'air même si elle forme une coquille autour du cœur de Co. Les résultats sont toutefois très prometteurs. Une meilleure compréhension de ce système nécessitera l'augmentation de la quantité d'atome d'Al dans la NP_S pour obtenir une coquille plus épaisse, et/ou d'adapter les conditions de réaction pour obtenir des NP_S de plus grande taille de façon à mieux caractériser les étapes intermédiaires d'oxydation. De plus, si des NP_S de 5 nm pouvaient être synthétisées, la proportion Co/Al étudiée ici serait suffisante pour assurer la formation d'une couche passivante d'alumine si toutefois la ségrégation n'induit pas la formation d'îlots d'alumine.

Bibliographie du Chapitre IV

- Ang, K. H.; Alexandrou, I.; Mathur, N. D.; Amaratunga, G. A. J.; Haq, S. "The Effect of Carbon Encapsulation on the Magnetic Properties of Ni Nanoparticles Produced by Arc Discharge in De-Ionized Water." *Nanotechnology*. **2004**, *15*, 520-524.
- Ceballos, G.; Song, Z.; Pascual, J. I.; Rust, H.-P.; Conrad, H.; Bäumer, M.; Freund, H.-J. "Structure Investigation of the Topmost Layer of a Thin Ordered Alumina Film Grown on NiAl(1 1 0) by Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy." *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*(1-2), 41-47.
- Cokoja, M.; Parala, H.; Schroter, M.-K.; Birkner, A.; Berg, M. W. E. v. d.; Grunert, W.; Fischer, R. A. "Nanometallurgy of Colloidal Aluminides: Soft Chemical Synthesis of CuAl₂ and α/β -CuAl Colloids by Co-Hydrogenolysis of (AlCp*)₄ with [CpCu(PMe₃)]." *Chem. Mater.* **2006**, *18*(6), 1634-1642.
- Crescenzi, M. d.; Diociaiuti, M.; Lozzi, L.; Picozzi, P.; Santucci, S. "Surface Electron-Energy-Loss Fine-Structure Investigation on the Local Structure of Copper Clusters on Graphite." *Phys. Rev. B*. **1987**, *35*(12), 5997-6003.
- Desvaux, C. "Synthèse et propriétés physiques de super-cristaux millimétriques de NP_S de fer/cobalt : vers des inducteurs intégrés." Thèse de l'Université Paul Sabatier, **2006**, Toulouse.
- Desvaux, C.; Amiens, C.; Fejes, P.; Renaud, P.; Respaud, M.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Chaudret, B. "Multimillimetre-Large Superlattices of Air-stable Iron-Cobalt Nanoparticles." *Nature Materials*. **2005**, *4*, 750-753.
- Hammer, L.; Blum, V.; Schmidt, C.; Wieckhorst, O.; Meier, W.; Muller, S.; Heinz, K. "Role of Co Antisite Segregation in the CoAl(111) surface." *Phys. Rev. B*. **2005**, *71*(7), 075413-075423.
- Hayashi, T.; Hirono, S.; Tomita, M.; Umemura, S. "Magnetic Thin Films of Cobalt Nanocrystals Encapsulated in Graphite-Like Carbon." *Nature*. **1996**, *381*, 772-774.
- Kravets, V. G.; Poperenko, L. V.; Yurgelevych, I. V.; Pogorily, A. M.; Kravets, A. F. "Optical and Magneto-Optical Properties and Magnetorefractive Effect in Metal-Insulator CoFe--Al₂O₃ Granular Films." *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*(4), 043705.
- Lamber, R.; Wetjen, S.; Jaeger, N. I. "Size Dependence of the Lattice Parameter of Small Palladium Particles." *Phys. Rev. B*. **1995**, *51*(16), 10968-10971.
- Lee, Y. S.; Shin, H. J.; Park, I. Y.; Kim, K. W.; Lee, Y. P. "Magnetic Properties and Structural Orderedness of Co_xAl_{1-x} Alloy Films." *J. Korean Phys. Soc.* **2004**, *45*(1), 55-58.
- Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. "Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles." *Langmuir*. **1996**, *12*(18), 4329-4335.
- Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application." *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*(8), 1222-1244.
- Ma, D.; Guan, J.; Normadin, F.; Denomme, S.; Enright, G.; Veres, T.; Simard, B. "Multifunctional Nano-Architecture for Biomedical Applications." *Chem. Mater.* **2006**, *18*(7), 1920-1927.
- Marco, J. F.; Gancedo, J. R.; Gracia, M.; Gautier, J. L.; Rios, E. I.; Palmer, H. M.; Greaves, C.; Berryd, F. J. "Cation Distribution and Magnetic Structure of the Ferrimagnetic Spinel NiCo₂O₄." *J. Mater. Chem.* **2001**, *12*, 3087-3093.
- Margeat, O.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Benfield, R. E. "Chemical Control of Structural and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles." *Chem. Mater.* **2005**, *17*(1), 107-111.

- Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Ung, T.** "Silica Encapsulation of Quantum Dots and Metal Clusters." *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1259 - 1270.
- Nesper, R.; Ivantchenko, A.; Krumeich, F.** "Synthesis and Characterization of Carbon-Based Nanoparticles and Highly Magnetic Nanoparticles with Carbon Coatings." *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*(2), 296-305.
- Ohmori, M.; Matijevi, E.** "Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles." *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *160*(2), 288-292.
- Otsuka, S.; Rossi, M.** "Synthesis, Structure, and Properties of η^5 -Cyclo-octenyl- η^5 -cyclo-octa-1,5-dienecobalt." *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 2630-2633.
- Parthasarathi, A.; Beck, P. A.** "Magnetism in FeAl, CoAl, CoGa and NiAl." *Solid State Commun.* **1976**, *18*, 211-216.
- Respaud, M.; Broto, J. M.; Rakoto, H.; Fert, A. R.; Thomas, L.; Barbara, B.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Lecante, P.; Mosset, A.; Osuna, J.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B.** "Surface Effects on the Magnetic Properties of Ultrafine Cobalt Particles." *Phys. Rev. B.* **1998**, *57*(5), 2925-2935.
- Rose, V.; Podgursky, V.; Costina, I.; Franchy, R.** "Growth of Ultra-Thin Amorphous Al₂O₃ Films on CoAl(1 0 0)." *Surf. Sci.* **2003**, *541*(1-3), 128-136.
- Schulz, S.; Roesky, H. W.; Koch, H. J.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D.; Kuhn, A.** "A Simple Synthesis of [(Cp*Al)₄] and Its Conversion to the Heterocubanes [(Cp*AlSe)₄] and [(Cp*AlTe)₄] (Cp* = η^5 -C₅(CH₃)₅)." *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*(12), 1729-1731.
- Scott, J.; Majetich, S. A.** "Morphology, Structure, and Growth of Nanoparticles Produced in a Carbon Arc." *Phys. Rev. B.* **1995**, *52*(17), 12564-12571.
- Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E.** "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range." *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*(1), 62-69.
- Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A.** "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices." *Science.* **2000**, *287*, 1989.
- Tartaj, P.; Serna, C. J.** "Synthesis of Monodisperse Superparamagnetic Fe/Silica Nanospherical Composites." *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(51), 15754-15755.
- Teunissen, W.; de Groot, F. M. F.; Geus, J.; Stephan, O.; Tence, M.; Colliex, C.** "The Structure of Carbon Encapsulated NiFe Nanoparticles." *J. Catal.* **2001**, *204*(1), 169-174.
- Torres, J. M.; Luis, F.; Garcia, L. M.; Bartolome, J.; Stankiewicz, J.; Petroff, F.; Fettar, F.; Vaures, A.** "Magnetic Characterization of Granular Co/Al₂O₃ Multilayers." *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *242-245*(Part 1), 575-577.
- Ung, T.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P.** "Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids. Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions." *Langmuir.* **1998**, *14*(14), 3740-3748.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'influence de facteurs chimiques et structuraux sur les propriétés magnétiques de deux systèmes bimétalliques de taille nanométrique: l'un combinant les propriétés d'un métal magnétique (Fe) et celles d'un métal magnétiquement polarisable (Rh) et un deuxième contenant en plus du métal magnétique (Co) un élément de réactivité exacerbée vis-à-vis de l'oxygène (Al). Cette étude a été possible grâce aux méthodes de synthèses mise au point, permettant le contrôle de la distribution des espèces chimiques à l'intérieur des NP_S.

L'hydrogénation "one pot" des complexes Fe[N(Si(CH₃)₃)₂]₂ et Rh(C₃H₅)₃ conduit, d'après les études WAXS et XAS à la formation de NP_S dont le cœur est riche en Rh et la surface riche en Fe : Rh@Fe. Le cœur est de structure *cfc* tandis que la couche de fer est amorphe. Il a été montré par des études SQUID et XMCD que ces NP_S ne présentent ni une exaltation de l'aimantation, ni une exaltation de l'anisotropie comme cela était attendu par référence au système similaire CoRh. Cet effet a été attribué à la déformation structurale imposée à la coquille de Fe par le cœur Rh. Les mesures magnétiques sont compatibles avec un système de spins frustrés ou avec des interactions antiferromagnétiques entre les atomes de Fe.

L'utilisation d'un complexe amine-borane comme agent réducteur des mêmes complexes Fe[N(Si(CH₃)₃)₂]₂ et Rh(C₃H₅)₃, a permis de renverser leurs cinétiques relatives de décomposition : la décomposition du complexe de Fe est cette fois plus rapide que celle du complexe de Rh. Cela a donné accès à des NP_S de FeRh de structure et d'ordre chimique différents de ceux obtenus par hydrogénation. Notamment les NP_S présentent cette fois un cœur riche en fer et une surface riche en Rh, comme l'attestent les mesures WAXS et XAS. Conséquence d'un ordre chimique et structural différent, les propriétés magnétiques de ces systèmes sont différentes : les aimantations saturent parfaitement et les mesures XMCD montrent un comportement proche de celui de NP_S de fer pour la composition Fe₈₀Rh₂₀, Fe@Rh.

Ce travail peut trouver des prolongements dans deux directions importantes :

1). D'une part, l'utilisation des complexes amine-borane comme agents réducteurs pourrait permettre la synthèse de NP_S comportant un métal noble d'énergie de surface faible (Ag, Au) en tant que coquille protectrice d'un cœur magnétique.

2). D'autre part, comme il existe dans la littérature des complexes amidure de Rh, il est envisageable de décomposer simultanément les amidures de Rh et de Fe pour l'obtention de l'alliage FeRh, et plus généralement d'autres alliages (FePt, CoPt etc.)

La décomposition "one pot" des complexes $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ et $[\text{AlCp}^*]_4$ a montré la possibilité d'obtenir par voie chimique en solution, des NP_S d'alliage de CoAl présentant une structure similaire à celle du massif de même composition ($\beta\text{-CoAl}$). Ce résultat est à souligner puisque les décompositions "one-pot" conduisent le plus souvent à des systèmes ségrévés. L'oxydation douce de ces NP_S a été accompagnée d'une forte augmentation de l'aimantation mise en évidence par des mesures SQUID. Ce phénomène observé pour la première fois, indique que la ségrégation des atomes d'Al, et donc celle des atomes de Co est induite par l'oxydation. Malheureusement, ces NP_S ne résistent pas à une exposition prolongée à l'air. Une meilleure compréhension de ce système nécessitera l'augmentation de la quantité d'atome d'Al dans la NP_S pour obtenir une coquille plus épaisse, et adapter les conditions de réaction pour obtenir des NP_S de plus grande taille de façon à mieux caractériser les étapes intermédiaires d'oxydation.

Finalement, ce travail démontre qu'il est possible de contrôler l'ordre chimique dans les NP_S bimétalliques en jouant sur les cinétiques de réaction. De plus, les résultats obtenus pourront servir comme point de comparaison pour des calculs théoriques sur ces systèmes afin de mieux comprendre la relation entre leurs propriétés magnétiques et les facteurs structuraux et chimiques.

Partie expérimentale

Sommaire

1 Réactifs de synthèse	159
1.1. Gaz de synthèse	159
1.2. Solvants de synthèse	159
1.3. Produits chimiques	160
1.3.1. Métaux	160
1.3.2. Amines	160
1.3.3. Autres produits	160
2. Synthèses chimiques	161
2.1. Complexe de Fe: $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	162
2.2. Complexe de Rh: $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	163
2.3. Complexe de Co: $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})(\text{COD})$	163
2.4. Synthèses de NP _s	164
2.4.1. Echantillon 2-1	164
2.4.2. Echantillon 2-2	165
2.4.3. NP _s de $\text{Fe}_x\text{Rh}_{1-x}$ obtenues par hydrogénation	165
2.4.4. NP _s de $\text{Fe}_x\text{Rh}_{1-x}$ obtenues par la méthode amine-borane	167
2.4.5. NP _s de CoAl	168
3. Méthodes d'analyse	169
3.1. Microanalyse chimique	169
3.2. Microscopie électronique à transmission	169
3.3. Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)	169
3.4. Mesures d'absorption de rayons X au seuil K	170
3.5. Mesures SQUID	170
3.6. Mesures Mössbauer	171
3.7. Mesures d'absorption et de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) aux seuils L et M	171
3.8. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	172
Bibliographie de la partie expérimentale	172

1. Réactifs de synthèse

1.1. Gaz de synthèse

Les gaz employés lors de la synthèse des précurseurs organométalliques ou des NP_s sont commercialisés par Air Liquide et utilisés directement (Tableau 1). L'argon utilisé en boîte à gants est quant à lui purifié par passage sur tamis moléculaire et sur copeaux de cuivre (la pureté de l'argon dans la boîte à gants : H₂O, O₂<0,1ppm).

Type de gaz	Pureté (%)	O ₂ (ppm)	H ₂ O (ppm)	Hydrocarbures (ppm)
Argon	99,995	2	3	0,5
Dihydrogène	99,995	5	5	

Tableau 1 : Types de gaz employés lors de la synthèse et leur pureté

1.2. Solvants de synthèse

a. Tetrahydrofurane (THF) : distillé à reflux sur sodium/benzophénone et sous atmosphère d'argon. Source : S.D.S.

b. Diéthyléther (Et₂O) : distillé à reflux sur sodium/benzophénone et sous atmosphère d'argon. Source : S.D.S.

c. Toluène : distillé à reflux sur sodium et sous atmosphère d'argon. Source : S.D.S.

d. Pentane : distillé à reflux sur hydrure de calcium et sous atmosphère d'azote. Source : S.D.S.

f. Mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène, 99%) : distillé à reflux sur sodium sous atmosphère d'argon (point d'ébullition 163-166°C), après une nuit sous agitation en présence d'un agent de séchage (Na métallique). Source : Acros-Organics

g. Méthylcyclohexane (anhydre, $\geq 99\%$) : passé sur une colonne d' Al_2O_3 neutre et ensuite distillé à reflux sur sodium sous atmosphère d'argon (point d'ébullition 101°C). Source : Aldrich

1.3. Produits chimiques

1.3.1. Métaux

- a. FeBr_2** (dibromure de Fe(II)) : Aldrich, 98%
- b. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** (trichlorure de Rh(III)) : Johnson Matthey
- c. CoCl_2** (dichlorure de Co(II)) : Alfa-Aesar, 99,7% anhydre
- d. AlCp^*** (pentaméthyl-cyclopentadiényl-aluminium (I)) : a été synthétisé par Mirza Cokoja en suivant la procédure publiée par Schulz (1993)

A l'exception du chlorure de Rh(III) qui est stable à l'air, les autres sels métalliques sont conservés dans la boîte à gants. Ils sont tous utilisés sans purification.

