Vers l'Elaboration de Pistes Magnétiques Enregistrables : De la Molécule au Matériau

Virgile Trannoy

▶ **To cite this version:**

Virgile Trannoy. Vers l'Elaboration de Pistes Magnétiques Enregistrables : De la Molécule au Matériau. Chimie inorganique. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS209 . tel-01253610

HAL Id: tel-01253610

https://theses.hal.science/tel-01253610

Submitted on 11 Jan 2016

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.

NNT : 2015SACLS209

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,
préparée à l'Université Paris Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

M. Virgile Trannoy

Vers l'élaboration de pistes magnétiques enregistrables : de la molécule au matériau

Thèse soutenue le 10 Décembre 2015

Composition du Jury :

M. N. Dragoë, Professeur, Université Paris-Sud, Président du jury
Mme. S. Ammar, Professeure, Université Paris-Diderot, Rapporteur
M. F. Launay, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Rapporteur
Mme. V. Briois, Directrice de Recherche, Synchrotron Soleil, Examinatrice
M. T. Gacoin, Professeur, Ecole Polytechnique, Examinateur
M. S. Pillet, Chargé de Recherche, Université de Lorraine, Examinateur
Mme. A. Bleuzen, Professeure, Université Paris-Sud, Directeur de thèse
M. D. Grosso, Université Pierre et Marie Curie, Invité

« La culture n'est pas héréditaire, elle se conquière »

André Malraux (1901 – 1976)

"Etudie, non pour savoir plus, mais pour savoir mieux. "

Sénèque (4 - 65)

A mes parents,

mes frères,

mes amis

et surtout à Prisca

Remerciements

Ce travail de doctorat a été réalisé à l'Institut de Chimie Moléculaire et de Matériaux d'Orsay (ICMMO) de l'Université Paris-Sud (UPS), nouvellement Université Paris-Saclay, grâce à un financement C'Nano de la région Ile-de-France (IdF). Je remercie donc la région IdF pour son soutien financier ainsi que les responsables de l'Université et de l'Institut.

Merci à Talal Mallah, directeur du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI), de m'avoir permis de travailler au sein de son laboratoire et pour sa parfaite gestion de l'ensemble du LCI.

Je tiens à remercier Souad Ammar et Franck Launay d'avoir accepté d'évaluer mon travail en tant que rapporteur. Egalement un grand merci à Nita Dragoë, Valérie Briois, Thierry Gacoin, Sébastien Pillet ainsi qu'à David Grosso pour avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci pour la discussion scientifique qui a suivi la présentation de mes travaux ainsi que les éloges formulés qui m'ont beaucoup touché.

Il est évident que je remercie tout particulièrement ma chef, Anne Bleuzen, sans qui ce travail n'aurait pas existé mais surtout n'aurait pas été aussi agréable. Je te remercie donc de m'avoir accueilli dans ton équipe pour mon stage de M2 et de m'avoir ensuite gardé en thèse. Je l'ai dit à la fin de ma présentation orale et je l'écris ici : tu as été d'un soutient incommensurable durant tout ce travail. Malgré tes nombreuses activités, qui rendent ridicules les emplois du temps de ministre comparé au tien, tu as toujours trouvé du temps (voire tout simplement arrêté ce que tu faisais sur le moment) pour discuter avec moi. J'ose même dire qu'on ne peut pas avoir plus de chance que de t'avoir comme directrice de thèse, associant la compétence scientifique à un rapport humain incroyable. Mille fois merci !

Je remercie grandement mes collaborateurs : David Grosso et Marco Faustini, pour m'avoir accueilli plusieurs fois dans leur laboratoire afin de me faire découvrir leur chimie, ainsi que Alexandre Dazzy pour m'avoir fait découvrir le MFM et l'AFMIR. Ca a toujours été un plaisir de discuter avec vous mais surtout très enrichissant.

Je voudrais remercier l'ex-stagiaire et nouvellement mini-mini-mini-mini-mini-mini-mini-mini-mini-chef, je veux évidemment parler d'Amélie Bordage. Tu es chiante, fainéante, méchante et physicienne mais on se marre bien ensemble et je peux toujours compter sur toi pour des corrections, pour une pause thé ou pour critiquer l'ASM Clermont Auvergne !

Je tiens également à remercier Giulia Fornasieri pour son aide notamment sur la rédaction de ma partie traitant des monolithes mésostructurés. Je n'oublie pas Emilie Delahaye-Leroy qui m'a tout appris avant de partir définitivement pour Strasbourg (OUF !).

Merci également aux autres personnes ayant contribué à ce travail : Sandra Mazerat (je ne casserai plus tes pointes AFM), Éric Rivière (je ne viderai plus tout l'hélium des SQUID), Céline Byl (je ne squatterai plus ton four et je ne viendrai plus t'empêcher de travailler avec mes discussions pas forcément scientifiques), Nghi Pham (c'est aussi ton four que je squatte après tout), Dominique Durand (je ne priverai plus les biologistes de leur SAXS), Patricia Beaunier (je ne viendrai plus papoter avec toi en regardant de jolis clichés MET), Romuald Saint-Martin (je te laisse de nouveau libres les nuits de DRX) et François Brisset (je ne viendrai plus donner une montagne d'échantillons sans vraiment savoir ce qu'on doit voir en MEB ou en EDS).

Un immense merci à tous mes joyeux compagnons du LCI qui ont rendu ces années de thèse incroyablement agréables et amusantes. Un grand MERCI aux permanents du LCI, dont je citerais particulièrement Laure Catala, Marie Sircoglou, Katell Sénéchal, Yu Pei, Éric Rivière et Sandra Mazerat (oui les deux derniers sont cités deux fois) qui sont tous si agréables à côtoyer mais également ultra compétents. Une prophétie dit même : « *Lorsqu'Éric quittera le LCI, le LCI s'effondrera* ». Je n'oublie pas mon « GRAND » rival (LOL il est tout petit en vrai), l'éminent Professeur Frédéric Banse (ou « Fred » pour les intimes ou « Moustique » pour moi) que je remercie pour ses échanges de hautes volés et ses blagues à mourir de rire ! Il ne me reste qu'une chose à te dire Fredidounnet : *« Oh ! Si faut se mettre à genoux, rend lui s'y sa sucette !* ».

Un grand MERCI également aux non-permanents du LCI que j'ai vu défiler comme mes stagiaires à moi Marine, Asma et Kévin mais également les autres stagiaires Mégane, Simon, Patrick et Carine. J'ai une autre pensée pour les thésards du LCI Stéphanie, Juliette, Gaby, Clémence, Antoine, Feng, Merwen, Benjamin, Robinson, Lâm, Gurvan et les post-docs Olga, Olivier, Guillaume, Arnaud, Cyril et Juan. Egalement merci à Michelle Josset.

J'ai fait exprès d'oublier certains thésards et post-docs car ceux-ci sortent du lot et sont devenus plus que des collègues mais bien véritablement des amis (donc ceux qui ne sont pas cités par la suite et qui ne figurent pas avant = je vous ai vraiment oubliés !). Je tiens donc a particulièrement remercier :

- Julien, tu m'as été d'une grande aide tout le long de notre parcours commun. J'ai pu compter sur tout pour mes débuts dans l'enseignement mais également pour discuter de chimie ou de tout et n'importe quoi. Tu m'as dit pour rigoler dans une vidéo que tu avais été un « mentor » pour moi et je peux te dire que ça a vraiment été le cas.
- Etienne, Baptiste et Jérôme, vous avez été les « trois mousquetaires » et moi « D'Artagnan » qui venait fourrer mon nez dans l'équipe. Et comme dans

l'histoire on a souvent fini tous ensemble par picoler au Bombardier. J'en profite donc pour remercier le Bombardier (2 Place du Panthéon, 75005, Paris) qui a été notre point de chute mais surtout un lieu d'échange, de rencontre et de partage. Allez les gars un petit dernier : JÄGER BOMB et MAKE IT RAIN !!!

Alice et Salomé, les deux nouvelles super trop top thésardes de la mort qui tue, l'une est blonde et l'autre est brune, l'une aime la gym suédoise et l'autre les licornes mais le résultat est le même voilà des nanas géniales et gare à ceux qui les gonfleront !!! Merci les filles (et pas uniquement pour les post-it) <3

Nathalie, l'alliance parfaite de l'élégance féminine et de l'intelligence scientifique. Je te remercie pour toutes nos discussions et nos délires (même à 3h du mat à l'expo de Dali) mais également pour ton goût du violet ! Je te souhaite beaucoup de réussite dans le milieu académique car tu mérites bien de finir au minimum Professeur ! Et seraient bien sots ceux qui ne te recruteraient pas !

Irene et Khaled, le couple hétéroclite mais on ne peut mieux assorti ! C'est rare de croiser des personnes qu'on considère directement comme des amis mais quand c'est le cas, c'est pour la vie ! Et je suis sûr, que quoi qu'il advienne par la suite ça sera toujours avec un immense plaisir qu'on se reverra !

Marta, comme je le dit toujours : « *Au-dessus du soleil, il y a Marta !* ». Si je devais définir l'intelligence et la pédagogie, je nommerais Marta comme référence. Ça a été un immense plaisir que de partager le bureau avec toi mais également un immense privilège que de pouvoir discuter avec toi. Tu nous as également fait découvrir ta Valence et tu as même reconduis ton invitation faisant de toi une véritable amie que j'aurais toujours plaisir à voir.