1.3.2. Amines

HDA (hexadécylamine ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$)) : Fluka, +99%. Le produit est rentré en boîte à gants dès réception et utilisé sans purification.

1.3.3. Autres produits

a. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (bistrimethylsilyl amidure de lithium) : Sigma-Aldrich, solution 1mol/L dans le THF, stockée sous argon. Le produit est gardé dans le placard et ajouté au mélange réactionnel à la seringue, sous atmosphère d'argon.

b. $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ (chlorure de trisallylmagnésium) : Fluka, solution 2mol/L dans le THF, stockée sous argon. Le produit est conservé à 4°C et ajouté au mélange réactionnel à la seringue, sous atmosphère d'argon.

c. Pyridine : Acros-Organics, 99% est distillée sur hydroxyde de potassium et dégazée trois fois par congélation avant utilisation.

d. 1,5-Cyclooctadiène : Sigma-Aldrich, 99% est passé sur colonne d'alumine sous argon et dégazé trois fois par congélation avant utilisation.

e. $iPr_2NH.BH_3$ (N,N-diisopropylamine-borane) : Le produit a été synthétisé par Gilles Alcaraz en utilisant le protocole suivant :

Dans un ballon Schlenk séché préalablement au pistolet chauffant, sont introduits sous atmosphère d'argon et sous agitation, la diisopropylamine (iPr_2NH) (1éq.) (préalablement séchée et distillée sur hydrure de calcium) et 100 mL de THF anhydre. La solution est refroidie avec un mélange azote liquide/éthanol et 1éq. de diméthylsulfure borane ($BH_3.SMe_2$) est ajouté goutte à goutte à la seringue sous atmosphère d'argon. Le milieu réactionnel est laissé revenir à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant encore 1 à 3h. Le THF et le diméthylsulfure sont ensuite évaporés sous pression réduite afin d'obtenir le complexe amine-borane attendu.

f. PPO (poly(oxyde de diméthylphénylène)) : Sigma-Aldrich, environ 244000g/mol. Avant utilisation, il est séché sous vide dynamique à 80°C en utilisant un système "trap to trap". P_2O_5 est alors utilisé pour piéger l'eau contenue dans le polymère. Après séchage, le polymère est conservé dans la boîte à gants.

2. Synthèses chimiques

Remarques

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon, à l'aide d'une rampe à vide, en utilisant les techniques en Schlenk. Les bouteilles Fischer Porter utilisées pour la synthèse de NP_S sont gardées 12h en étuve avant utilisation, mise sous vide dynamique et chauffées au pistolet chauffant sous vide dynamique et rentrées dans la boîte à gants. Toute autre pièce de verrerie est conservée 12h en étuve avant utilisation et selon l'utilisation, chauffée au pistolet chauffant sous vide dynamique ou rentrée directement dans la boîte à gants. Tous les solvants nécessaires pour les synthèses sont, après distillation, dégazés par congélation avant utilisation (solvant mis sous vide dynamique une fois congelé, puis décongelé, le cycle étant reproduit trois fois). La conservation des échantillons se fait dans la boîte à gants.

2.1. Complexe de Fe: $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$

Le complexe d'amidure de Fe(II) est obtenu selon la méthode d'Andersen (1988). La synthèse se fait en deux étapes. La première consiste à synthétiser le complexe $FeBr_2(THF)_2$.

$FeBr_2(THF)_2$

Une extraction au soxhlet est réalisée sur 10g (0,046 mol) de $FeBr_2$, à l'aide de 100ml de THF distillés et dégazés, et portés à reflux (96°C) pendant 24h. Après élimination du solvant sous vide à la rampe, une poudre orange/marron est obtenue, correspondant au complexe $FeBr_2(THF)_2$ (81% de rendement).

$Fe[N(SiMe_3)_2]_2$

Dans un ballon Schlenk de 500ml sont introduits 7,3g (0,020 mol) de $FeBr_2(THF)_2$, puis 50 mL de diéthyléther distillé et dégazé, donnant une suspension orange. Le mélange est refroidi à 0°C et 46 mL (0,04 mol) de $LiN(SiMe_3)_2$ 1mol/L dans le THF, sont ajoutés à la seringue, goutte à goutte sous argon. Le mélange de couleur rouge-foncé est laissé sous agitation à cette température pendant 20h. Le THF et le diéthyléther sont éliminés ensuite sous vide à la rampe. Le résidu est repris par 80 ml de pentane sec, donnant alors une solution rouge et un précipité blanc de LiBr. Après filtration de la solution à la canule, le solvant est éliminé sous vide, puis le solide verdâtre restant est séché une nuit sous vide dynamique. Ce solide est purifié par distillation "*trap to trap*" à 120°C sous vide dynamique à la rampe. 7,2g d'un liquide vert extrêmement sensible à l'oxygène et à l'eau sont recueillis, introduits sous vide dans la boîte à gants et conservés au congélateur où le produit est alors sous forme solide (rendement 94%).

Analyse Infra-rouge : Dans l'huile de vaseline, bandes caractéristiques à 1250 / 1240 / 1175 / 1020 et 990 cm^{-1} .

Le produit est trop sensible à l'air pour effectuer une microanalyse.

2.2. Complexe de Rh: $Rh(C_3H_5)_3$

Le complexe trisallyl Rh (III) a été synthétisé en suivant la procédure décrite dans "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry" (Beckhaus 2000).

Dans un ballon Schlenk de 500ml sont introduits 1,5g (7,16 mmol) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ puis 140 mL de THF distillé à la seringue, conduisant à une suspension rouge foncée. La solution est refroidie à $-10^\circ C$ sous agitation et 36 ml (71,6 mmol) de chlorure d'allylmagnesium, 2mol/L dans le THF sont ajoutés au goutte à goutte à la seringue, sous argon. La solution devient progressivement jaune. Après l'ajout de réactif, la solution est gardée sous agitation, 1h à $-10^\circ C$, puis 16h à $10^\circ C$. Le THF est ensuite évaporé et la solution est séchée sous vide dynamique. 200ml de pentane sont ajoutés ensuite en deux fois et la solution jaune est purifiée sur une colonne de célite. Le pentane est ensuite évaporé et le solide jaune est placé dans un sublimateur. Des cristaux jaunes sont obtenus sur le doigt du sublimateur à $40^\circ C$ sous vide dynamique. 660 mg de cristaux jaunes sont obtenus et sont conservés dans la boîte à gants au congélateur (rendement 41%).

RMN^1H ($CDCl_3$): 1,63 ppm, *dd*, $4H^a$, $J_{HH}=11Hz$, $J_{ab}=0,8Hz$, $\underline{CH_2}^{ab}$, $(\underline{CH_2CHCH_2})_2$; 2,62 ppm, *dd*, $2H^a$, $J_{HH}=11,7Hz$, $J_{ab}=1,32Hz$ $\underline{CH_2}^{ab}$, $\underline{CH_2CHCH_2}$; 2,77 ppm, *d*, $4H^b$, $J_{HH}=6,62Hz$, $\underline{CH_2}^{ab}$, $(\underline{CH_2CHCH_2})_2$; 2,99 ppm, *d*, $2H^b$, $J_{HH}=6,65Hz$ $\underline{CH_2}^{ab}$, $\underline{CH_2CHCH_2}$; 3,96 ppm, *m*, $2H$, \underline{CH} , $(\underline{CH_2CHCH_2})_2$; 5,35 ppm, $1H$, \underline{CH} , $\underline{CH_2CHCH_2}$.

Microanalyse : expérimental (théorique) %C : 48,05 (47,8) ; %H : 6,7 (6,7)

2.3. Complexe de Co: $Co(\eta^3-C_8H_{13})(COD)$

Le complexe cyclo-octényl-cyclooctadiène cobalt (I) est obtenu selon une méthode d'Otsuka (1968) modifiée.

Dans un ballon Schlenk de 500 mL sont introduits 4,94g (38 mmol) de $CoCl_2$ anhydre, séchés sous vide dynamique pendant 2h. 150 mL de THF distillés et dégazés sont ajoutés progressivement et une suspension bleue claire est obtenue. 16 mL (0,199 mol) de pyridine distillée et dégazée sont ajoutés et la solution bleue foncée est laissée sous agitation pendant 15 minutes. 16 mL (0,22 mol) de 1,5-cyclooctadiène dégazés sont ajoutés à la solution qui fonce encore et est laissée ainsi sous agitation 1h. 1,640 g (72 mmol) de sodium métallique coupés en fins feuillets sont alors ajoutés en boîte à gants. (Le sodium doit également être coupé dans la boîte à gants). La solution est placée ensuite à $-10^\circ C$ pendant 48h. La solution

noire obtenue est filtrée sur un fritté recouvert de célite (séchée et dégazée), en maintenant la solution et le filtrat à basse température. Le solvant est éliminé sous vide, toujours à basse température, laissant dans le ballon un solide noir collant. Une fois séché une nuit sous vide dynamique, ce solide est dissous dans 60mL de pentane distillé et dégazé. La solution est à nouveau filtrée sur fritté, puis concentrée sous vide, toujours à froid, jusqu'à observer les premiers germes de cristallisation. Le ballon est alors mis à -30°C pour 24h. Toutes les étapes de purification sont faites à basse température puisque le complexe se décompose facilement au-dessus de 0°C . Les cristaux formés dans la suite à l'étape de recristallisation sont isolés du reste de la solution par filtration à la canule et sont ensuite séchés sous vide dynamique pendant 12h à basse température. 4g (14,4 mmol) de cristaux noirs sont obtenus (rendement 38%), caractérisés par ^1H -RMN.

Microanalyse : expérimental (théorique) %C : 69 (69,6) ; %H : 9 (9,1)

RMN ^1H (C_6D_6): 0,2-2,2 ppm, *m*, 16H, CH_2 alkyl; 2,7 ppm, *m*, 4H, CH_2 alkyl ; 3,4 ppm, *m*, 2H, CH allyl ; 3,7 et 4,3 ppm, *m*, 4H, CH oléfinique, 5,5 ppm, *t*, 1H, CH allyl.

2.4. Synthèses de NP_s

Les manipulations sous pression de dihydrogène sont réalisées dans des bouteilles de Fischer-Porter, capables de résister à des pressions de l'ordre de 8 bar. Ces bouteilles s'utilisent, grâce à leurs têtes, comme des schlenks. Une purge du système reliant la bouteille de Fischer-Porter à la bouteille de dihydrogène est possible par des cycles successifs de vide/pression de H_2 . Toute la préparation des réactifs (pesée et introduction dans la bouteille) se fait dans la boîte à gants.

2.4.1. Echantillon 2-1

364mg de PPO, préalablement séché sur P_2O_5 et 20 mL de toluène, distillés et dégazés, sont introduits dans une bouteille Fischer-Porter, en boîte à gants. Après solubilisation du PPO, 80 mg (0,35 mmol) de $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ sont alors ajoutés. Le mélange homogène de couleur jaune-pâle est sorti de la boîte à gants et pressurisé à température ambiante sous 3 bar de dihydrogène, sous agitation. Après 15 minutes de flux continu de dihydrogène, la bouteille est fermée et placée pendant 12h dans un bain d'huile préchauffé à 110°C . Au final, une solution noire est obtenue. La surpression de dihydrogène est évacuée et

le solvant est éliminé sous vide à la rampe. Un solide noir est alors obtenu (308 mg) qui est gardé dans la boîte à gants et utilisé tel quel pour toutes les caractérisations.

MET : NP_s agglomérées d'une taille d'environ 2 nm

2.4.2. Echantillon 2-2

200 mg de (0,53 mmol) Fe[N(SiMe₃)₂]₂ et 40 mg (0,17 mmol) de Rh(C₃H₅)₃ sont ajoutés en boîte à gants à une solution homogène de 478 mg de PPO dans du toluène. La solution de couleur verte-jaune a un aspect gélatineux. Les mêmes conditions de réaction que celles pour l'Echantillon 2-1 sont utilisées, seul le temps de réaction est différent : six jours. En fin de réaction, la solution marron a toujours un aspect gélatineux. Le solvant est éliminé sous vide à la rampe. Le solide noir récupéré en fin de réaction a été caractérisé par MET.

MET : mélange de NP_s et de zones sombres, vraisemblablement chargée en précurseur métallique résiduel.

2.4.3. NP_s de Fe_xRh_{1-x} obtenues par hydrogénation

Echantillon 2-3

En boîte à gants, 320,1mg (0,85 mmol) de Fe[N(SiMe₃)₂]₂ et 33,9 mg (0,15 mmol) de Rh(C₃H₅)₃ sont ajoutés dans 20 mL méthylcyclohexane, distillé et dégazé, dans une bouteille Fischer-Porter. Sur cette solution homogène de couleur jaune-verte sont ensuite ajoutés 361 mg (1,5 mmol) de HDA. La solution devient marron. La bouteille est sortie de la boîte à gants et pressurisée à la température ambiante sous 3 bar de H₂, sous agitation. Le flux continu de H₂ est maintenu pendant 5 min et la bouteille est ensuite plongée pendant 2 jours, soit 72h dans un bain d'huile préchauffé à 110°C. En fin de réaction la solution de couleur noire-marron est laissée revenir à la température ambiante, ensuite l'excès de H₂ est éliminé et le solvant est enlevé sous vide dynamique à la rampe. Les **280 mg** de poudre noire-blanchâtre obtenus sont utilisés tels quel, et le plus rapidement possible, pour toutes les caractérisations.

MET : NP_s de diamètre d=2,1 nm (σ=0,6 nm) (le dépôt de la goutte a été réalisé en déposant une goutte d'une solution de NP_s dans le THF)

Microanalyse: 8,89% Fe et 4,02% Rh (pourcentage massique), i.e. **Fe₈₀Rh₂₀**. Le faible décalage par rapport à la composition de départ a été attribué à l'erreur de pesée du complexe d'amidure de Fe qui co-cristallise avec des molécules de THF.