Mauri (ou Momo), mon partenaire de bureau, tu as rendu vivant le labo, même si tu m'as obligé à bannir l'espagnol du bureau. Tu as été un aussi bon partenaire de travail qu'un compagnon de beuverie. Je te remercie pour toute l'aide que tu m'as apportée aussi bien au niveau moral que scientifique. Tu as définitivement gagné mon estime et surtout mon amitié.

Christian, on n'aura pas eu notre confrontation PSG-Atlético de Madrid (de toute façon on vous aurait écrasés !) mais on a suffisamment eu l'occasion de nous confronter et de nous insulter. Et par la force des choses on est devenu très amis (même si on ne te comprend pas toujours !). Tu as réussi à finalement obtenir un poste de permanent au LCI mais ta plus grande réussite reste tes deux superbes filles (il faut croire que t'as un très bon facteur !). Allez gros bisou connard et ALLEZ PARIS S G !

Charlotte, le meilleur pour la fin, je termine donc avec ma sœur de promo devenue une très grande amie. Ça a été un immense plaisir de te rencontrer et de partager ces 3 ans et demi au laboratoire avec toi. Merci pour toutes ces pauses thé, ces discussions, ces repas, ces pintes de bière, ces délires, les morceaux de chocolat et Max. Je te souhaite pleins de bonheurs pour l'avenir pour toi et Max. Gros bisous et j'attends toujours que tu me fasses découvrir Nice.

Et je tiens évidemment à remercier particulièrement ma maman et mon papa pour leur soutien sans faille, mes frères parce qu'il n'y a pas le choix mais j'aurais pu tomber sur pire, ainsi que mes cousins Gauthier, Lucas, Margaux et Jean.

Prisca, Stitch de mes jours, dragon de mes nuits. Tu as accepté de m'épouser mais je ne suis pas sûr que tu aies réalisé toute la portée de la chose. En tout cas je te remercie de ton soutien durant toutes ces années, on s'est imposé un niveau scolaire élevé et on a su relever les défis. On en a pour un paquet d'années ensemble donc je ne vais pas tout te dire maintenant. Saya Cinta Kamu !

Un très grand merci à tous mes amis qui font partie de ma seconde famille : Manu (L'Australien et son +1), Pierrot (le Chevreuil et ses +2 et bientôt +3), Isma, Dr. Gigi et sa chinoise Laetitia, Joël, Yassou, Anneso et Thomas, Cyrielle, Emilie et Kévin, Julien et Lucille (merci pour les fondues), Manue, Nicox, Nicolax et Francky, Lucie, Hélène, Jonathan, Damien et Carole, Nina et Romain, Malick, Stéphane, Maëlys, Dr. Kévin, Dr. Jérémy et juste MM. Arnaud et Joo.

Résumé

Les progrès fulgurants de l'informatique poussent au développement de dispositifs plus petits et plus puissants, impliquant la conception de matériaux continuellement plus complexes à l'échelle nanoscopique. Notre objectif est de développer, par une approche purement bottom-up, des nanoparticules magnétiques présentant de fortes anisotropies magnétiques (oxydes ou alliages) et localisées dans des nanoperforations bien organisées d'un film mince d'oxyde non magnétique. Notre approche originale pour synthétiser ces nanoparticules magnétiques comprend trois étapes: i) l'élaboration d'une matrice solide nanostructurée par chimie sol-gel en présence d'agents structurants, ii) la formation d'analogues du bleu de Prusse (ABP) dans la nanostructuration de ces matrices et iii) leur traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Deux types de matrices solides nanostructurées ont été étudiées : les films minces de TiO_2 nanoperforés, permettant d'organiser les particules sur une surface, et les monolithes de silice mésoporeux, permettant l'étude de la transformation des particules d'ABP en oxyde et alliage sur des quantités de matière plus importante que celle contenue dans les films nanoperforés. Les ABPs ont été choisis comme précurseurs pour la formation de ces particules magnétiques en raison de leur composition chimique et de leur structure particulièrement bien définies. En modulant la chimie très versatile des ABPs combinée à une parfaite maîtrise de leur stœchiométrie à l'échelle atomique, il devrait être possible de réguler finement la composition chimique, la structure et donc les propriétés magnétiques des alliages et des oxydes.

Une méthode originale, mise au point au laboratoire, permet de confiner des particules d'ABPs à l'intérieur de monolithes de silice mésoporeux pour former des nanocomposites ABP/SiO_2. Le traitement thermique de ces nanocomposites sous atmosphère contrôlée a été étudié de façon à obtenir des nanocomposites Oxyde/SiO_2 et Métal/SiO_2 présentant une mésoporosité parfaitement préservée ainsi que des nanoparticules bien confinées dans la porosité.

La formation d'ABP dans les nanoperforations d'un film mince de TiO_2 est réalisée grâce à l'immersion successive de ce film dans des solutions de précurseurs de l'ABP. Une étude systématique de chaque étape de la synthèse a permis d'aboutir à la formation de particules d'ABP à l'intérieur de chaque nanoperforation du film mince. Enfin, le traitement thermique sous atmosphère contrôlée a conduit à la transformation des particules d'ABPs en oxydes mixtes ou en alliages dans ces nanoperforations.

Abstract

Remarkable progress in information technology has led to the development of smaller and more powerful systems. This effort requires the design of new materials which are more complex at the atomic scale. Our goal is to develop magnetic nanoparticles confined into the well-organized nanocraters of non-magnetic thin films that should present a strong magnetic anisotropy (as oxides or alloys). In order to synthesize these magnetic nanoparticles, our original bottom-up approach involves three steps : i) elaboration of a solid nanostructured matrix via sol-gel chemistry in the presence of structuring agents, ii) formation of Prussian Blue Analogues (PBA) in the pores of this matrix and iii) thermal treatment under a controlled atmosphere. Two types of nanostructured matrices have been investigated : nanoperforated TiO_2 thin films, in order to organize particles on a surface, and mesoporous silica monoliths, which allow to study the transformation of a larger amount of PBA nanoparticles into oxide or alloy than in the case of thin films. PBAs were chosen as precursors for the formation of magnetic particles because of their well-defined chemical composition and structure. PBA chemistry is versatile and the stoichiometry and structure of the resulting coordination polymer can be perfectly controlled at the atomic scale. Controlling PBA chemistry should thus enable us to finely tune the chemical composition and structure of the corresponding alloys and oxides and hence their magnetic properties.

An original method, developed in our laboratory, results in well-confined PBA particles within the organized porosity of a mesoporous silica monoliths to form PBA/SiO_2 nanocomposites. The thermal treatment of these nanocomposites under different controlled atmospheres was then investigated in order to get Oxide/SiO_2 and Metal/SiO_2 nanocomposites with a perfectly preserved mesoporosity and well-confined nanoparticles with controlled chemical composition, size and shape.

The PBA formation inside the nanocraters of a TiO_2 thin film is performed by successive immersions of the film in the PBA precursor solutions. A systematic study of each step of the synthesis leads to the formation of PBA particles within each nanoperforation in the thin film. Finally, the thermal treatment under different controlled atmospheres enabled the transformation of PBA particles into oxides or alloys inside the nanoperforations.

Abréviation

Abréviations :

ABP = Analogue du bleu de Prusse

Mono = monolithe de silice mésoporeux

DRX = Diffraction des rayons X

SAXS = Diffraction des rayons X aux petits angles

IR = Spectroscopie Infra-Rouge

MET = Microscopie électronique à transmission

MET-HR = Microscopie électronique à transmission en haute résolution

EDX = Analyse dispersive en électron

MEB = Microscopie électronique à balayage

ATD/ATG = Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques

MHA = acide mercaptohexanoïque (fonction d'ancrage)

4-MPy = acides 4-mercaptopyridine (fonction d'ancrage)

4-ATP = 4-aminothiophenol (fonction d'ancrage)

CaB 1 = Copolymère tribloc Pb(22000)-b-PEO(18000)

CaB 2 = Copolymère tribloc Pb(32000)-b-EO(43500)

Nom des échantillons :

CoCo = ABP CoCo de formule chimique $K_{0,1}Co_4[Co(CN)_6]_{2,7} \bullet 11,9\ H_2O$

CoFe = ABP CoFe de formule chimique $K_{0,1}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7} \bullet 18,7\ H_2O$

Mono Vierge = Monolithe de silice mésoporeux sans cation Co^{2+}

Mono Co^{2+} = Monolithe de silice mésoporeux contenant des cations Co^{2+}

Mono CoCo = Monolithe de silice mésoporeux contenant des particules de **CoCo** confinées

Mono CoFe = Monolithe de silice mésoporeux contenant des particules de **CoFe** confinées

Mono Co/NO_3 = **Mono Vierge** imprégné par une solution de nitrate de cobalt

Mono $CoFe/NO_3$= **Mono Vierge** imprégné par une solution de mélange de nitrate de cobalt et de fer

ABP-OxX00 et **Mono-OxX00** = **ABP** et **Mono** calciné sous air pendant 2 h à **X00**°C (avec **X** compris entre 1 et 10)

ABP-RedX00 et **Mono-RedX00** = **ABP** et **Mono** calciné sous Ar/5% H_2 pendant 2 h à **X00**°C (avec **X** compris entre 1 et 10)

Au10, **Au20** et **Au50** = Substrat de silicium recouvert d'une couche d'or de 10, 20 et 50 nm d'épaisseur

Au10NC, **Au20NC** et **Au50NC** = échantillons **Au10**, **Au20** et **Au50** recouvert d'un film mince de TiO_2 nanoperforé

NC01 = **Au20NC** fonctionnaliser avec les solutions d'acide phénylphosphonique et de MHA puis la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans de l'eau distillée

NC02 = **Au50NC** fonctionnaliser avec les solutions d'acide phénylphosphonique et de MHA puis la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans un mélange 1:1 eau/éthanol