SQUID : M(5T, 2K)= 1,3 μ B/at. Fe ; mesure réalisée sur 18,7 mg de poudre

Mössbauer : 130 mg de poudre

Pour les deux autres compositions Fe₅₀Rh₅₀ (*Echantillon 2-4*) et Fe₂₀Rh₈₀ (*Echantillon 2-5*) seule la stœchiométrie des réactifs varie. Dans le Tableau suivant sont rassemblées les quantités de réactifs introduites dans les réactions et les pourcentages de métaux dans l'échantillon déterminés par microanalyse.

Echantillon	Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (mg)	Rh(C ₃ H ₅) ₃ (mg)	% Fe (en masse)	% Rh (en masse)	Composition
2-3	320,11	33,9	8,89	4,025	Fe ₈₀ Rh ₂₀
2-4	188,3	113,06	5,71	10,45	Fe ₅₀ Rh ₅₀
2-5	75,32	180,90	2,83	13,31	Fe ₂₈ Rh ₇₂

Echantillon 2-4

m_{produit}=340 mg

MET : NP_S de diamètre d=2,2 nm (σ =0,7 nm) (le dépôt de la goutte a été réalisé à partir d'une solution de NP_S dans le THF)

SQUID : M(5T, 2K)= 0,5 μ B/at. Fe ; mesure réalisée sur 17,7 mg de poudre

Mössbauer : 160 mg poudre

Echantillon 2-5

m_{produit}=289 mg

MET : NP_S agglomérées (le dépôt de la goutte a été réalisé à partir d'une solution de NP_S dans le THF)

SQUID : M(5T, 2K)= 0,38 μ B/at. Fe ; mesure réalisée sur 23,9 mg de poudre

Mössbauer : 140 mg de poudre

Pour les *Echantillons 2-6, 2-8* et *2-9* la réaction a été répétée mais stoppée à des temps de réaction intermédiaires, respectivement de 1h, 4h et 12h. La stœchiométrie des précurseurs utilisée est celle de l'*Echantillon 2-3*.

Echantillon 2-7: seul le complexe de Rh(C₃H₅)₃ (33,9 mg, 0,15 mmol) a été décomposé, dans les mêmes conditions que l'*Echantillon 2-6*.

2.4.4. NP_s de Fe_xRh_{1-x} obtenues par la méthode amine-borane

Echantillon 3-1

Dans une bouteille Fischer-Porter, 753,2 mg (2mmol) de Fe[N(SiMe₃)₂]₂ sont ajoutés à 20 mL de méthylcyclohexane et une solution verte, homogène est obtenue. L'ajout est effectué en boîte à gants. Séparément, dans un Schlenk est préparée une solution de 459,2 mg (4 mmol) de complexe de diisopropyl amine-borane *i*Pr₂NH.BH₃ dans 20mL de méthylcyclohexane. Les deux solutions sont ensuite sorties de la boîte à gants. La solution de complexe de Fe est gelée à la température de l'azote liquide. A cette température, la solution de complexe amine-borane est transférée à la canule sous argon vers la solution de complexe de Fe. Ensuite, la bouteille est fermée et ramenée à température ambiante, sous agitation, en réchauffant doucement la bouteille avec un pistolet chauffant, pendant 5 minutes environ. Une fois que le solide de couleur verte a fondu (T_{fusion} solvant -126°C), la solution devient instantanément marron, puis noire dans la minute qui suit. Le passage au noir s'accompagne d'un dégagement gazeux de H₂, pendant approximativement 2-3 minutes. L'agitation est maintenue pendant une nuit. Le solide qui résulte de l'évaporation du solvant, est lavé au pentane et la solution noire-marron obtenue est placée dans le réfrigérateur de la boîte à gants, pour une nuit. Le surnageant est ensuite enlevé et le solide séché sur la rampe dans la boîte à gants. Une poudre noire est obtenue après séchage (94 mg).

MET : NP_s agglomérées (le dépôt de la goutte a été réalisé à partir d'une solution de NP_s dans le THF)

La même procédure a été utilisée pour les *Echantillons* : *3-2* (Rh) et *3-4* (Fe₈₀Rh₂₀). Dans le cas des NP_s de composition Fe₅₀Rh₅₀ (*Echantillon 3-5*) et de Fe₂₀Rh₈₀ (*Echantillon 3-6*), donc pour les rapports Fe/Rh < 4, 1bar de H₂ (dynamique pendant 5 minutes) est ajouté dans la bouteille dès que le dégagement de H₂ n'est plus visible à l'œil. Pour l'*Echantillon 3-6* le solvant est évaporé après 2h d'agitation. Les complexes de Fe et de Rh sont mélangés initialement dans la bouteille de Fischer-Porter. Dans le Tableau suivant sont rassemblées les quantités de réactifs introduites dans les réactions et les quantités de poudre obtenues en fin de réaction.

Echantillon	Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (mg/mmol)	Rh(C ₃ H ₅) ₃ (mg/mmol)	<i>i</i> Pr ₂ NH.BH ₃ (mg/mmol)	Solvant (mL)	Quantité de poudre (mg)
3-1(Fe)	753,2 /2	-	459,2/4	40	94
3-2(Rh)	-	113,06/0,5	172,2/1,5	10	-
3-4(Fe₈₀Rh₂₀)	640,22/1,7	67,8/0,3	391,08/3,4	40	99
3-5(Fe₅₀Rh₅₀)	188,3/0,5	113/0,5	114,8/1	20	37
3-6(Fe₂₀Rh₈₀)	75,32/0,2	180,90/0,8	45,92/0,4	20	60

Dans le cas de l'*Echantillon 3-3*, la solution contenant le complexe amine-borane est mélangée à 1,5éq de HDA. Les microanalyses ne sont pas données ici puisque nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats reproductibles pour un même lot de NP_S.

2.4.5. NP_S de CoAl

Dans une bouteille Fischer Porter, 300 mg (1,086 mmol) de Co(η^3 -C₈H₁₃)(COD) et 176,1 mg (1,086 mmol) de AlCp* (poudre jaune) sont ajoutés dans 10 mL de mésitylène distillé et dégazé. La bouteille est sortie de la boîte à gants et pressurisée sous 3 bar de H₂ (5 min flux dynamique) à la température ambiante sous agitation. La bouteille est ensuite fermée et placée dans un bain d'huile préchauffé à 150°C, pendant 48h. Ensuite le mélange est laissé revenir à la température ambiante. La bouteille est dépressurisée et le solvant éliminé à la rampe sous vide dynamique en chauffant doucement la bouteille avec de l'eau chaude pour aider l'évaporation du solvant. La poudre noire obtenue est séchée une nuit sous vide dynamique et est ensuite introduite dans la boîte à gants et caractérisée sans autres purifications.

$m_{\text{produit}}=90$ mg

MET : NP_S agglomérées d'environ $d=2,5$ nm (le dépôt de la goutte a été réalisé à partir d'une solution de NP_S dans le THF)

Microanalyse: 43,38% Co et 20,68% Al (pourcentage massique), i.e. **Co₅₀Al₅₀**.

SQUID : M(5T, 2K)= 0,5 μ_B /at. Co ; mesure réalisée sur 11,4 mg de poudre

3. Méthodes d'analyse

3.1. Microanalyse chimique

Les compositions massiques en métaux ont été déterminées au service de microanalyse du CNRS à Vernaison (<http://www.sca.cnrs.fr>). Les échantillons sont conditionnés en ampoules scellées sous argon et les mesures sont également réalisées sous argon. Une première étape consiste à minéraliser l'échantillon dans un mélange d'acide sulfurique et acide nitrique puis il est analysé par ICP-MS.

3.2. Microscopie électronique à transmission

Les clichés de microscopie ont été réalisés sur un microscope Jeol JEM1011(100kV). Les analyses EDX ont été réalisées avec un microscope électronique à transmission à émission de champ Jeol 2100F en utilisant une sonde électronique de 1nm en mode d'imagerie à microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) en champ clair. Les deux instruments sont accessibles au service commun de microscopie de l'Université Paul-Sabatier à Toulouse et les observations ont été réalisées en collaboration avec Andrea Falqui, Vincent Collière et Lucien Datas. Les supports sont des grilles de Cu recouvertes d'un film fin de carbone (20 nm d'épaisseur). Une goutte de solution colloïdale est déposée directement sur ces grilles et laissée évaporer en boîte à gants, la grille est ensuite séchée sous vide secondaire.

3.3. Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)

Les mesures WAXS ont été réalisées par Pierre Lecante au CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS) sur les produits sous forme solide. La poudre est introduite dans un capillaire en verre de Lindemann, de diamètre 1,5 nm. Le rayonnement utilisé est la raie K_{α} du molybdène (0,071069 nm). La durée de mesure est d'environ 20 heures pour recueillir un jeu de 457 mesures, à température ambiante, dans le domaine $0^{\circ} < \theta < 65^{\circ}$, pour des valeurs équidistantes de s [$s=4\pi\sin(\theta/\lambda)$]. La mesure est alors intégrée et l'intensité brute est corrigée de la diffusion de l'air, du capillaire et de la matrice organique selon une procédure publiée (Dassenoy et al. 1998).

3.4. Mesures d'absorption de rayons X au seuil K

Les mesures ont été effectuées sur les lignes de lumière (C, X ou E) du Hasylab de Hambourg en mode transmission avec Catherine Amiens, Pierre Lecante et Robert Benfield (<http://www-hasylab.desy.de/index.htm>). Un double monochromateur de silicium, fixé pour une diffraction de plans (111) au seuil du Fe et (311) au seuil du Rh, permet l'accès facile à ces deux seuils d'énergie très différente. La préparation des échantillons a été intégralement réalisée dans la boîte à gants sous argon. Les produits solides sont mélangés avec du BN (nitrure de bore) de façon à préparer des pastilles de 5mm de diamètre (environ 0,5 mm d'épaisseur). Le nitrure de bore doit être séché préalablement. Après plusieurs jours à 150°C dans une étuve, le solide est séché sous vide connecté à un piège contenant du P₂O₅ comme décrit pour le PPO. Jusqu'à 10 mg de produits sont nécessaires au seuil du Fe et du Co, en fonction de la concentration des métaux dans l'échantillon et jusqu'à 40 mg au seuil du Rh. Une quantité en volume approximativement égale de BN est ajoutée pour consolider la pastille. Chaque pastille est alors placée dans l'orifice d'une plaque d'aluminium percée de trous d'un diamètre identique à la pastille. L'ensemble, pastille et plaques, est alors enrobé de Kapton (film de polyimide) pour prévenir l'échantillon d'une éventuelle oxydation. Le traitement des données expérimentales a été effectué à l'aide du logiciel Athena (<http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/>). Les plaques d'Al sont dégazées 2 jours à 150°C avant leur introduction dans la boîte à gants.

3.5. Mesures SQUID

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination par Alain Mari responsable du Service des Mesures Magnétiques. Les échantillons sont préparés en boîte à gants, en insérant le produit sous forme solide dans des gélules en gélatine. Le produit est comprimé dans une première gélule par une seconde gélule de diamètre inférieur, qui permet de maintenir immobile la poudre durant toute la durée de la mesure. Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Super Quantum Interference Device (MPMS Quantum Design 5,5) pouvant mesurer jusqu'à 10⁻⁷ emu avec une précision de 10⁻⁸ emu. La température peut varier de 2K à 400K. Le champ magnétique est imposé par une bobine supraconductrice permettant d'atteindre un champ de 5,5T.

3.6. Mesures Mössbauer

Les échantillons sont préparés en boîte à gants, en comprimant le produit sous forme solide entre deux godets de plexiglas de diamètres différents. Le joint est recouvert de pâte à fixe. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés par Jean-François Meunier au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, sur un spectromètre composé d'un transducteur Wissel MR360, d'un générateur de fonctions Wissel DFG1000 et d'un compteur proportionnel Canberra. La source utilisée est une source de 25mCi de ^{57}Co dans une matrice de Rh. Les mesures peuvent être réalisées de 4K à 400K grâce à un cryostat Air Liquide. Les données sont calibrées par rapport à une référence de Fer- α .

3.7. Mesures d'absorption et de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) aux seuils L et M

Les mesures au seuil $L_{3,2}$ du Fe et $M_{3,2}$ du Rh ont été effectuées avec Kai Fauth, Linqin Jiang, Greg Ballentine et Benedikt Friess au service synchrotron de BESSY II en Allemagne, sur la ligne de lumière polarisée circulairement PM 3. L'échantillonnage est réalisé en déposant une goutte provenant d'une redispersion des NP_S dans le THF ou le toluène sur un substrat de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) en boîte à gants. La connexion de la boîte à gants à l'ensemble de l'installation de mesure, permet l'introduction de l'échantillon à l'intérieur de l'aimant sans risque d'oxydation. Les mesures sont effectuées sous un vide avancé (environ 10^{-9} mbar). Le signal dichroïque est enregistré en changeant l'orientation du champ appliqué ($\pm 3\text{T}$) pour une polarisation donnée (+0,93). Les mesures sont effectuées à une température de 10K.

Les mesures XMCD aux seuils $L_{3,2}$ du Rh ont été réalisées à la ligne ID12 de l'ESRF, en mode fluorescence, avec Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm, Catherine Amiens et Alevtina Smekhova. Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre et composées d'un mélange de l'échantillon et de nitrure de bore en volumes approximativement égaux.

Dans la boîte à gants, les pastilles sont placées dans un orifice non-percé de 5mm d'un support d'aluminium. La pastille est ensuite couverte d'une feuille de Kapton non-adhésive et fixée à l'aide d'un joint et d'une autre plaque, cette fois-ci percée (Figure 1). Les mesures

dichroïques ont été réalisées à des champs de (± 6 T) et 10K. A l'énergie de l'absorption du seuil L du Rh la polarisation n'est que de 10% au seuil L_3 et 4% au seuil L_2 .



Figure 1 : Support d'échantillon utilisé pour les mesures XMCD au seuil L du Rh

3.8. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les expériences RMN ^1H et ^{11}B ont été réalisées sur deux types de spectromètre Bruker disponibles au Laboratoire de Chimie de Coordination, respectivement l'ARX 250 et le DPX 300.

Bibliographie de la partie expérimentale

Andersen, R. A.; Faegri, K.; Green, J. C.; Haaland, A.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P.; Rypdal, K. "Synthesis of Bis[bis(trimethylsilyl)amido]iron(II). Structure and Bonding in $M[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Manganese, Iron, Cobalt}$): Two-Coordinate Transition-Metal Amide." *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782-1786.

Beckhaus, R. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; W.A. Herrmann New York, **2000**; Vol. 9, p 38.

Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ould-Ely, T.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M. J.; Chaudret, B. "Platinum Nanoparticles Stabilized by CO and Octanethiol Ligands or Polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies." *New J. Chem.* **1998**, *22*, 703.

Otsuka, S.; Rossi, M. "Synthesis, Structure, and Properties of Cyclo-octenyl-cyclo-octa-1,5-dienecobalt." *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 2630-2633.

Schulz, S.; Roesky, H. W.; Koch, H. J.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D.; Kuhn, A. "A Simple Synthesis of $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ and Its Conversion to the Heterocubanes $[(\text{Cp}^*\text{AlSe})_4]$ and $[(\text{Cp}^*\text{AlTe})_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$)." *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*(12), 1729-1731.

ANNEXES

Le WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*) ou Diffusion de Rayons X aux Grands Angles, est une technique de choix pour l'étude de matériaux peu cristallisés. Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un rayonnement X monochromatique, puis à collecter l'intensité du signal diffusé dans toutes les directions de l'espace, et plus particulièrement aux grands angles. Après traitement, certaines informations structurales peuvent être retrouvées.

I. Principe

Une substance non-cristallisée soumise à une irradiation de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ produit un rayonnement de diffusion d'intensité $I(S)$, S étant le module du vecteur de diffusion \vec{S} (égal à $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, avec 2θ correspondant à l'angle de diffusion). Cette intensité du rayonnement diffusé s'exprime :

$$I(S) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M f_i(S) \cdot f_j^*(S) \cdot e^{i\phi_{ij}(S)} \quad \text{Eq. I-1}$$

avec - M le nombre d'atomes compris dans le volume d'échantillon irradié

- $f_i(S)$ le facteur de diffusion de l'atome i

- $\phi_{ij}(S) = \vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}$, où \vec{r}_{ij} est le vecteur distance entre les atomes i et j

Cette équation peut être simplifiée selon les trois catégories de paires atomiques ij mises en jeu :

- Si $i = j$, la diffusion provient d'un seul et même atome et ne dépend pas de l'arrangement spatial des atomes. Cette contribution à l'intensité est notée $I_{indep}(S)$, et s'exprime :

$$I_{indep}(S) = \sum_{i=1}^M f_i^2(S) \quad \text{Eq. I-2}$$

- Si $i \neq j$ et que les atomes i et j appartiennent à une même particule, la contribution à l'intensité diffusée est notée $I_{intra}(S)$, et s'exprime après intégration suivant la formule de Debye :^[1]

$$I_{intra}(S) = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_i(S) \cdot f_j^*(S) \cdot \frac{\sin(S \cdot r_{ij})}{S \cdot r_{ij}} \cdot e^{-b_j S^2} \quad \text{Eq. I-3}$$

où N est le nombre d'atomes dans la particule et b_{ij} un facteur d'agitation.

- Si $i \neq j$ et que les atomes i et j appartiennent à deux particules distinctes, alors la distance r_{ij} évolue dans l'espace et le temps et la contribution à l'intensité diffusée, notée $I_{inter}(S)$, ne possède pas d'expression générale et peut même être négligée compte tenu de sa faible valeur.

L'intensité diffusée $I(S)$ peut donc s'exprimer compte tenu de ces simplifications et de cette approximation comme : $I(S) = I_{indep}(S) + I_{intra}(S)$.

L'intensité réduite $i(S)$ est alors définie comme la différence entre l'intensité diffusée $I(S)$ et l'intensité indépendante $I_{indep}(S)$, et porte en elle toute l'information structurale que l'on cherche à isoler. Expérimentalement, on l'obtient après corrections à partir de la mesure brute de $I(S)$ et de l'expression $i_{exp}(S) = I(S) - I_{indep}(S)$. Théoriquement, des modèles structuraux peuvent également conduire à l'intensité réduite en leur appliquant la formule de Debye puisque on a aussi $i_{the}(S) = I_{intra}(S)$.

II. Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif utilisé pour mener une expérience WAXS est représenté sur la Figure I-1. Dans la Figure I-2 est présentée une photo de l'appareil disponible au CEMES, qui a servi à la mesure des échantillons. L'échantillon est à l'intérieur d'un tube cylindrique (Figure I-2a) que le faisceau de rayons X atteint perpendiculairement. Le tube utilisé est un capillaire en verre de Lindemann qui présente une faible absorption aux rayons X, et dont l'absorption peut être corrigée. Il permet l'avantage de pouvoir être scellé pour que l'échantillon soit protégé de l'air tout au long de la mesure. Un détecteur permet de collecter l'intensité diffusée selon différents angles de diffusion 2θ .

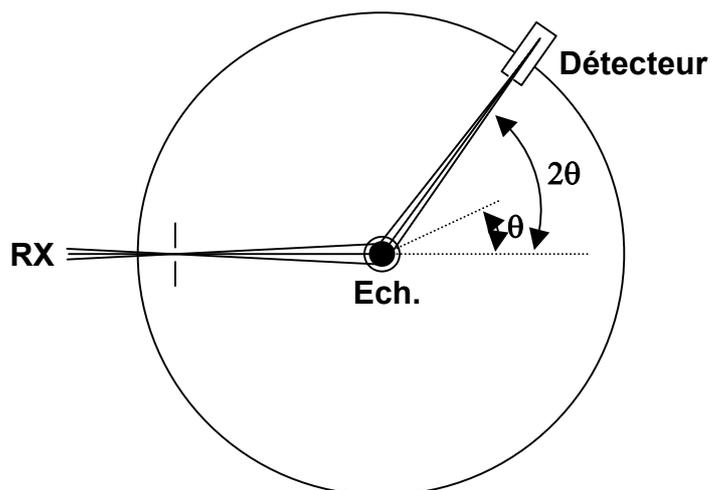


Figure I-1 : Schéma d'une expérience WAXS pour un échantillon cylindrique

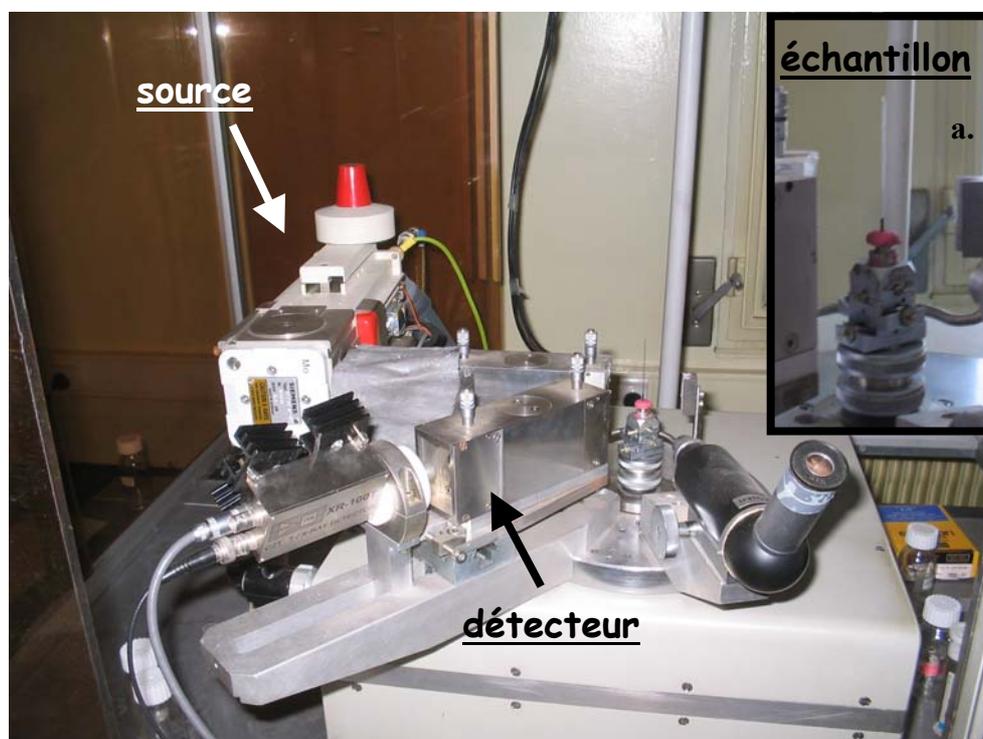


Figure I-2 : Dispositif WAXS disponible au CEMES

III Traitement

L'intensité réduite est obtenue d'après la relation $i_{\text{exp}}(S) = I(S) - I_{\text{indep}}(S)$ en soustrayant à la mesure brute $I(S)$ la valeur calculée pour $I_{\text{indep}}(S)$ selon l'équation Eq. I-2. Toutefois de nombreuses corrections sont à apporter à la mesure brute $I(S)$ pour ne pas tenir

compte, dans le signal, des diffusions d'origine non structurale (comme les phénomènes d'absorption ou de polarisation du rayonnement incident). L'intensité de diffusion $I(S)$ et l'intensité $I_{ech}(S)$ provenant effectivement de l'échantillon et de nature purement structurale sont liées par :

$$I(S) = \frac{1}{P(S)} \cdot \frac{1}{A(S)} \cdot \frac{1}{1 + R_{21}(S)} \cdot [I_{ech}(S) - \alpha \cdot I_{fluo} \cdot A'(S) - Y(S) \cdot I_{incoh}(S) \cdot A''(S)] \quad \text{Eq. I-4}$$

avec - $P(S)$ le facteur de polarisation

- $A(S)$ le facteur d'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde incidente λ

- $R_{21}(S)$ le facteur de diffusion multiple

- I_{fluo} l'intensité du rayonnement de fluorescence

- $A'(S)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence à la longueur d'onde λ' (avec $\lambda' > \lambda$)

- α la fraction de l'intensité du rayonnement de fluorescence effectivement mesurée

- $I_{incoh}(S)$ l'intensité du rayonnement de diffusion incohérente

- $A''(S)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de diffusion incohérente à la longueur d'onde λ'' (avec $\lambda'' > \lambda' > \lambda$)

- $Y(S)$ la fraction de l'intensité incohérente effectivement mesurée

Une fois $I_{ech}(S)$ isolé après corrections et normalisation, on obtient l'intensité réduite de diffusion $i(S)$. Cette intensité réduite est alors reliée par transformée de Fourier à la Fonction de Distribution Radiale électronique (FDR) :

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 r^2 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \cdot i(S) \cdot \sin(r \cdot S) \cdot dS \quad \text{Eq. I-5}$$

avec - $\rho(r)$ la fonction de densité électronique radiale

- ρ_0 la densité électronique moyenne dans l'échantillon

IV Résultats et limites

La fonction de distribution radiale se trouve dans l'espace réel des distances inter-atomiques présentes au sein des particules contenues dans l'échantillon : un maximum de la courbe FDR correspond donc à une distance effective entre deux atomes d'une même particule. Mais la FDR ne suffit pas à elle seule à déterminer une structure. Seule sa comparaison à des FDR simulées pour différents types de structure peut permettre de valider un modèle lorsqu'un parfait accord entre fonctions théoriques et expérimentales est obtenu. Pour plus de sûreté, la comparaison est également à faire dans l'espace réciproque.

La FDR permet également d'obtenir une information sur la taille des particules : la distance globale sur laquelle s'étendent les oscillations de distances inter-atomiques (appelée longueur de cohérence) correspond directement à la taille de la part « cristalline » des particules. Ainsi un biais est souvent observé entre cette taille et celle obtenue par exemple par microscopie électronique en transmission : la longueur de cohérence apparaît plus courte. Cette différence est attribuée à un désordre qui peut intervenir pour les couches proches de la surface. La longueur de cohérence n'est donc une évaluation fiable de la taille des nanoparticules que dans le cas d'objets très bien cristallisés. Néanmoins c'est une donnée statistique très importante et qui apporte des renseignements en la comparant aux mesures de tailles issues de la microscopie électronique en transmission.

La technique de diffusion de rayons X aux grands angles est maintenant de plus en plus employée dans le cadre de l'étude structurale de NP_S métalliques du fait de sa précision surtout pour des particules de très petites tailles. Ainsi des mesures WAXS ont par exemple permis de lever une ambiguïté structurale qui pesait sur les clusters de Günter Schmid à 55 atomes d'or. La structure cfc de ces clusters Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ a clairement pu être démontrée (Benfield et al. 2001), réfutant l'idée d'un arrangement atomique sous forme icosaédrique que laissaient entendre certaines études (Rapoport et al. 1997). A l'inverse, des NP_S de Cobalt d'une taille de l'ordre du nanomètre qui apparaissaient être un mélange de structures cc et hc (Respaud et al. 1998) se sont avérées être des empilements polytétraédriques non-périodiques après une analyse détaillée de leurs mesures WAXS (Dassenoy et al. 2000).

Les avantages du WAXS résident donc dans l'accès à la détermination des structures même à très petites tailles, avec la possibilité d'observer de très légères contractions ou dilatations des paramètres de maille de différentes structures. Ses inconvénients, en raison de la nature statistique de la mesure, sont qu'un désordre trop important entraîne un effondrement du signal, et que la présence d'éléments légers en surface (comme des traces d'oxydation) n'est pas détectable. De plus, dans le cas d'espèces bimétalliques, la répartition chimique des espèces ne peut pas être élucidée puisque la FDR n'est pas spécifique d'un atome donné.

Bibliographie de l'Annexe I

Benfield, R. E.; Granjean, D.; Kroell, M.; Pugin, R.; Sowitowski, T.; Schmid, G. "Structure and Bonding of Gold Metal Clusters, Colloids, and Nanowires Studied by EXAFS, XANES, and WAXS." *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 1961-1970.

Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B. "Experimental Evidence of Structural Evolution in Ultrafine Cobalt Particles Stabilized in Different Polymers-From a Polytetrahedral Arrangement to the Hexagonal Structure." *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*(18), 8137-8145.

Rapoport, D. H.; Vogel, W.; Colfen, H.; Schlogl, R. "Ligand-Stabilized Metal Clusters: Reinvestigation of the Structure of $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$." *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4175-4183.

Respaud, M.; Broto, J. M.; Rakoto, H.; Fert, A. R.; Thomas, L.; Barbara, B.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Lecante, P.; Mosset, A.; Osuna, J.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B. "Surface Effects on the Magnetic Properties of Ultrafine Cobalt Particles." *Phys. Rev. B.* **1998**, *57*(5), 2925-2935.

L'XMCD (*Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X*) est une technique très puissante pour l'étude de propriétés magnétiques, grâce à sa sélectivité chimique, à sa capacité de séparer le moment orbital et de spin et à sa sensibilité.