NC03 = **Au50NC** fonctionnaliser avec les solutions d'acide phénylphosphonique et de **MHA** puis la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans de l'eau distillée ayant un pH ajusté à 7

NC04 = **Au50NC** fonctionnaliser avec les solutions d'acide phénylphosphonique et de **4-MPy** puis la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans de l'eau distillée

NC05 = **Au50NC** fonctionnaliser avec les solutions d'acide phénylphosphonique et de **4-ATP** puis la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans de l'eau distillée

NC06 = **Au50NC** fonctionnaliser avec uniquement la solution de **MHA** puis la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans de l'eau distillée

NC07 = **Au50NC** fonctionnaliser avec uniquement la solution d'acide phénylphosphonique puis la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans de l'eau distillée

NC08 = **Au50NC** non-fonctionnalisé et la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans de l'eau distillée

NC09 = **Au50NC** non-fonctionnalisé et la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans un mélange 1:1 eau/éthanol

NC10 = **Au50NC** non-fonctionnalisé et la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 8 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans un mélange 1:1 eau/éthanol

NC11 = **Au50NC** non-fonctionnalisé et la formation de particules d'ABP **CoFe** a été effectué par 1 seul cycle d'immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP dissout dans un mélange 1:1 eau/éthanol

NC01-Ox400 et **NC09-Ox400** = Echantillons **NC01** et **NC09** traités thermiquement sous air à 400°C

NC01-Red400 et **NC09-Red400** = Echantillons **NC01** et **NC09** traités thermiquement sous Ar/5% H_2 à 400°C

NC09-Red500 = Echantillons **NC09** traité thermiquement sous Ar/5% H_2 à 500°C

Table des matières

Introduction…… 13

Chapitre I] Bibliographie…… 19
- **I. Contexte…… 21**
- **II. Elaboration du matériau présentant une bistabilité magnétique…… 23**
  1. Oxydes et Métaux…… 23
  2. Analogues du bleu de Prusse…… 27
- **III. Mise en forme à l'échelle nanométrique…… 29**
  1. Le procédé sol-gel…… 31
  2. Elaboration de films minces d'oxydes nanostructurés…… 36
  3. Elaboration de monolithes de silice mésostructurés…… 38
- **IV. ABPs confinés dans les oxydes nanostructurés…… 43**
  1. ABP confiné dans des films nanoperforés…… 43
  2. ABP confiné dans les silices mésostructurées…… 50
- **V. Objectif de la thèse…… 55**

Chapitre II] ABP précurseurs d'oxydes et d'alliages métalliques…… 57
- **I. Synthèse et caractérisation des ABPs CoCo et CoFe…… 59**
  1. Synthèse des ABPs…… 59
  2. Caractérisation des ABPs…… 60
- **II. ABPs précurseurs d'oxydes…… 62**
  1. Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques…… 62
  2. Spectroscopie Infra-Rouge…… 64
  3. Diffraction des rayons X…… 66
  4. Microscopie électronique à transmission…… 74
  5. Traitement thermique d'un mélange de sels métalliques…… 77
  6. Conclusions sur l'utilisation d'ABPs comme précurseurs d'oxyde…… 78
- **III. ABPs précurseurs de métaux et d'alliages…… 78**
  1. Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques…… 78
  2. Diffraction des rayons X…… 80
  3. Microscopie électronique à transmission…… 84
- **IV. Conclusion…… 87**

Chapitre III] Nanocomposites ABP/SiO_2 précurseurs de nanocomposites Oxyde/SiO_2 et Alliage/SiO_2…… 89
- **I. Synthèse des nanocomposites ABP/SiO_2…… 92**
  1. Synthèse et caractérisation des monolithes…… 92
  2. Précipitation d'ABP dans les monolithes…… 94
- **II. Du nanocomposite ABP/SiO_2 au nanocomposite Oxyde/SiO_2…… 98**
  1. Optimisation du traitement thermique du nanocomposite CoCo/SiO_2…. 98
  2. Caractérisation du nanocomposite issu du traitement thermique optimisé…… 106
  3. Elaboration de nanocomposites Oxyde/SiO_2 à partir de sel de nitrate de cobalt…… 109
  4. Vers l'élaboration de nanocomposites Oxydes mixtes/SiO_2…… 112
  5. Conclusions sur l'élaboration des nanocomposites Oxyde/SiO_2…… 119
- **III. Du nanocomposite ABP/SiO_2 aux nanocomposite Métal/SiO_2…… 121**

1. Optimisation du traitement thermique du nanocomposite CoCo/SiO_2…. 121
2. Vers l'élaboration de nanocomposites Alliage CoFe/SiO_2…… 129
3. Conclusions sur l'élaboration des nanocomposites Métal/SiO_2…….. 134

IV. Conclusion…… 134

Chapitre IV] Organisation des particules d'oxydes et d'alliages sur une surface…… 137

I. Formation de nanocomposites Oxyde/TiO_2 et Alliage/TiO_2 à partir de nanocomposites ABP/TiO_2…… 139

1. Méthode de synthèse (méthode S. Lepoutre)…… 139
2. Nanocomposite ABP CoFe/TiO_2…… 141
3. Traitement thermique des nanocomposites ABP/TiO_2…… 143
4. Conclusion…… 145

II. Etude systématique de l'élaboration des nanocomposites ABP/TiO_2…… 145

1. Dépôt d'or…… 146
2. Film nanoperforé…… 147
3. Formation d'ABP dans les nanoperforations…… 153

III. Traitement thermique des nanocomposites optimisés…… 164

1. Transformation de l'ABP en oxyde…… 164
2. Transformation de l'ABP en alliage…… 166

IV. Conclusion…… 174

Conclusion générale et perspectives…… 177

Références…… 183

Annexes…… 189

Annexe 1 : Protocoles expérimentaux…… 191

Annexe 2 : Techniques de caractérisation…… 195

Annexe 3 : Caractérisations complémentaires…… 203

Annexe 4 : Tableaux des données SAXS…… 205

Annexe 5 : Données de DRX…… 209

Publications…… 225

Introduction

La demande croissante en dispositifs pour le stockage de données toujours plus petits et plus performants implique la conception de matériaux continuellement plus complexes à l'échelle nanoscopique, ce qui a mené de nombreux chercheurs et industriels à s'intéresser à ces systèmes. Des progrès importants ont permis de repousser de plus en plus loin la capacité de stockage grâce à la miniaturisation des composants (Figure 1). Toutefois, la réduction en taille des composants se heurte à l'effet « superparamagnétique ».

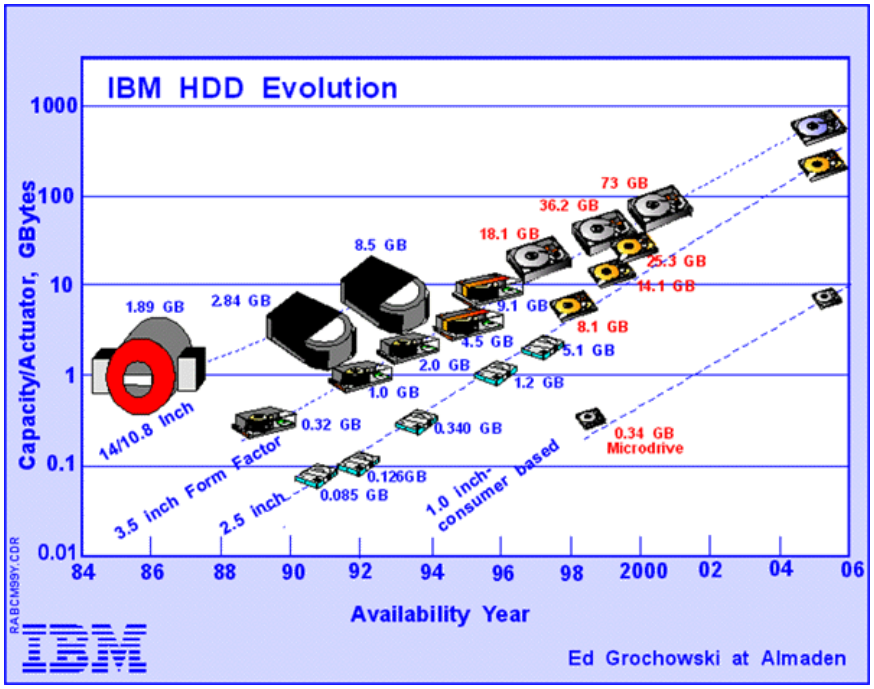


Figure 1 : *Evolution de la capacité de stockage et de la taille des disques durs. D'après : IBM Corparation.*

Le stockage des données doit être de longue durée mais permettre également une lecture et une écriture très rapide de l'information. C'est pourquoi les bandes magnétiques, qui restent les championnes de la conservation à long terme, ont été remplacées par les disques durs, qui permettent eux une lecture et une écriture beaucoup plus rapide de l'information. Actuellement, le stockage est réalisé en utilisant des pistes magnétiques enregistrables composées de grains d'alliages ferromagnétiques (souvent constitués de cobalt, chrome et platine) sur lesquelles une tête de lecture/écriture permet la lecture et l'écriture de l'information. Un bit est composé de plusieurs dizaines de ces grains magnétiques et l'information est stockée en format binaire. Ainsi, en fonction du sens de l'aimantation portée par les particules ferromagnétiques le bit est lu comme un « 0 » ou comme un « 1 ». La réduction en taille des grains ferromagnétiques est limitée par l'effet superpamagnétique. En effet, à partir d'une taille critique, l'agitation thermique suffit à renverser spontanément l'aimantation. Pour repousser les limites imposées par l'effet superpamagnétique, une solution consiste à élaborer de nouveaux matériaux présentant une forte anisotropie magnétique.