I. Principe

L'XMCD est la différence entre l'absorption de rayons X polarisés circulairement à gauche et à droite, pour un matériau magnétique aligné sous champ magnétique. L'absorption des rayons X est accompagnée d'une transition électronique d'un niveau de cœur d'énergie bien définie, vers un état non occupé, d'où la sélectivité chimique, i.e. type d'élément sondé et son état d'oxydation. Les règles de sélection prévoient que les transitions sont possibles seulement entre des états pour lesquels le moment orbitaire diffère de 1 : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta s = 0$. Les seuils d'absorption les plus utiles en magnétisme sont ceux qui sondent les états responsables des propriétés magnétiques : les seuils $L_{3,2}$ pour les métaux de transition $3d$ (transition $p \rightarrow d$) (Figure II-1). Les seuils K des métaux $3d$ (transition $s \rightarrow p$) sondent par contre la polarisation magnétique des bandes de conduction s ou p induite par l'hybridation avec les bandes $3d$. Nous verrons dans l'Annexe IV que l'absorption de rayons X au seuil K est en fait très utile pour déterminer les signatures structurales de l'échantillon.

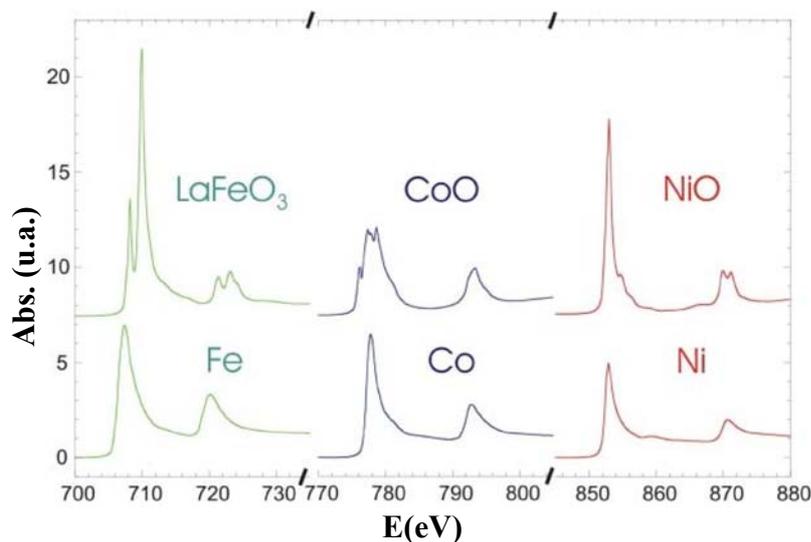


Figure II-1 : Spectres d'absorption aux seuils $L_{3,2}$ de métaux de transitions $3d$ ferromagnétiques. L'absorption est sensible au type d'élément sondé et à son état électronique (Pizzini 2006).

Une façon très simple de comprendre le lien entre l'absorption de photons polarisés circulairement et le magnétisme pour les seuils $L_{3,2}$ est le modèle en deux étapes de Stöhr et Wu (Wu et al. 1992). Les seuils L_2 et L_3 sont séparés en énergie par le couplage spin-orbite (4-20eV pour les métaux $3d$). La polarisation des photons agit sur le spin de l'électron excité par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Ainsi au seuil L_3 des photons polarisés à gauche (LCP) excitent 62,5% d'électrons spin *up* et 37,5% d'électrons spin *down*. Au seuil L_2 les proportions deviennent 25% spin *up* et 75% spin *down*. Pour la polarisation droite (RCP) les spins *up* et *down* sont inversés aux deux seuils. Puisque la probabilité de transition dépend d'états d vides, dans la deuxième étape la bande d agit comme un détecteur de spin. Dans un matériaux non-magnétique ou la densité de spin *up* et *down* et la même, l'absorption de lumière LPC et RCP est la même. Par contre, dans un matériau magnétique ou les deux densités de spin sont inégales, une des deux polarisations est mieux absorbée et il apparaît donc un signal dichroïque (Figure II-2). Par exemple si la bande spin *up* est complètement remplie, comme dans le cas du Ni, seuls les électrons spin *down* subiront la transition $2p \rightarrow 3d$. Donc, au seuil L_3 la lumière LCP est mieux absorbée que la lumière RCP, tandis qu'au seuil L_2 la lumière RCP est mieux absorbée.

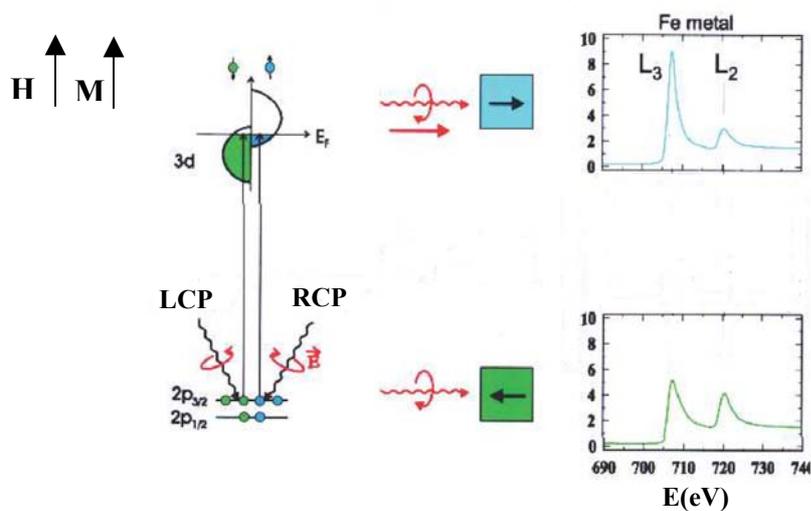


Figure II-2 : Mécanisme d'absorption de lumière polarisée circulairement aux seuils $L_{3,2}$ du Fe (Pizzini 2006).

Des règles de somme, détaillées au Chapitre 2 permettent de relier le signal XMCD aux moments magnétiques de l'atome absorbeur. En particulier, le moment orbital μ_L et le moment de spin μ_S peuvent être obtenus séparément. L'XMCD devient donc une technique particulièrement puissante pour l'étude quantitative des propriétés magnétiques.

II. Dispositif expérimental pour les expériences effectuées aux seuils $L_{3,2}$ du Fe et $M_{3,2}$ du Rh

Pour ces deux seuils, d'énergie d'absorption faible, il est nécessaire de travailler dans le domaine des rayons X mous ($<1000\text{eV}$) et donc sous un vide avancé (environ 10^{-9}mbar) pour éviter leur absorption par le milieu environnant. L'échantillon est ainsi préparé dans la boîte à gants, et transféré à l'aide des canes externes, à l'intérieur d'un aimant supraconducteur permettant d'atteindre un champ de 3T. Ainsi les spectres d'absorption sont enregistrés pour des orientations différentes de champ appliqué ($\pm 3\text{T}$) et pour une même polarisation de lumière incidente (0,93). Le montage expérimental permet de refroidir l'échantillon à l'intérieur jusqu'à des températures d'approximativement 10K par contact entre le support de l'échantillon et un doigt refroidi à l'hélium.

aimant supraconducteur

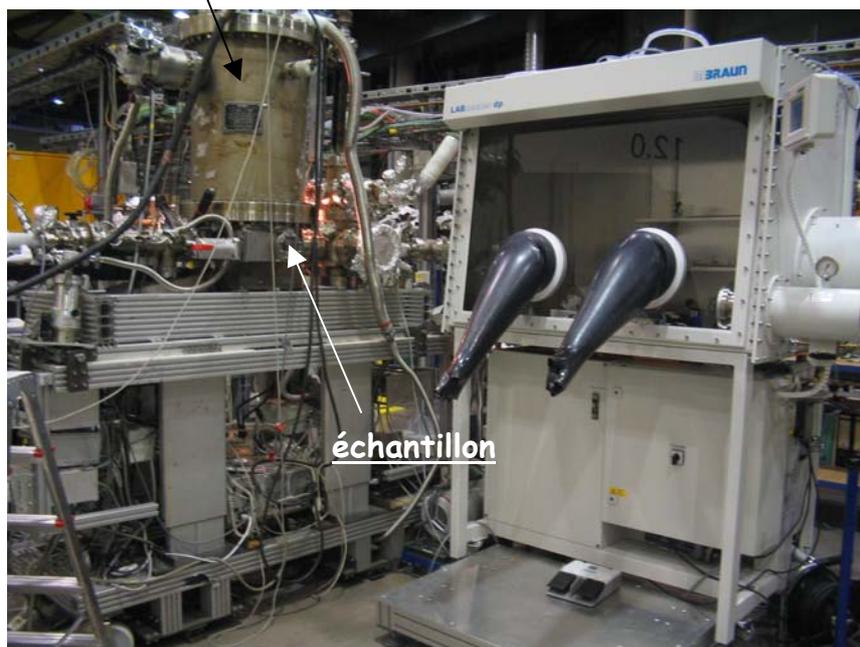


Figure IV-3 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer le signal XMCD aux seuils $L_{3,2}$ du Fe et $M_{3,2}$ du Rh à la ligne de lumière polarisée circulairement PM3 de BESSY.

Le seuil $L_{3,2}$ du Rh est caractérisé par des énergies d'absorption plus grandes de l'ordre de 3000 eV. Ainsi, des conditions de vide avancé ne sont pas nécessaires.

Bibliographie de l'Annexe II

Pizzini, S. "Structure, magnétisme local et dynamique de l'aimantation de couches minces couplées étudiés par Spectroscopie d'Absorption X et effet Kerr magnéto-optique." http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=544e83299eff16ff0521923d30f6328f&view_this_doc=tel-00094606&version=1

Wu, Y.; Stöhr, J. "Enhanced Orbital Magnetic Moment on Co Atoms in Co/Pd Multilayers: A Magnetic Circular X-ray Dichroism Study." *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2307-2310.

Les mesures de susceptibilités magnétiques *Zero-Field Cooling/Field Cooling* (ZFC/FC) permettent d'observer la transition de l'état superparamagnétique à l'état bloqué, et apportent également des informations sur la température de blocage T_B et en l'absence d'interactions, la taille des NPs, leur distribution de taille et leur anisotropie (les interactions magnétiques existant entre les NPs). Un magnétomètre SQUID (*Super Quantum Interference Device*) permet d'effectuer ce type de mesures (mesures en quasi-statique, avec τ_m de l'ordre de 1-100 s). La méthode ZFC/FC se décompose en deux parties :

I. Mesure ZFC

L'échantillon est refroidi à 2 K en l'absence de champ magnétique appliqué, les moments magnétiques des particules sont alors bloqués (cas $\tau > \tau_m$) et orientés aléatoirement. L'échantillon est isotrope et ne présente pas d'aimantation globale. Un faible champ magnétique est alors appliqué (typiquement $\mu_0 H = 1$ mT) et on enregistre la susceptibilité magnétique de 2K à 300K : cette susceptibilité augmente brusquement à la température de blocage, puis diminue lentement en suivant une loi de Curie (ou de Curie-Weiss si les particules sont en interaction magnétique).

II. Mesure FC

L'échantillon qui vient d'être amené à 300 K sous champ faible est à nouveau refroidi à 2 K, mais cette fois en maintenant le champ magnétique appliqué. Les courbes ZFC et FC se superposent alors jusqu'à la température de blocage, mais cette fois l'aimantation de l'échantillon est non nulle et croît jusqu'à atteindre une valeur maximale (puisque les moments magnétiques sont tous figés dans la direction du champ magnétique appliqué).

Dans la réalité, les particules n'ont pas une seule et même taille, mais possèdent une certaine distribution de taille. Il en résulte qu'il n'y a pas une seule température de blocage, mais une distribution de températures de blocage. La courbe ZFC/FC possède alors un pic dont le maximum est assimilé à la température de blocage de l'échantillon, et dont la largeur est directement reliée à la largeur de la distribution de volume des particules (Figure III-1). De plus, l'effet de cette distribution de volume des particules entraîne une séparation des courbes

ZFC et FC d'autant plus loin de la température de blocage que la distribution en volume est large.

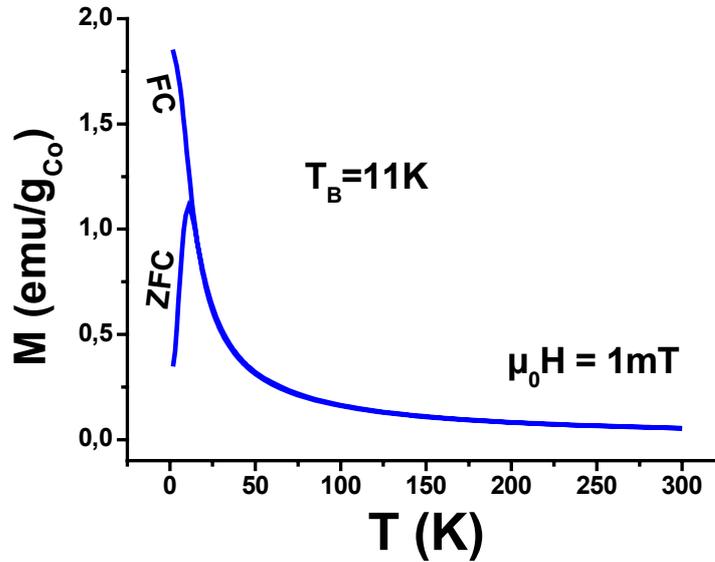


Figure III-1 : Courbes ZFC/FC de NP_S avec distribution de taille.

L'ajustement de ces courbes est réalisable dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth avec une symétrie uniaxiale de l'anisotropie magnétique. L'aimantation des particules dans l'état superparamagnétique est donnée par la fonction de Langevin, et à bas champ H par une loi de Curie. Dans l'état bloqué, l'aimantation à bas champ a été donnée par Wohlfarth. En tenant compte d'une distribution de taille des particules, les aimantations ZFC et FC s'expriment :

$$M_{ZFC}(H, T) = \frac{M_S^2(T)H}{3k_B T} \cdot \frac{1}{V} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{M_S^2(T)H}{3K_{eff}} \cdot \frac{1}{V} \int_{v_m(T)}^{\infty} v f(v) dv$$

$$M_{FC}(H, T) = \frac{M_S^2(T)H}{3k_B T} \cdot \frac{1}{V} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{\ln(\tau_m / \tau_0) M_S^2(T)H}{3K_{eff}} \cdot \frac{1}{V} \int_{v_m(T)}^{\infty} v f(v) dv$$

Eq. III-1

où $M_S(T)$ est l'aimantation spontanée, $v_m(T)$ est le volume maximal pour lequel la particule est superparamagnétique (égal à $\ln(\tau_m / \tau_0) k_B T / K_{eff}$), $f(v)$ est la distribution de volume et $V = \int_0^{\infty} v f(v) dv$. Dans ces deux expressions, la première partie représente la contribution des particules superparamagnétiques, et la seconde celle des particules bloquées. Les 4 paramètres

entrant en jeu sont donc : K_{eff} , $M_s(T)$, v_0 le diamètre moyen et σ_0 la largeur de la distribution de taille. Les trois derniers de ces paramètres sont accessibles expérimentalement (mesure de l'aimantation à saturation et microscopie électronique en transmission). En conséquence, si l'ajustement des courbes ZFC/FC conduit pour ces trois paramètres à des valeurs en accord avec les autres résultats expérimentaux, l'estimation de la constante d'anisotropie K_{eff} est considérée comme fiable.