La Figure 2 présente le principe de l'enregistrement longitudinal de l'information selon lequel l'aimantation des grains est orientée parallèlement à la surface à l'aide d'une tête d'écriture permettant d'appliquer de façon très localisée un champ magnétique. La capacité maximale de ce type d'enregistrement est estimée à 100 Gigabits par pouce carré avec un record à 230 Gbit/pouce^2 détenu par Hitachi. La lecture se fait à l'aide d'une tête composée d'un composé magnétorésistif permettant de détecter les variations de l'aimantation rémanente qu'il traduit alors en signal électrique. Ces matériaux ont permis des avancées considérables en matière de lecture des données, ce qui a conduit les Professeurs Albert Fert et Peter Grünberg à recevoir le Prix Nobel de Physique en 2007 pour leurs travaux sur les magnétorésistances géantes.

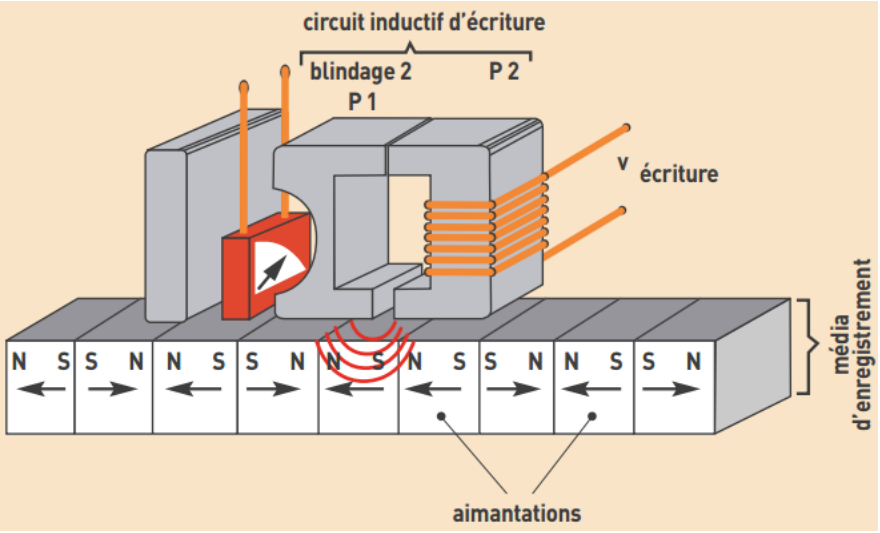


Figure 2 : *Principe de l'enregistrement longitudinal.* (Source : CLEFS CEA - N° 56 - HIVER 2007-2008)

Afin d'améliorer les capacités de stockage, une solution consiste à séparer et isoler physiquement les particules magnétiques constituant chacune un bit d'information. Ces médias discrets sont élaborés via des procédés physiques de structuration, la taille des bits est donc limitée par la maîtrise de ces procédés.

La taille des composants, utilisés pour le stockage des données, s'approchant de la taille de molécules et nano-objets, l'approche « bottom-up », selon laquelle le matériau est élaboré à partir de briques moléculaires semble prometteuse et pourrait concurrencer dans le futur les techniques « top-down », consistant à sculpter un matériau massif. Ainsi, au cours de cette thèse, nous allons essayer de montrer la faisabilité d'une méthode permettant d'organiser et d'isoler des particules magnétiques sur une surface au moyen de procédés chimiques, c'est-à-dire par une approche purement bottom-up. L'utilisation de méthodes chimiques permet une réduction en taille des particules formées mais également de contrôler précisément la structure et la composition chimique des phases formées et donc d'ajuster les propriétés magnétiques des particules.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une bibliographie succincte de l'ensemble des chimies utilisées dans ce travail de thèse. Il présente tout particulièrement les analogues du bleu de Prusse (ABP) utilisés ici comme précurseurs d'oxydes et d'alliages, le procédé sol-gel qui permet l'élaboration de matrices solides mésostructurées mises en œuvre ici pour mettre en forme les particules magnétiques et les principaux travaux de la littérature décrivant la formation de particules d'ABP dans la mésoporosité de ces matrices solides.
- Le second chapitre a pour objectif de montrer l'intérêt (ou pas) d'utiliser les ABPs comme précurseurs d'oxydes et d'alliages. La transformation des ABPs en oxyde ou en alliages est effectuée par traitement thermique respectivement sous atmosphère oxydante et réductrices. Pour cela, nous présentons l'étude du traitement thermique de deux types d'ABPs : un ABP monométallique composé de cobalt et un ABP bimétallique composé de cobalt et de fer. L'ABP monométallique permet d'étudier la transformation en oxyde et en métal dans le cas d'un système simple et l'ABP bimétallique permet de présenter un système pouvant conduire à des oxydes et des alliages présentant des propriétés magnétiques plus intéressantes mais pouvant conduire à des phénomènes de ségrégation de phases.
- Le troisième chapitre porte sur l'étude de la transformation des ABPs étudiés dans le second chapitre en oxydes et alliages à l'échelle nanométrique. Nous présentons ici l'étude du traitement thermique de particules d'ABP confinées dans la mésoporosité ordonnée de monolithes de silice. L'objectif de cette étude étant l'élaboration de nanocomposites contenant des particules nanométriques d'oxydes et d'alliages de composition chimique ajustée par celle de l'ABP et présentant une taille et une forme contrôlées par celles de la mésoporosité.
- Le dernier chapitre à pour but la formation de particules d'ABP CoFe dans les nanoperforations d'un film mince d'oxyde de titane et leur traitement thermique afin de former des particules d'oxydes et d'alliages magnétiques organisées sur une surface. Nous présentons l'optimisation de la synthèse de particules d'ABP CoFe sans cation alcalin et leur transformation en oxydes mixtes ou en alliages ainsi que les premières mesures magnétiques. Ce chapitre va donc permettre de démontrer la faisabilité de l'élaboration d'un modèle de piste magnétique enregistrable par une approche purement bottom-up.

Chapitre I
Bibliographie

I. Contexte

Le stockage de l'information est un souci majeur pour l'Homme depuis l'invention de l'écriture. Le premier exemple de l'histoire date de 3400 avant JC en Mésopotamie avec les tablettes cunéiformes faites dans de l'argile. Des supports plus fins et légers, donc plus aisément transportables, manipulables et surtout plus facilement stockables, vont voir leur apparition en Egypte avec l'invention du papyrus aux alentours de 3000 avant JC. Le papyrus est ensuite remplacé par le parchemin fait en peau d'animal imperméabilisée, apparu en Turquie vers 200 avant JC. Enfin, le papier, fabriqué à partir de fibres cellulosiques végétales, voit le jour en Chine en l'an 8 avant JC. La prochaine grande révolution viendra d'Allemagne en 1454 par J. Gutenberg qui invente l'imprimerie, permettant ainsi de diffuser rapidement un grand nombre de copies d'un manuscrit. Près de 400 ans plus tard, en Angleterre, C. Babbage invente le concept des premiers ordinateurs avec sa « machine analytique » fonctionnant à l'aide de cartes perforées. Il faudra ensuite attendre 1932 pour que G. Tauschek invente le stockage sur mémoire à tambour, qui servira de mémoire pour les ordinateurs jusqu'en 1960. En 1943 naît le premier ordinateur programmable utilisant le code binaire « Colossus ». En 1947, J. Presper Eckert et J. Mauchly inventent les mémoires à ligne de délai. Puis en 1948, F. Williams, T. Kilburn et G. Tootill conçoivent la mémoire vive (RAM) en transformant des tubes cathodiques en mémoire d'ordinateur. Cette étape débloque le premier verrou limitant le stockage informatique de données. Elle est suivie en 1956 par l'invention de la mémoire centrale magnétique par J. Forrester. S'ensuivent alors des progrès fulgurants permettant le stockage d'une quantité de plus en plus importante de données : en 1963 Philips commercialise la cassette à bande magnétique, puis en 1971 IBM commercialise la disquette et enfin, en 1984 Toshiba invente les mémoires flash.

Ainsi, au cours du XXème siècle, le développement de l'informatique a révolutionné et démocratisé le stockage de l'information. Ces progrès fulgurants de l'informatique poussent au développement d'équipements de plus en plus petits et puissants, impliquant donc la conception de matériaux continuellement plus complexes à l'échelle nanoscopique. Afin de miniaturiser les composants, un travail important porte sur l'élaboration et l'assemblage d'objets de plus en plus petits. La taille des composants s'approchant de la taille des molécules et nano-objets, l'approche « bottom-up », selon laquelle le matériau est élaboré à partir de briques moléculaires, semble prometteuse et pourrait concurrencer dans le futur les techniques « top down », consistant à sculpter un matériau massif. Actuellement, le stockage de données se fait essentiellement grâce à des pistes magnétiques enregistrables constituées de grains métalliques ferromagnétiques sur lesquels une tête de lecture/écriture permet la lecture et l'écriture de l'information. Toutefois, la demande toujours croissante en dispositifs toujours plus petits et plus performants implique une

réduction en taille des grains ferromagnétiques de ces systèmes qui se heurtent alors à l'effet « superparamagnétique » : à partir d'une certaine taille, l'énergie thermique suffit à renverser spontanément l'aimantation des particules magnétiques. Les propriétés physiques des matériaux dépendant de leur taille, de leur forme et de leur organisation spatiale, le contrôle de ces paramètres et l'étude de leur effet sur les propriétés sont donc nécessaires pour de futures applications.

Afin de fabriquer des mémoires ou des supports à haute densité de stockage de l'information, il est donc nécessaire :

1. de mettre en forme ces matériaux à l'échelle nanométrique, et
2. de disposer d'un matériau présentant une bistabilité à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire un matériau présentant deux états à longue durée de vie présentant une propriété physique mesurable différente et tel que le passage d'un état à l'autre puisse se faire par l'application d'un stimulus externe comme le champ magnétique, la lumière, la pression ou encore la température (Figure 3).

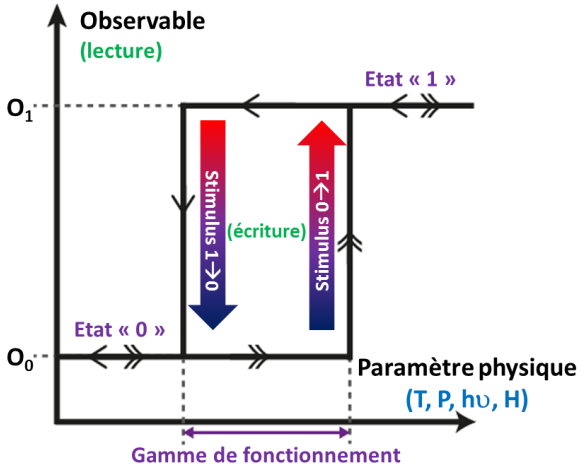


Figure 3 : *Schéma du principe du stockage d'information dans un matériau bistable. O_0 et O_1 représentent deux valeurs distinctes d'une grandeur physique mesurable permettant la lecture des données. Les Stimuli 0→1 et 1→0 sont deux contraintes externes permettant l'écriture des données.*

Afin de répondre à ces deux problématiques, nous avons choisi d'utiliser au cours de cette étude i) des oxydes et des métaux qui sont connus pour présenter des propriétés d'aimants à température ambiante, et ii) la flexibilité de mise en forme inhérentes à la chimie sol-gel, qui permet de structurer des oxydes non magnétiques à différentes échelles afin de s'en servir comme matrice solide pour la mise en forme des nanomatériaux magnétiques.

Pour synthétiser ces oxydes et métaux, les Analogues du Bleu de Prusse (ABP) ont été choisis comme précurseurs, leur transformation étant réalisée par décomposition thermique sous atmosphère contrôlée. La connaissance fine de la stœchiométrie des ABPs combinée à leur arrangement périodique devraient permettre un contrôle très précis de la stœchiométrie et de l'organisation des cations métalliques dans l'oxyde ou l'alliage, ce qui pourrait permettre d'ajuster leurs propriétés magnétiques et en particulier l'anisotropie magnétique.

II. Elaboration du matériau présentant une bistabilité magnétique

Dans le développement des mémoires et supports pour le stockage de l'information, les oxydes mais surtout les alliages métalliques ferromagnétiques sont les plus utilisés. En effet, après avoir appliqué un champ magnétique à un composé ferromagnétique afin d'orienter son moment magnétique, il subsiste une aimantation rémanente dont l'orientation garde la mémoire du sens du champ appliqué, ce qui permet la différenciation entre l'état « 0 » et l'état « 1 » (Figure 3).

Afin de repousser les limites imposées par l'effet superparamagnétique, une solution consiste à concevoir des composés présentant des propriétés magnétiques et en particulier une anisotropie magnétique ajustée. Pour cela, un moyen consiste à ajuster précisément la structure, la composition chimique et la stœchiométrie des matériaux magnétiques. L'élaboration d'oxydes mixtes et d'alliages ferromagnétiques de structure et de composition chimique contrôlées est donc un enjeu crucial pour le stockage à haute densité.

1. Oxydes et Métaux

Un grand nombre de publications sont consacrées à l'élaboration d'oxydes et d'alliages par une grande variété de méthodes de synthèse. Nous allons présenter dans cette partie les structures des oxydes et des métaux que nous avons cherchés à obtenir ainsi que deux voies principales de synthèses d'oxydes et d'alliages couramment utilisées. Puis nous présenterons de manière plus détaillée quelques travaux dans lesquels les ABPs ont été utilisés comme précurseurs d'oxydes et d'alliages.

a) Structures d'oxydes et métaux

Les oxydes et les métaux présentent une large variété de structures dérivant de quatre structures principales (Figure 4) : hexagonale compacte (hc), cubique à faces centrées (cfc), cubique centrée (cc) et cubique primitive (cp).

Dans la structure hc (Figure 4a), l'agencement des couches atomiques est de type **ABAB**… où les couches **A** sont parfaitement superposées les unes par rapport aux autres (Figure 4a, atomes en rouge) et les couches **B** (Figure 4a, atomes en bleu) correspondant à d'autres couches parfaitement superposées entre elles mais décalées par rapport aux couches **A**. La maille élémentaire est hexagonale.

La structure cfc (Figure 4b) possède un atome au milieu de chaque face d'un cube composé d'un atome sur chacun des huit sommets. Les métaux dans cette structure possèdent une coordinence de 12. La structure cc (Figure 4c) présente un atome au centre d'un cube composé d'un atome sur chacun des huit sommets. Les métaux dans cette structure possèdent une coordinence de

8. La structure cp (Figure 4d) présente un atome sur chacun des huit sommets composant le cube. Les métaux dans cette structure possèdent une coordinence de 6.

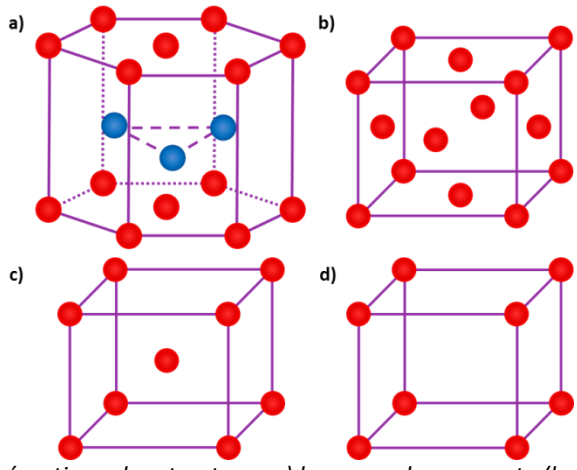


Figure 4 : *Représentation schématique des structures a) hexagonale compacte (hc), b) cubique à faces centrées (cfc), c) cubique centrée (cc) et d) cubique primitive (cp).*

Les structures particulières qui vont nous intéresser par la suite sont les structures cp de type chlorure de césium (CsCl) et cfc de type spinelle (directe et inverse).

La structure de type CsCl (Figure 5) est une structure très commune dans les alliages. Cette structure est composée d'un enchevêtrement de deux structures cubiques primitives formant une structure cc présentant un motif M_1-M_2, avec M_1 et M_2 deux métaux différents (Figure 5). M_1 occupent les sites (0, 0, 0) et M_2 les sites ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$).

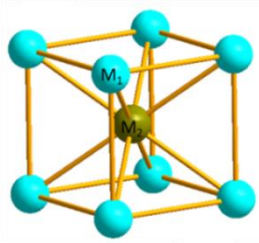


Figure 5 : *Structure de type CsCl.*

Dans le cas des oxydes, nous nous intéresserons particulièrement aux structures spinelles (Figure 6). La formule générale de la structure spinelle est $\mathbf{AB_2O_4}$, où **A** et **B** sont deux métaux de transition, respectivement aux degrés d'oxydation II et III. Il existe une structure « spinelle direct » ($\mathbf{AB_2O_4}$) et également une structure « spinelle inverse » de formule $\mathbf{B[AB]_2O_4}$. La structure spinelle direct est composée d'un arrangement cfc d'ions $\mathbf{O^{2-}}$ où 1/2 des sites octaédriques (Oh) sont occupés par un cation $\mathbf{B^{3+}}$ et 1/8 des sites tétraédriques (Td) sont occupés par un cation $\mathbf{A^{2+}}$. Chaque maille est composée de 8 unités formulaires ($\mathbf{AB_2O_4}$), soit 32 anions $\mathbf{O^{2-}}$, 16 cations $\mathbf{B^{3+}}$ parmi les 32 sites Oh et 8 cations $\mathbf{A^{2+}}$ dans les 64 sites Td. Les sites Oh sont occupés par les cations trivalent $\mathbf{B^{3+}}$ et les sites Td par les cations divalents $\mathbf{A^{2+}}$ (Figure 6a). Pour la structure spinelle inverse de formule $\mathbf{B[AB]_2O_4}$, la moitié des cations trivalent $\mathbf{B^{3+}}$ occupent les sites Td et le reste des cations $\mathbf{B^{3+}}$ ainsi que tous les cations divalent $\mathbf{A^{2+}}$ occupent les sites Oh (Figure 6b).

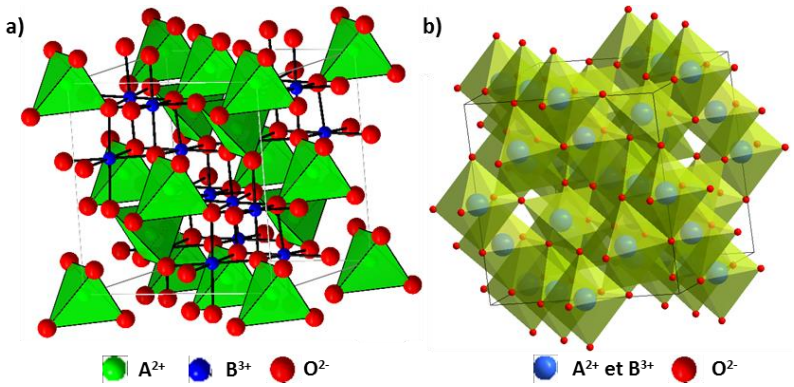


Figure 6 : *Structures spinelles a) directe et b) inverse.*

b) Synthèses d'oxydes et de métaux

Dans ce paragraphe, nous présentons succinctement les différentes méthodes de synthèse permettant d'élaborer des oxydes et alliages métalliques.