La spectroscopie XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) est une technique d'analyse par rayons X qui apporte de nombreuses informations, notamment structurales. Elle regroupe sous cette appellation les analyses de type EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) et XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*).

I. Principe

Les rayons X (ondes électromagnétiques d'énergies comprises entre 1 et 200 keV) sont partiellement absorbés par toute matière du fait d'interactions inélastiques comme par exemple l'effet photoélectrique. Ainsi, en mesurant l'intensité d'un faisceau X monochromatique avant (I_0) et après (I) passage à travers un échantillon d'épaisseur d , on a :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E) \cdot d} \quad \text{Eq. IV-1}$$

avec E l'énergie des photons et $\mu(E)$ le coefficient d'absorption de l'échantillon. Ce coefficient d'absorption dépend de l'énergie du rayonnement incident, et décroît selon une loi en $1/E^3$. On observe également des sauts dans le coefficient d'absorption, lorsque E varie. Ils correspondent à des pics d'absorption de photons, d'énergie suffisante pour arracher des électrons de niveaux électroniques de cœur de l'atome : niveaux K, L, M, etc... (voir Figure IV-1).

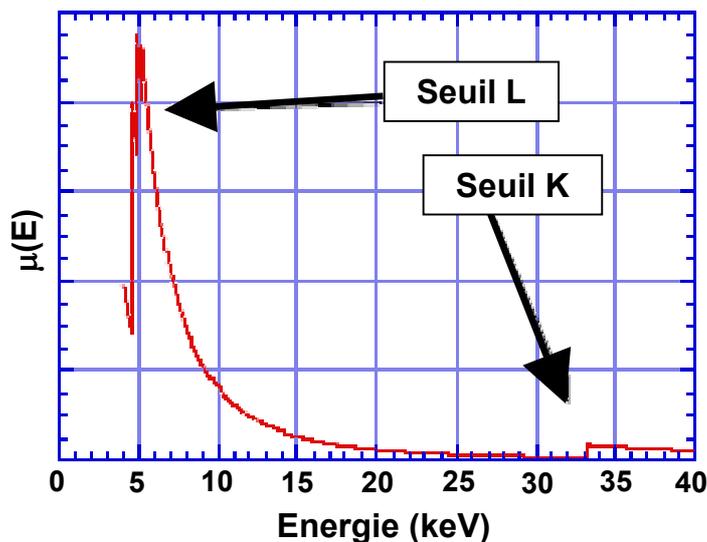


Figure IV-1 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

L'électron ainsi éjecté de l'atome est appelé photoélectron, et possède sa propre énergie cinétique. Il lui est associé une onde sphérique centrée sur l'atome ayant absorbé le photon X (dit atome « absorbeur ») qui vient de perdre cet électron (voir Figure IV-2).

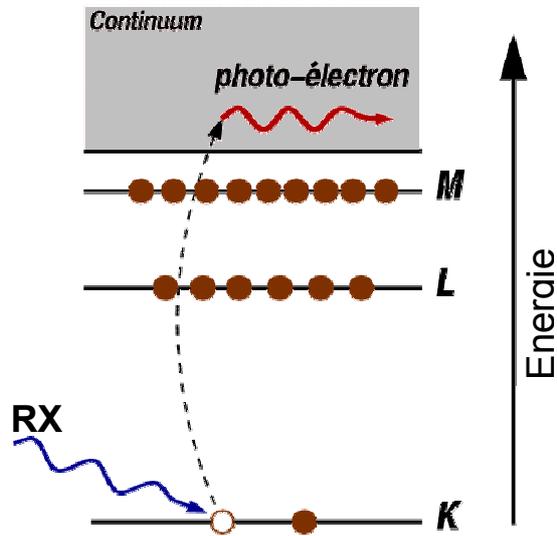


Figure IV-2 : L'électron de cœur est éjecté de l'atome sous forme d'un photoélectron

La partie située au niveau du seuil d'absorption (énergie du seuil +/- 50 eV) est appelée XANES, et donne des informations sur la nature de l'élément irradié, son état d'oxydation et la symétrie de son environnement. La partie située au-delà de la zone XANES est appelée EXAFS, et est caractérisée par la présence d'oscillations qui s'amortissent au fur et à mesure que l'énergie augmente (voir Figure IV-3).

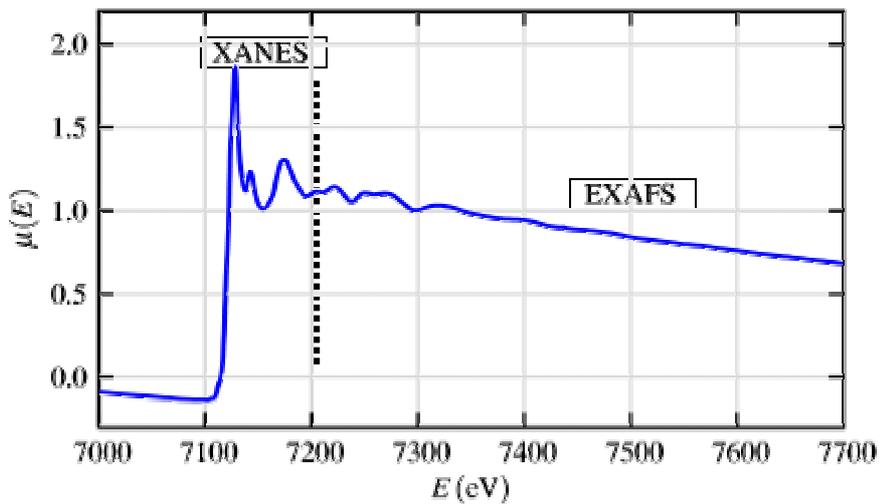


Figure IV-3 : Spectre XAFS de FeO au seuil K du Fer : parties XANES et EXAFS

Ces oscillations sont dues aux interférences entre l'onde sphérique associée au photoélectron éjecté (centrée sur l'atome absorbeur) et cette même onde rétrodiffusée par les atomes voisins, dits atomes « diffuseurs » (voir Figure IV-4). Ces oscillations dépendent directement de la géométrie adoptée par les atomes voisins de l'absorbeur, de leur nombre et de leur nature (Lee et al. 1981). Leur analyse détaillée permet d'en extraire des informations structurales : coordinence, nature et distances des proches voisins. La technique EXAFS est ainsi une sonde très locale de la structure autour d'une espèce donnée.

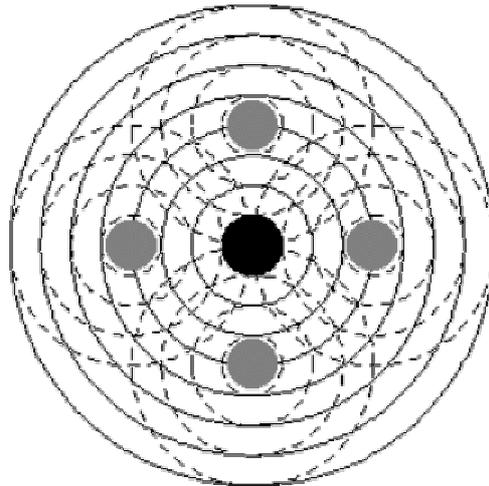


Figure IV-4 : Interférences entre les ondes de l'absorbeur et de 4 diffuseurs

II. Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif expérimental nécessaire à une mesure XAFS en transmission est représenté sur la Figure IV-5. Dans un premier temps, un faisceau de rayons X monochromatique est généré à l'aide d'un monochromateur, avec lequel l'échantillon est directement irradié. Deux systèmes de détection permettent de mesurer l'intensité du signal avant et après passage à travers l'échantillon.

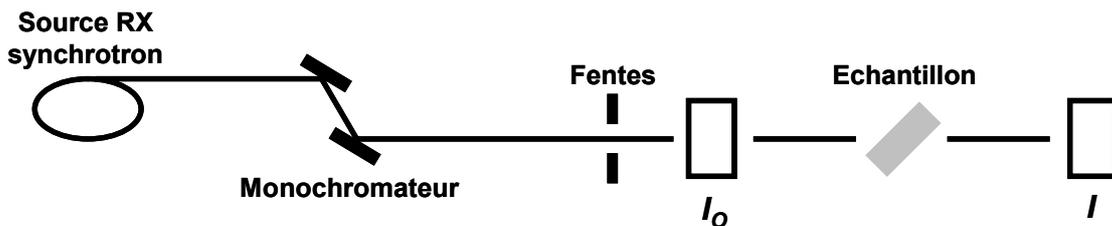


Figure IV-5 : Schéma d'une expérience XAFS

La dépendance en énergie du coefficient d'absorption $\mu(E)$ d'une espèce donnée à un seuil choisi donne la mesure brute du signal XAFS :

$$\mu(E) \cdot d = \ln \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq. IV-2}$$

Dans la Figure IV-6 est présenté le dispositif expérimental disponible sur la ligne de lumière X_1 au synchrotron du Hasylab, sur lequel nous avons mesuré certains de nos échantillons. Pendant la mesure, la plaque d'aluminium qui contient 5 échantillons sous forme de pastilles se trouve dans un sac rempli d' N_2 en flux dynamique, comme protection supplémentaire contre une éventuelle oxydation.

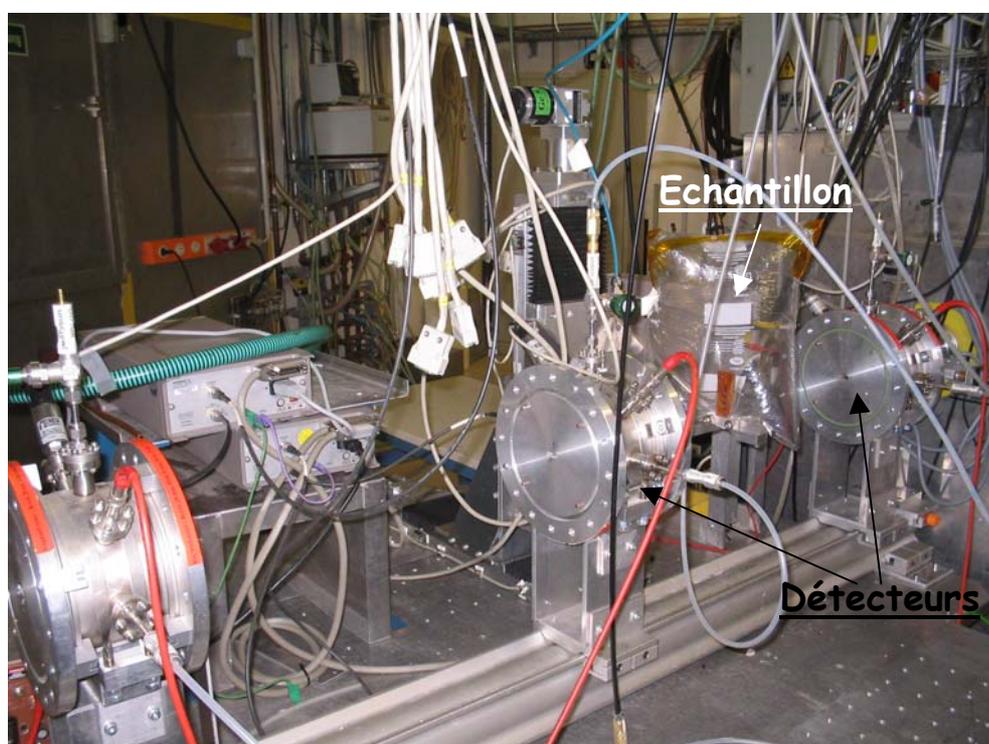


Figure IV-6 : Dispositif expérimental sur la ligne de lumière X_1 au synchrotron du Hasylab

III. Traitement

III-1. EXAFS

Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ qui contient toutes les informations structurales doit subir divers traitements pour rendre plus explicites ces données. La part oscillante $\chi(E)$ du coefficient d'absorption est tout d'abord extraite selon :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Cette étape revient à soustraire la contribution $\mu_0(E)$ de l'atome isolé (par lissage de la courbe) et à normaliser l'absorption (Figure IV-7).