Synthèse à haute température

Une méthode très utilisée depuis longtemps par les chimistes est la synthèse par décomposition thermique. Elle consiste à broyer puis à traiter thermiquement à très haute température pendant de longues durées de traitement (souvent plusieurs jours, avec des températures supérieurs à 1000°C) des hydroxydes, des carbonates ou des oxydes sous atmosphère contrôlée. Les ions (cations métalliques ou anions oxygènes) diffusent et se mélangent grâce à l'apport d'énergie thermique. Cette voie de synthèse conduit généralement à la formation des phases les plus stables thermodynamiquement. En effet, les phases métastables ne peuvent être obtenues que par des procédés de trempage où la phase voulue est récupérée à haute température et plongée dans un liquide pour refroidir rapidement le matériau et figer la phase métastable. Cependant, la taille de particules obtenues est en général micrométrique et la mise en forme à l'échelle nanométrique de ces particules est très compliquée.

Voie de chimie douce

Une autre méthode consiste à utiliser la voie dite de « chimie douce ». Les précurseurs sont des sels métalliques ou des alcoxydes formant un mélange homogène en solution. Ils condensent pour former une phase solide. Ces phases solides sont formées par des réactions de polymérisations inorganiques d'hydrolyse et de condensation des précurseurs, c'est le procédé sol-gel [1]. Cependant, la réactivité des précurseurs est souvent très différente, conduisant souvent à une ségrégation de phases. Pour améliorer la réactivité des espèces et pallier au problème de séparation de phases, des méthodes dérivées du procédé sol-gel ont été développées, tels que le procédé Pechini [2], les synthèses en milieu polyol [3]... Ces procédés permettent l'obtention de phases de composition chimique ajustable mais également d'ajuster la phase obtenue en contrôlant le degrés

d'oxydation des métaux. Pour obtenir des alliages métalliques, il est possible d'effectuer des traitement thermiques sous atmosphères contrôlées (réductrice ou inerte) de l'oxyde ainsi formé ou une réduction chimique de sels métalliques en présence d'un agent réducteur. Dans tous les cas, les métaux s'assemblent autour de ponts oxo « -O- » symétriques, rendant l'agencement des différents métaux aléatoire à l'échelle atomique. On a alors accès à des phases métastables impossibles à obtenir par les voies classiques.

Cette voie de chimie douce permet un mélange des différents métaux dans des conditions moins contraignantes que la synthèse par décomposition thermique mais les ponts oxo, acétate, … dans ces systèmes ne permettent pas une différenciation des cations métalliques. L'utilisation de précurseur présentant un pont dissymétrique tel que le pont cyanure « -C≡N- » permet l'alternance de différents métaux de façon très précise. La famille des ABPs est donc très intéressante en tant que précurseurs d'oxydes et d'alliages.

c) Les ABP précurseurs d'oxydes et de métaux

Dans ce travail, nous proposons de synthétiser des particules d'oxydes, de métaux ou d'alliages métalliques par décomposition thermique d'ABP, qui jouent le rôle de précurseurs. Cette méthode devrait permettre d'ajuster précisément la composition chimique de l'oxyde [4-5] et/ou de l'alliage métallique puisqu'il est possible de contrôler très précisément la stœchiométrie de l'ABP. De plus, l'arrangement des métaux dans l'ABP doit permettre l'orientation de phases d'oxydes ou d'alliages, par exemple en partant d'hétérostructures multicouches ou de particules cœur-coquille.

La décomposition thermique du bleu de Prusse (BP) et des dérivés du BP n'a été que peu étudiée jusqu'ici. Les études les plus représentatives pour ce travail sont mentionnées ci-dessous.

Une étude a été menée par Yamada *et al.* afin de synthétiser des particules d'alliages PtCo pouvant servir d'anode dans les piles à combustible. Cette étude décrit la synthèse puis la réduction sous atmosphère réductrice de H_2 du composé de coordination dérivé du BP Pt^{II}-CN-Pt^{IV}/Co^{II}, où le cation Pt^{II} est relié par un pont -C≡N- soit à un cation Pt^{IV}, soit à un cation Co^{II} [6]. Le résultat essentiel est que la réduction entraîne l'élimination des ponts cyanures tout en conservant l'enchaînement moléculaire et le rapport Pt/Co dans l'alliage CoPt.

Les ABPs ont plus souvent été étudiés comme précurseurs d'alliages [7-10], et seulement quelques exemples concernant le traitement thermique d'ABPs dans le but obtenir des oxydes mixtes sont reportés dans la littérature: FeCo [11], ZnFe [12], ZnCu [13] ou TiFe [5]. Une étude récente de Zakaria *et al.* présente la formation d'oxydes poreux à partir d'ABP cœur-coquille possédant un cœur FeFe, CoCo et CoFe avec une coquille de NiCr [14]. Ces oxydes mixtes sont très intéressants dans de nombreux domaines d'applications tels que la catalyse [15-17] ou les dispositifs d'enregistrements magnétiques [18-20].

2. Analogues du bleu de Prusse

Nous introduisons ici les ABPs que la structure composée de métaux de transition bien organisés rend particulièrement intéressants comme précurseurs d'oxydes et d'alliages.

a) Le bleu de Prusse et ses analogues

Le bleu de Prusse (BP) a été découvert en 1704 par Diesbach. Ce teinturier berlinois élaborait des pigments ferreux à partir de sang de bœuf chauffé en milieu basique [21]. Il prépara ainsi par hasard un pigment bleu qui allait devenir le premier pigment bleu artificiel. Initialement connu sous le nom de « bleu de fer », ce pigment porta différents noms jusqu'au XIXème siècle où son utilisation comme colorant principal des uniformes de l'armée prussienne lui conféra son nom définitif.

Le BP est considéré comme l'un des plus anciens composés de coordination. Il est synthétisé par précipitation en solution aqueuse d'hexacyanoferrate(II) de potassium et de sels ferriques tels que le nitrate de fer(III). Il a pour formule chimique $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \bullet 15\ H_2O$. Le BP est le composé modèle de toute une famille de composés de coordination : les analogues du bleu de Prusse (ABP) dans lesquels les ions Fe^{II} et Fe^{III} sont remplacés par d'autres cations métalliques appartenant le plus souvent à la première série des métaux de transition (ex : Mn, Co, Ni…) [22-27].

b) Synthèse et structure des ABPs

Synthèse

Les ABPs sont généralement obtenus sous forme de poudre et synthétisés par réaction en solution aqueuse entre une base de Lewis hexacyanométallate $[M'(CN)_6]^{q-}$ et un acide de Lewis M^{p+} (Figure 7). Ces précurseurs sont très réactifs l'un vis-à-vis de l'autre, rendant la réaction de formation de l'ABP très rapide.

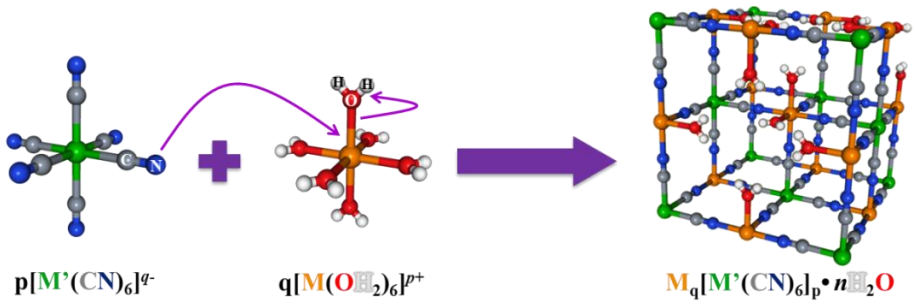


Figure 7 : *Equation chimique et schéma des espèces impliquées dans la formation d'un ABP, ainsi que la représentation d'une maille élémentaire d'ABP.*

Structure

Une première étude structurale du BP, par diffraction des rayons X sur poudre a été entreprise par Keggin et Miles en 1936 [22]. Le modèle structural établi par ces derniers a ensuite été réajusté par Lüdi et Güdel [23]. Ils montrent que les ABPs cristallisent dans le groupe d'espace

F*m3m*, système cubique avec un mode de réseau à faces centrées. Les cations métalliques **M** (Fe^{III} dans le cas du BP) occupent les positions ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$) et les cations métalliques **M'** (Fe^{II} dans le cas du BP) occupent les positions (0, 0, 0). Les ligands cyanures -C≡N- jouent le rôle de pont entre les métaux **M** et **M'** formant ainsi des enchaînements tridimensionnels -**M'**-CN-**M**-NC-**M'**- (Figure 8).

Pour les ABPs ayant un rapport $^q/_p$ > 1, la neutralité du composé est assurée par la présence de lacunes en entité $[M'(CN)_6]^{q-}$, les ions M^{p+} au voisinage des sites vacants complétant leur sphère de coordination par des molécules d'eau. C'est le cas du BP qui présente un rapport $^q/_p$ égal à $^4/_3$. Le nombre de lacunes dépend donc du rapport $^q/_p$. Pour une grande majorité d'ABPs composés de métaux de la première série de transition, les métaux **M** et **M'** sont respectivement au degré d'oxydation II et III et le rapport $^q/_p$ est égal à $^3/_2$ (Figure 8*a*).

Si la synthèse de l'ABP est faite en présence de cations alcalins A^+ dans le milieu réactionnel, ceux-ci peuvent s'insérer dans les sites interstitiels de la structure en positions ($^1/_4$, $^1/_4$, $^1/_4$) et ($^3/_4$, $^3/_4$, $^3/_4$). La charge du cation est compensée par l'insertion d'entités $[M'(CN)_6]^{q-}$ supplémentaires dans la structure (dans un rapport *q* pour 1), comblant partiellement jusqu'à totalement les lacunes de la maille. La formule générale de ce type d'ABPs pour lesquels **M** et **M'** sont respectivement au degré d'oxydation II et III est $A_x M^{II}{}_4[M'^{III}(CN)_6]_{(8+x)/3} \bullet nH_2O$ (Figure 8*b* et *c*).

Enfin, pour quelques rares ABPs dont le rapport $^q/_p$ = 1, tous les sites cristallographiques ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$) sont occupés et ils ne présentent donc pas de lacunes en entités $[M'^{III}(CN)_6]^{q-}$. C'est le cas du vert de Berlin de formule chimique $Fe^{III}{}_4[Fe^{III}(CN)_6]_4 \bullet n\ H_2O$ (Figure 8*d*) [28].

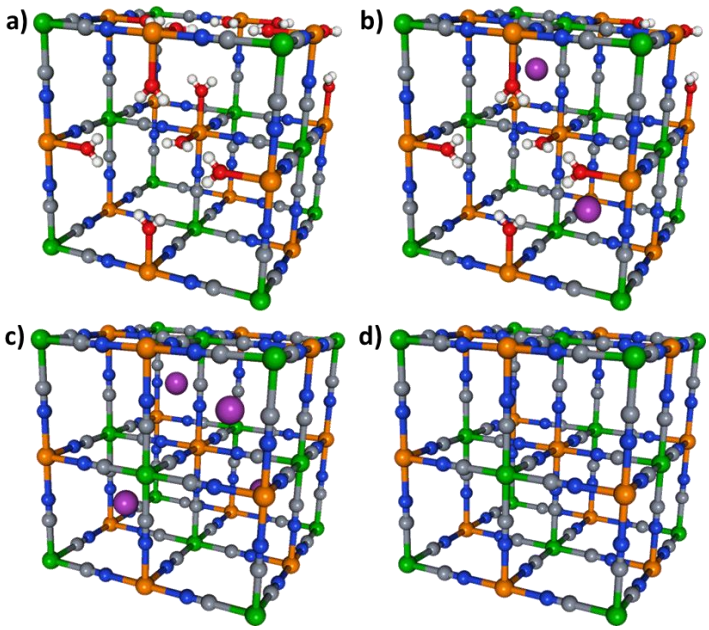


Figure 8 : *Représentation de la maille élémentaire d'un analogue du bleu de Prusse a) sans insertion de cation alcalin et lacunaire, b) avec insertion de cations alcalins et lacunaire, c) avec insertion de cations alcalins et sans lacune et d) sans insertion de cation alcalin et sans lacune (***M** *= métal de transition,* **M'** *= métal de transition,* **C** *= carbone,* **N** *= azote,* **O** *= oxygène,* **H** *= hydrogène et* A^+ *= cation alcalin).*

Les ABPs présentent une grande richesse de compositions chimiques grâce à la grande variété de cations **M** et **M'** qu'il est possible d'utiliser pour les synthétiser. De plus, il est possible d'ajuster précisément leur stœchiométrie en contrôlant le rapport entre les métaux **M** et **M'**, la nature du cation alcalin A^+ ainsi que la quantité de cations alcalins présents dans le produit final. Ce contrôle précis de la structure de l'ABP a permis d'ajuster les propriétés physiques, chimiques et électroniques de ces composés. Il a été par exemple possible d'obtenir, en faisant varier la nature chimique des cations **M** et **M'**, différents comportements magnétiques: diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique [29] ou encore ferrimagnétique [30-31].

Les ABPs possèdent d'autres propriétés électroniques très intéressantes [32] telles que des effets photomagnétiques [26, 32] et magnéto-optiques [24, 33]. Les effets photomagnétiques présentés par les ABPs ont été découverts en 1996 par O. Sato *et al.* dans un ABP CoFe [24]. Cette propriété des ABPs est importante car les ABPs présentent une bistabilité réversible, faisant d'eux de bons candidats pour le stockage d'information à l'échelle nanométrique [34].

Cette versatilité chimique et la structure particulièrement bien définie des ABPs devraient permettre de former par traitement thermique un grand nombre d'oxydes et d'alliages de stœchiométrie et structure contrôlées. L'ajustement de la structure et de la stœchiométrie des oxydes ou alliages permettrait d'ajuster les propriétés magnétiques des composés. L'utilisation d'ABPs comme précurseurs d'oxydes et d'alliages pourrait permettre d'obtenir des phases variées et bien contrôlées avec des propriétés magnétiques ajustées. Enfin, l'enchaînement des métaux dans la maille d'ABP se faisant par des ponts cyanures, la transformation des ABPs en oxydes et alliages devrait se faire à des températures relativement basses par rapport à celles utilisées généralement en chimie du solide.

III. Mise en forme à l'échelle nanométrique

Nous avons choisi d'utiliser les oxydes et les métaux pour leur propriété d'aimant à température ambiante. Pour les insérer dans de réels dispositifs, il faut les mettre en forme à l'échelle nanométrique. Pour cela, il existe deux approches (Figure 9) :

- l'approche « top down », consistant à sculpter ou diviser un matériau massif, et
- l'approche « bottom-up », consistant à élaborer le matériau à partir de briques moléculaires.

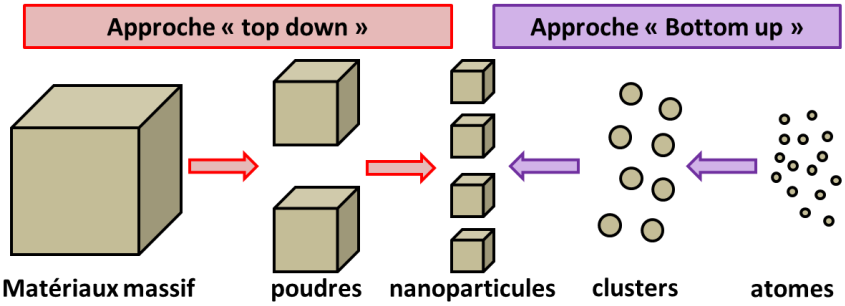


Figure 9 : *Schéma des approches « top down » et « bottom-up » pour la formation de nanoparticules.*

La méthode la plus utilisée actuellement pour fabriquer des nanodispositifs est l'approche top-down qui nécessite l'utilisation d'équipements coûteux et des étapes de synthèse lourdes telles que la lithographie. L'approche bottom-up se base sur l'utilisation de briques élémentaires permettant la synthèse d'une très grande diversité de composés. Cette approche nécessite un équipement moins compliqué et met en jeu des réactions chimiques utilisant des précurseurs relativement peu coûteux. C'est pourquoi nous proposons de contrôler la taille, la forme et l'organisation de nano-objets fonctionnels en combinant, par des approches purement bottom-up, des matrices solides nanotexturées formées par voie sol-gel et des composés de coordinations qui présentent l'avantage de contrôler l'assemblage des métaux entre eux (mais dont la mise en forme est a priori compliquée). Le procédé sol-gel a été choisi pour sa grande versatilité de mises en forme, qui offre la possibilité d'obtenir des films, des monolithes, des poudres, des fibres, des aérogels... En combinant le procédé sol-gel et des agents structurants, il est possible de texturer à l'échelle nanométrique les oxydes obtenus. Ces oxydes nanostructurés vont être utilisés comme nanoréacteurs et moules rigides pour la formation de nanoparticules magnétiques.

Nous allons présenter, dans cette partie, une introduction aux oxydes nanostructurés élaborés par le procédé sol-gel puis les matrices qui serviront à confiner les particules d'ABP seront plus précisément présentées. Dans ce travail, deux types de matrices vont être utilisées, le premier type de matrices solides étant les films minces d'oxyde de titane (TiO_2) nanoperforés qui vont permettre l'organisation de plots d'ABPs sur une surface conduisant, après un traitement thermique de ces nanocomposites, à l'organisation de particules d'oxydes et d'alliages magnétiques sur une surface. Cette approche d'organisation de particules magnétiques à partir de films nanoperforés a pour objectif de démontrer la faisabilité de l'élaboration de pistes magnétiques enregistrables à haute densité de stockage par une approche purement bottom-up. Le second type de matrices solides utilisé sont les monolithes de silice mésoporeux qui permettent l'étude d'une quantité de nanoparticules d'ABPs plus importantes que dans le cas des films nanoperforés. Cette quantité de nanoparticules d'ABP plus importante rend plus facilite les caractérisations des systèmes et donc l'étude de la transformation en milieu confiné des particules d'ABPs en oxyde et en alliage

métallique. De plus, l'utilisation de monolithes mésoporeux conduit à l'élaboration de nanocomposites présentant de nouvelles propriétés rendant leur étude également intéressante.