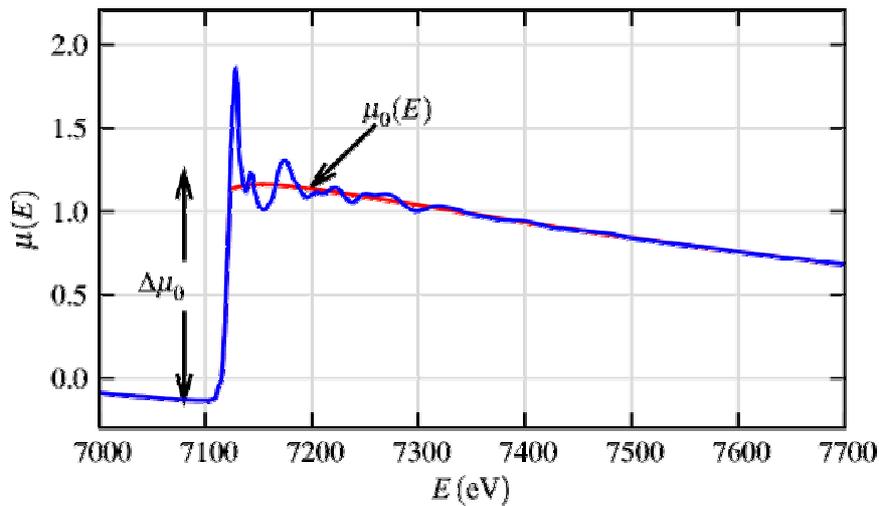


Figure IV-7 : Soustraction de $\mu_0(E)$ et normalisation

Le phénomène d'interférence qu'est l'EXAFS est lié à la nature ondulatoire du photoélectron, et il est d'usage de travailler plus en terme de vecteur d'onde k (en \AA^{-1}) que d'énergie des rayons X :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{(h/2\pi)^2}} \quad \text{IV-4}$$

- avec
- m la masse de l'électron
 - h la constante de Planck
 - E_0 l'énergie du seuil (énergie nécessaire pour éjecter l'électron)

Stern (1974) est le premier à avoir exprimé la forme analytique de $\chi(k)$ qui donne l'équation EXAFS et rend compte des différents paramètres accessibles :

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^N N_j \cdot S_i(k) \cdot F_j(k) \cdot e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin\{2kr_j + \delta_{ij}(k)\}}{kr_j^2} \quad \text{Eq. IV-5}$$

- avec
- N le nombre de couches atomiques (atomes d'une même espèce situés à une même distance de l'absorbeur)
 - N_j le nombre d'atomes dans la couche j
 - $S_i(k)$ un facteur de réduction d'amplitude propre à l'atome absorbeur i
 - $F_j(k)$ l'amplitude de l'onde rétrodiffusée par un atome de la couche j
 - r_j la distance moyenne entre l'absorbeur et les atomes diffuseurs de la couche j
 - σ_j un facteur de dispersion sur la distance r_j
 - $\lambda(k)$ le libre parcours moyen du photoélectron
 - $\delta_{ij}(k)$ un terme de déphasage du photoélectron

$\chi(k)$ est souvent pondéré par k^2 (ou même k^3) dans le cas d'éléments métalliques de façon à amplifier les oscillations pour les hautes valeurs de k . On réalise alors la Transformée de Fourier de $k^2 \chi(k)$ pour passer de l'espace k à l'espace r des distances interatomiques. La fonction $\chi(R)$ obtenue est complexe, et son module sert à représenter les distances auxquelles se trouvent les couches d'atomes voisins de l'absorbeur (Figure IV-8). Chacun des pics de cette courbe, qui correspond à une couche j , est isolé pour pouvoir procéder à une transformée de Fourier inverse : ce sont ces nouvelles fonctions $\chi_j(k)$ que l'on essaie d'ajuster à l'aide de modèles et de l'équation EXAFS. Il faut également remarquer que les distances obtenues par EXAFS après ces étapes sont toujours plus courtes que les distances interatomiques réelles. Cet écart est dû au déphasage $\delta_{ij}(k)$ dans le terme en sinus de l'équation EXAFS qui induit une diminution typique de 0,3 à 0,5Å sur les distances. Le dernier traitement à apporter aux données est donc une correction de déphasage.

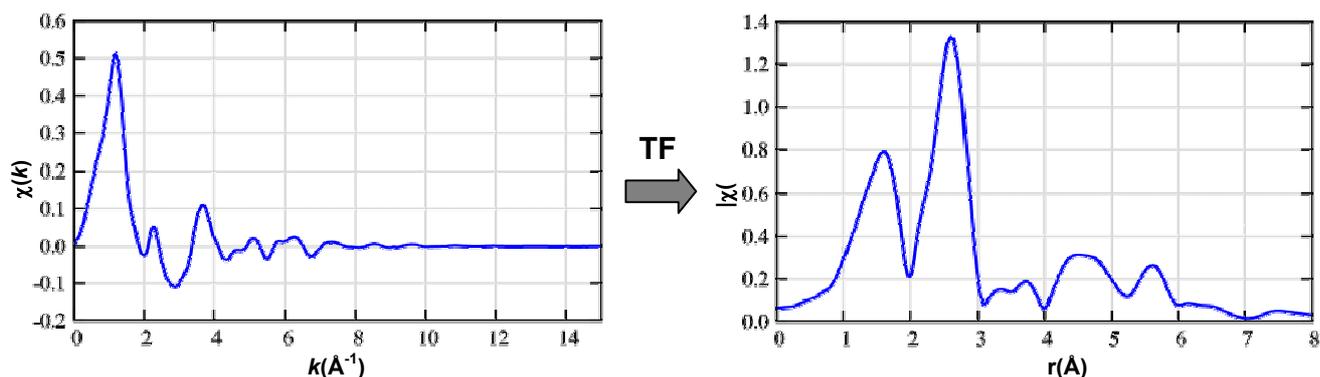


Figure IV-8 : Passage à une fonction $\chi(r)$ dans l'espace des distances interatomiques par Transformée de Fourier

L'équation EXAFS IV-5, qui est sommée sur l'ensemble des couches j , montre qu'il est possible d'atteindre, comme informations structurales, le nombre d'atomes et leur distance à l'atome absorbant, ainsi que leur nature grâce aux termes d'amplitude $F_j(k)$ et de déphasage $\delta_{ij}(k)$ qui sont spécifiques d'un atome donné.

III-2. XANES

La région XANES, localisée au plus près du seuil, présente une dépendance extrêmement marquée au degré d'oxydation et à la coordination chimique de l'élément sondé, comme on peut le voir sur la Figure IV-9 dans le cas de différents oxydes de fer. Cependant le phénomène XANES est extrêmement complexe à modéliser. L'analyse XANES se révèle de fait être beaucoup plus difficile à interpréter dans sa totalité par rapport à l'EXAFS. Une description seulement qualitative en est généralement faite en comparant les spectres obtenus à d'autres spectres expérimentaux pour des espèces connues. Cette comparaison se fait au niveau du seuil lui-même (position en énergie, pente, intensité de l'absorption), et également sur l'intervalle d'énergie précédent le seuil où l'on peut observer pour certaines espèces la présence d'un pré-seuil caractéristique (correspondant à une première absorption de moindre intensité, liée à la symétrie locale). L'analyse XANES peut se résumer à une simple combinaison linéaire de spectres connus rendant ainsi compte de la composition de l'espèce sondée.

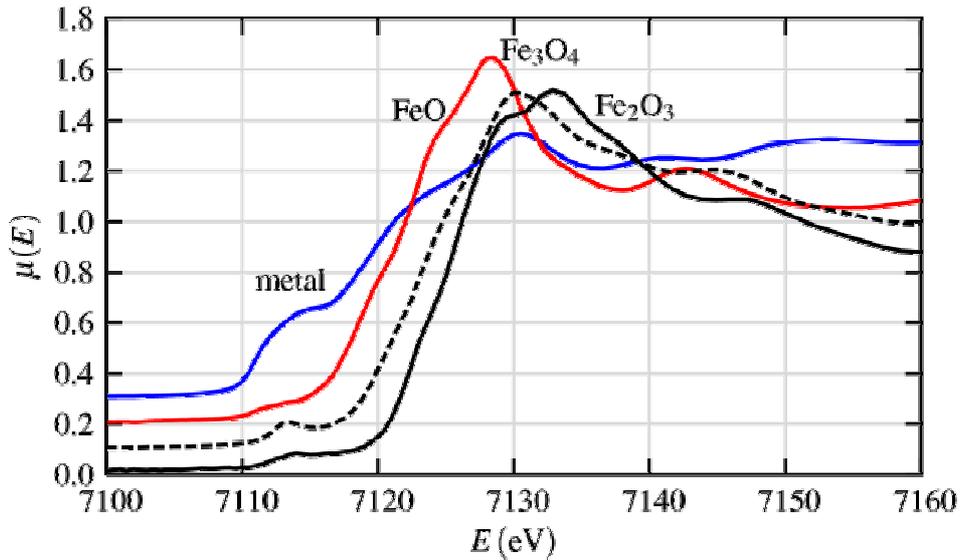


Figure IV-9 : Spectres XANES au seuil K du Fer pour différents degrés d'oxydation du Fer

La Figure IV-9 représente bien l'évolution subie par le seuil d'absorption : le seuil est décalé vers les hautes énergies lorsque le degré d'oxydation du métal augmente. L'intensité des seuils varie, étant très peu marqué dans le cas du Fer massif. Les pré-seuils sont également caractéristiques de chacune des espèces : leurs positions entre 7110 et 7115 eV sont plus ou moins distantes du seuil d'absorption principal, avec une intensité la plus importante cette fois pour le Fer massif et extrêmement faible pour FeO.

IV. Résultats et limites

L'avantage de l'EXAFS est qu'avec les ordres de grandeur d'énergie utilisés, le libre parcours moyen des photoélectrons $\lambda(k)$ est faible ($\lambda < 20\text{\AA}$). Cela permet d'avoir une sonde très locale de la structure autour d'un élément donné, ce qui en fait un outil de choix pour l'étude structurale des NP_s et de leur ordre très local. Le point fort des mesures EXAFS est au niveau des études structurales d'alliages, les mesures aux seuils des différents constituants de l'alliage offrent la possibilité d'analyser sélectivement l'environnement d'un type d'atome (Carter et al. 1997). Son inconvénient, en revanche, réside dans le fait que la technique est très sensible au désordre de la structure. En effet, si les distances de l'atome absorbeur aux atomes d'une couche sont fortement distribuées autour d'une valeur moyenne r_j , il en résulte une importante diminution de l'amplitude de $\chi(R)$, car les interférences sont alors moins parfaites. Les NP_s faiblement cristallisées verront donc l'amplitude de leur signal diminuer,

au point même de ne pouvoir discerner sur $\chi(R)$ que le pic correspondant à la première couche. Certaines mesures sont ainsi réalisées à basse température de façon à limiter les effets de désordre liés à l'agitation thermique et donc la diminution de l'amplitude de $\chi(R)$: alors, seul le désordre statique inhérent à la structure perturbe encore le signal. La technique étant en même temps très sensible aux courtes distances et à leur dispersion, les distances les plus courtes et les moins dispersées apparaissent beaucoup plus nettement dans la fonction $\chi(R)$. Typiquement, des liaisons métal-oxygène peuvent masquer les liaisons métal-métal.

Cette technique permet donc de connaître avec certitude l'état de surface des nanoparticules vis-à-vis de l'oxydation, même à l'état de traces. D'autres éléments légers, présents en surface des particules, peuvent également être mis en évidence par cette technique.

En ce qui concerne le XANES, l'intérêt dans le cadre de l'étude de NP_S métalliques réside dans la possibilité d'estimer le degré d'oxydation du métal. Cette analyse qualitative se fait par comparaison du spectre XANES de référence (métal massif) au spectre expérimental de l'échantillon (Khalil et al. 2004). Les différences peuvent alors apparaître au niveau des positions en énergie, pentes et intensités pour les seuils et pré-seuils, comme cela a été vu sur la Figure IV-9.

Bibliographie de l'Annexe IV

Carter, A. C.; Bouldin, C. E.; Kemner, K. M.; Bell, M. I.; Woicik, J. C.; Majetich, S. A. "Surface Structure of Cadmium Selenide Nanocrystallites." *Phys. Rev. B.* **1997**, *55*, 13822-13828.

Khalil, H.; Mahajan, D.; Rafailovich, M.; Gelfer, M.; Pandja, K. "Synthesis of Zerovalent Nanophase Metal Particles Stabilized with Poly(ethylene glycol)." *Langmuir.* **2004**, *20*, 6896-6903.

Lee, P. A.; Citrin, P. H.; Eisenberger, P.; Kincaid, B. M. "Extended X-ray Absorption Fine Structure—Its Strengths and Limitations as a Structural Tool." *Rev. Mod. Phys.* **1981**, *53*, 769-806.

Stern, E. A. "Theory of the Extended x-ray-Absorption Fine Structure." *Phys. Rev. B.* **1974**, *10*, 3027-3037.

La spectroscopie Mössbauer est une technique très utile qui nous donne des renseignements locaux sur les noyaux, notamment la densité électronique locale.

I. Principe et généralités

I.1. Phénomène de résonance nucléaire

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'effet du même nom découvert en 1958 par Rudolf Ludwig Mössbauer, physicien allemand, prix Nobel de Physique en 1961 (Mössbauer 1961). Cette spectroscopie est basée sur l'absorption résonante sans recul de photons γ (énergies de 10 à 100 keV) par les noyaux de certains atomes, le ^{57}Fe étant le plus étudié. La Figure V-1 représente les niveaux d'énergie des atomes mis en jeu dans l'émission (par la source) et dans l'absorption (par l'élément sondé) des rayons γ , dans le cas de la spectroscopie du Fer.

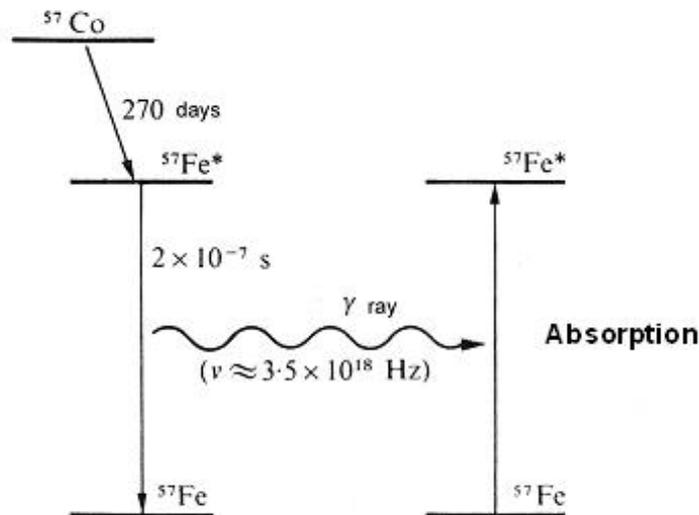


Figure V-1: Emission et absorption de rayons γ dans le cas de la spectroscopie du Fer

La source des rayons γ est composée d'un élément radioactif, le ^{57}Co , qui se désintègre en un isotope excité du ^{57}Fe , noté $^{57}\text{Fe}^*$ (de spin nucléaire $I=3/2$), qui lui-même retombe dans son état fondamental ^{57}Fe (de spin nucléaire $I=1/2$) en émettant un photon γ . Ce photon γ peut alors être absorbé par un atome de fer de l'échantillon, si son énergie correspond exactement à la différence d'énergie entre le ^{57}Fe et le $^{57}\text{Fe}^*$ de l'atome absorbeur. La différence d'énergie

entre ces deux niveaux est fonction de l'environnement de l'absorbeur, de son état d'oxydation et de son état magnétique. Pour pouvoir sonder une gamme d'énergie suffisante à l'observation de différents types de noyaux, la source subit un mouvement, mesuré en mm/s, qui module la fréquence d'absorption des rayons γ par effet Doppler. Une étude entre -10 et 20 mm/s suffit à sonder l'ensemble des noyaux de fer qu'est susceptible de contenir l'échantillon. Toutefois l'émission du photon γ par la source est très énergétique, et sa quantité de mouvement importante provoque un recul de la source lors de l'émission de l'ordre de 200 m/s, rendant pendant longtemps impossible l'utilisation de cette technique. Rudolf Ludwig Mössbauer a résolu ce problème en incorporant la source de ^{57}Co dans un solide cristallin d'éléments lourds (comme par exemple le palladium ou le rhodium), qui permet d'absorber cette énergie de recul.

Au niveau du dispositif expérimental, l'absorption résonante sans recul de rayons γ peut être utilisée en géométrie de transmission ou de réflexion. Un détecteur de photons enregistre la variation de transmission (ou de réflexion) du flux de photons en fonction de la vitesse relative v de la source par rapport à l'absorbant. L'absorption augmente lors de la résonance, et correspond aux pics observés sur les spectres.

1.2. Déplacement isomérique

Le déplacement de la source, mesuré en mm/s, qui permet de compenser la différence de fréquence nécessaire à l'absorption est appelé Déplacement Isomérique, et noté δ . Lorsque les environnements électroniques des noyaux émetteurs et absorbeurs sont différents, alors la raie d'absorption est décalée par rapport à la raie d'émission de cette quantité δ (voir Figure V-2).

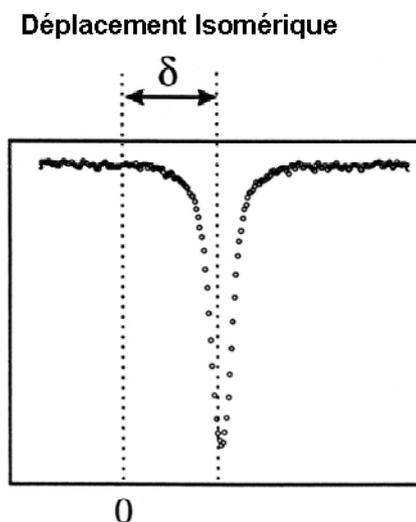


Figure V-2 : Déplacement isomérique de la raie d'absorption

Le principal facteur influençant le déplacement isomérique est la densité d'électrons s autour du noyau absorbeur. Ainsi, la valeur du déplacement isomérique renseigne directement sur l'état d'oxydation du fer. La Figure V-3 représente les valeurs de déplacement isomérique associées aux différents états d'oxydation du fer et à leur état de spin.

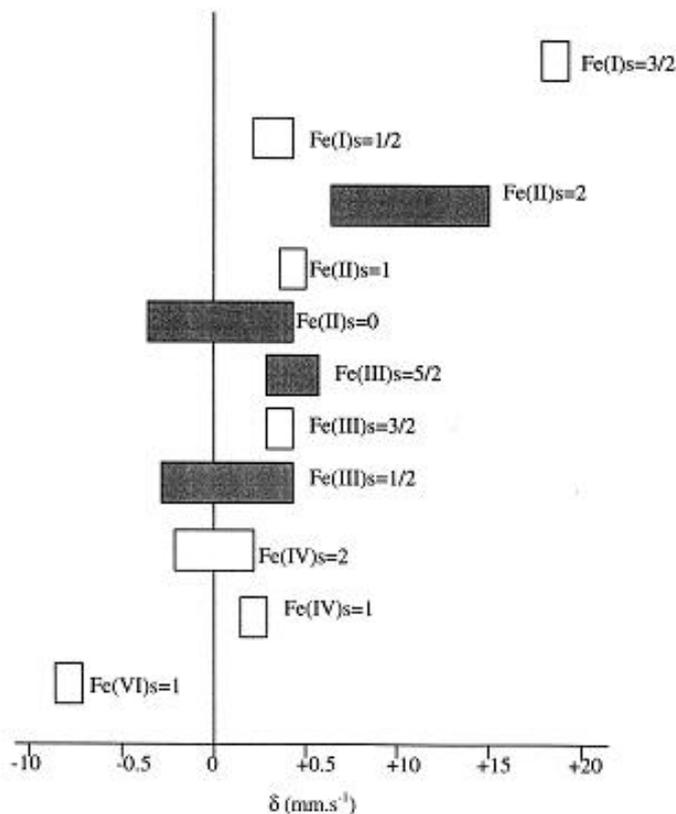


Figure V-3 : Valeurs des déplacements isomériques pour le fer selon le degré d'oxydation et l'état de spin

1.3. Eclatement quadripolaire

Le noyau de l'atome de ⁵⁷Fe possède un spin nucléaire I=1/2, ce qui correspond à une répartition des charges nucléaires de symétrie sphérique. Quelque soit la symétrie de la répartition des charges électroniques autour de ce noyau, les deux niveaux d'énergie nucléaires m_I= ±1/2 sont toujours dégénérés. En revanche, dans le cas du noyau ⁵⁷Fe*, de spin I=3/2, la répartition des charges nucléaires n'est plus sphérique et le noyau possède un moment quadripolaire Q (comme tous noyaux ayant I>1/2). Si la répartition des charges électroniques autour du noyau est sphérique, alors toutes les orientations sont équivalentes, et les quatre niveaux d'énergie nucléaire m_I= ±1/2, ±3/2 sont dégénérés. Mais si cette répartition

électronique n'est pas sphérique, alors les différentes orientations ne sont plus équivalentes, et Q s'aligne selon des directions privilégiées : il en résulte une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires de $|m_I|$ différents. Ainsi, dans ce cas, le singulet initial se divise en un doublet, dont l'amplitude est appelée éclatement quadripolaire (voir le cas *b* de la Figure V-4).

I.4. Interactions magnétiques hyperfines

Sous l'effet d'un champ magnétique interne, ou externe, les différents niveaux de spin nucléaire I vont éclater, par effet Zeeman, en $2I+1$ niveaux caractérisés par leur valeur de m_I différentes. Ainsi, la levée de dégénérescence donne deux niveaux distincts pour le noyau ^{57}Fe , et quatre pour le noyau $^{57}\text{Fe}^*$. Lors de l'absorption de photons γ , les transitions entre ces niveaux répondent aux règles de sélection : $\Delta m_I = 0, \pm 1$, ce qui conduit à un spectre composé de six raies (voir le cas *(c)* de la Figure V-4). La valeur de l'interaction hyperfine est mesurée entre la première et la dernière raie du spectre.

Sur cette figure, le cas *(a)* montre un singulet, ce qui correspond à une espèce présentant un noyau de Fer dans un environnement électronique de symétrie sphérique, comme par exemple des complexes de Fe^{II} bas spin en symétrie octaédrique. Le cas *(b)* montre un doublet, la répartition électronique autour du Fer n'est dans ce cas pas sphérique, et l'éclatement quadripolaire est visible. Le cas *(c)* montre un sextuplet, caractéristique de la présence d'un ordre magnétique dans l'échantillon.

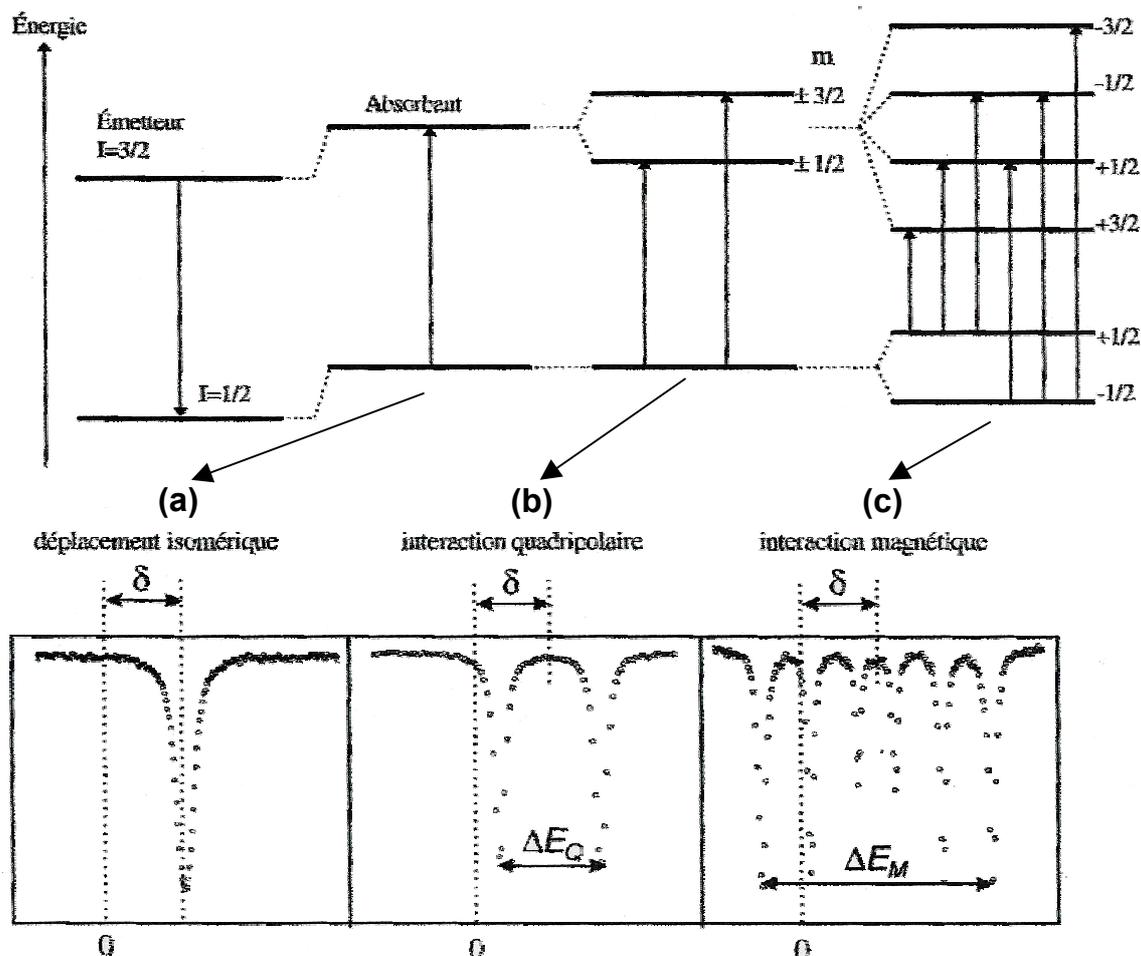


Figure V-4 : Visualisation des effets du déplacement isomérique (a), de l'interaction quadripolaire (b) et de l'interaction magnétique hyperfine (c)

Dans le cas des nanoparticules contenant du Fer, pour des températures supérieures à la température de blocage, le champ magnétique moyen perçu par l'atome de Fer est nul (régime superparamagnétique). Un singulet ou un doublet est alors observé selon que l'éclatement quadripolaire est présent ou non. Pour des températures inférieures à la température de blocage, le moment magnétique local perçu par l'atome de Fer est non nul, et l'effet Zeeman se manifeste : un sextuplet est alors observé.

La Figure V-5 présente les spectres Mössbauer enregistrés à différentes températures pour des nanoparticules de Fe_2O_3 de 6 nm (Bødker et al. 2000). On peut bien se rendre compte de l'évolution des spectres, partant d'un doublet à la température de 150 K, caractéristique de l'état superparamagnétique, vers un sextuplet à basse température,

caractéristique de l'état bloqué. Une température de blocage, spécifique à l'échelle de temps de la spectroscopie Mössbauer, peut alors être déterminée, et correspond à la température pour laquelle les deux contributions bloquée et superparamagnétique sont égales. Dans cet exemple présenté, la température de blocage est estimée à 40 ± 4 K.

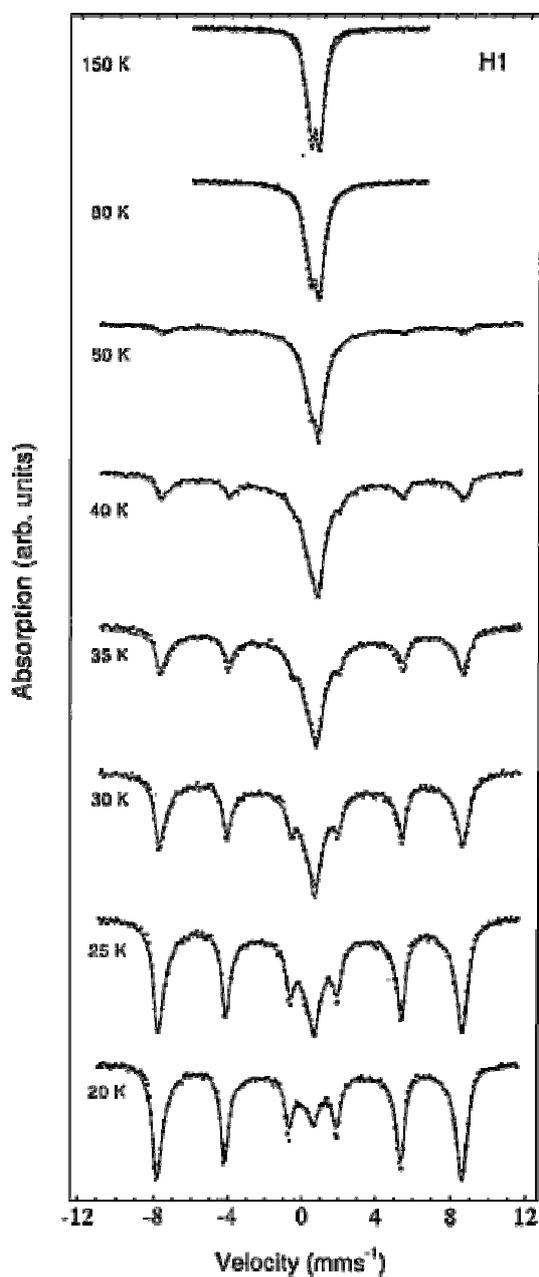


Figure V-5 : Spectres Mössbauer de NPs de Fe₂O₃ à différentes températures

II. Ajustement des courbes

Les ajustements des spectres Mössbauer expérimentaux qui ont été présentés dans ce manuscrit, et notamment leur possibilité de tenir compte d'une distribution de champ hyperfin, ont été réalisés sur la base des travaux de Rancourt et Ping (1991) en collaboration avec Marc Respaud du Laboratoire de Nanophysique Magnétisme et Optoélectronique (LNMO-INSA) à Toulouse.

Bibliographie de l'Annexe V

Bødker, F.; Mørup, S. "Size Dependence of the Properties of Hematite Nanoparticles." *Europhys. Lett.* **2000**, 52(2), 217-223.

Mössbauer, R. L. *Nobel Lecture*, <http://nobelprize.org/physics/laureates/1961/mossbauer-lecture.pdf>, **1961**.

Rancourt, D. G.; Ping, J. Y. "Voigt-Based Methods for Arbitrary-Shape Static Hyperfine Parameter Distributions in Mössbauer Spectroscopy." *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* **1991**, 58(1), 85-97.