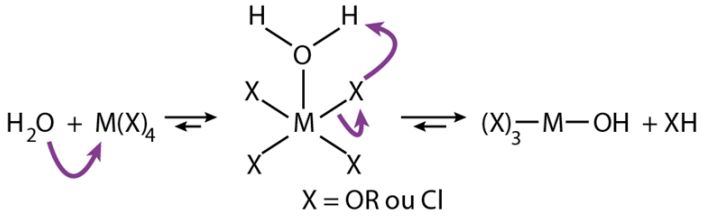
1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse d'oxydes par voie de chimie douce à partir de précurseurs moléculaires via des réactions de polymérisation inorganique à température et pression ambiante. L'une des premières descriptions de formation d'un gel a été présentée en 1845 par J. J. Edelman à l'Académie des Sciences [35] ; dans cette étude, le gel a été obtenu à partir du précurseur inorganique $SiCl_4$.

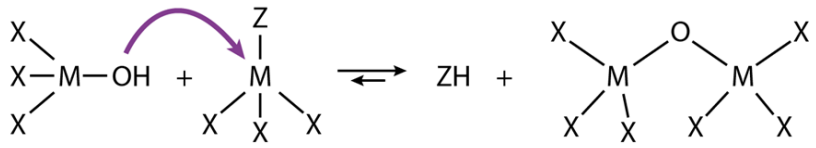
a) Elaboration d'oxydes en solvant organique

Un oxyde $MO_{z/2}$ peut être obtenu par cette voie de synthèse via des réactions de polymérisations inorganiques d'hydrolyse et de condensation en solvant organique à partir d'alcoxydes ou de chlorure en présence d'eau. L'eau est le réactif de la réaction d'hydrolyse, qui conduit à la formation de groupements M-OH entraînant le départ d'alcool ROH pour X = OR ou d'acide chlorhydrique pour X = Cl (Figure 10-1). Ces groupements M-OH sont ensuite mis en jeu dans des réactions de condensation pour former des liaisons M-O-M avec élimination d'eau, d'acide chlorhydrique ou d'alcool (Figure 10-2). Lorsque M = Si, ces réactions sont généralement catalysées par l'ajout d'un acide ou d'une base.

1) Hydrolyse : $M(X)_4 + H_2O \rightarrow (X)_3M\text{-}OH + XH$ avec X = OR ou Cl



2) Condensation : $(X)_3M\text{-}OH + OH\text{-}M(X)_3 \rightarrow (X)_3M\text{-}O\text{-}M(X)_3 + H_2O$ avec X = OR ou Cl



X = OR ou Cl Z = OH, Cl ou OR

Bilan : $\mathbf{M(X)_4 + 2H_2O \rightarrow MO_2 + 4XH}$ pour M^{IV}.

Figure 10 : *Equations des réactions 1) d'hydrolyse et 2) de condensation.*

Depuis les précurseurs en solution jusqu'à l'oxyde, le système connaît plusieurs états. Lors de la première phase, il se forme des agrégats. Lorsque ces agrégats sont petits, ils restent en

suspension sans précipiter et la phase liquide domine par rapport à la phase solide, c'est l'état que l'on nomme le « sol ». Une fois que le réseau occupe tout le volume, la viscosité du système devient infinie pour former le « gel », qui est constitué d'un réseau tridimensionnel solide $MO_x(OH)_yX_z$ (avec X = OR ou Cl) emprisonnant le solvant. Une fois le gel formé, les réactions de condensation se poursuivent jusqu'à consommation de tous les groupements hydroxo. Lors de cette étape appelée le « vieillissement », le polymère inorganique se densifie et durcit.

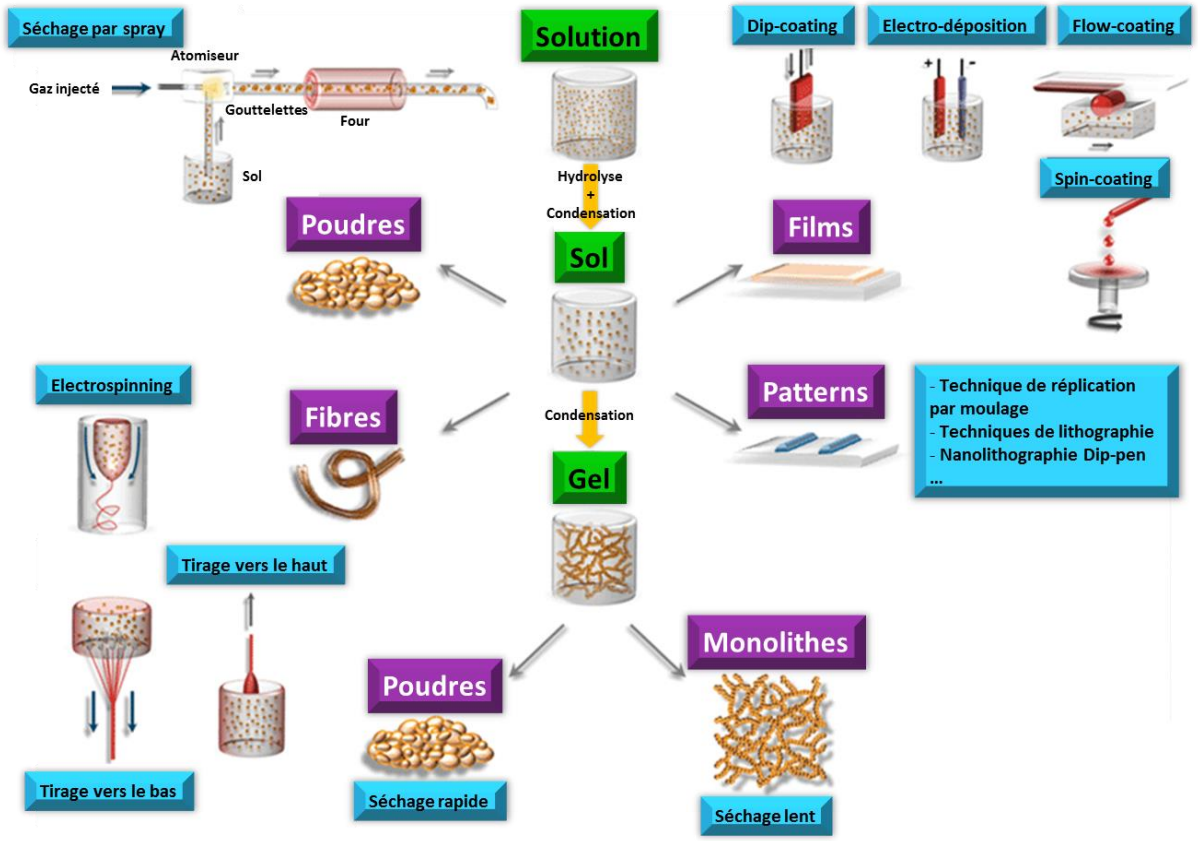


Figure 11 : *Etapes mises en jeu dans le procédé sol-gel et exemples de mise en forme. D'après la référence [36].*

La transition sol-gel rend possible des mises en forme variées (Figure 11). Ainsi, à partir du sol, il est possible d'obtenir des poudres, des fibres ou des films. Un séchage rapide du sol conduit à la formation de poudre. Par extrusion, des fibres peuvent être obtenues. Un dépôt du sol par « dip-coating » ou par « spin-coating » sur un substrat permet d'obtenir des films d'épaisseurs contrôlées.

En partant du gel moulé dans son support, il est possible d'obtenir des poudres, des monolithes ou des aérogels. Le séchage représente l'étape critique. Dans le cas des gels, une évaporation rapide entraine l'apparition d'une nouvelle interface air/solide accompagnée de très fortes tensions internes provoquant l'apparition de craquelures conduisant à la formation de poudres. Un séchage lent permet l'obtention d'un bloc rigide appelé « monolithe ». Enfin, un séchage « super critique » conduit à la formation d'un matériau extrêmement poreux appelé « aérogel ».

Au cours de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à deux types de mise en forme que nous décrivons plus en détail maintenant : les films minces et les monolithes.

Formation d'un film mince

Deux méthodes principales sont utilisées pour former des films minces par voie sol-gel. L'épaisseur des films est contrôlée par plusieurs paramètres physico-chimiques : la vitesse d'étalement, la viscosité de la solution et la vitesse d'évaporation du solvant.

- La première méthode est le dépôt par « enduction centrifuge » ou « spin-coating ». Le substrat est maintenu sur un plateau tournant à l'aide d'une aspiration sous vide. Le sol est déposé sur le substrat. Le plateau entraîne alors le substrat dans des rotations à vitesse contrôlée menant à l'étalement uniforme du sol sous l'effet de la force centrifuge (Figure 12).

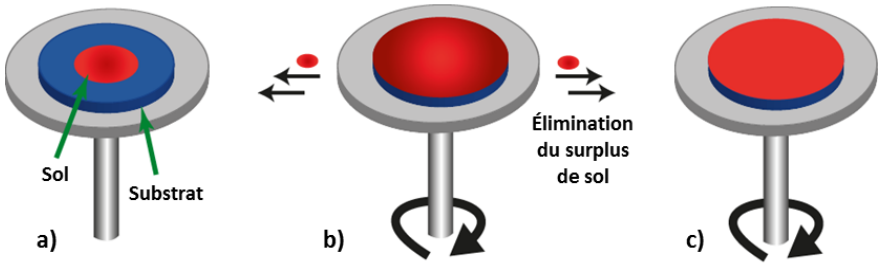


Figure 12 : *Schéma d'un dépôt par spin-coating.* ***a)*** *Mise en place du sol sur le substrat,* ***b)*** *étalement du sol et* ***c)*** *formation d'un film mince homogène en épaisseur.*

- La seconde méthode est le dépôt par « trempage » ou « dip-coating ». Le substrat est plongé directement dans le sol puis retiré avec un contrôle de la vitesse de remontée permettant l'étalement du film (Figure 13).

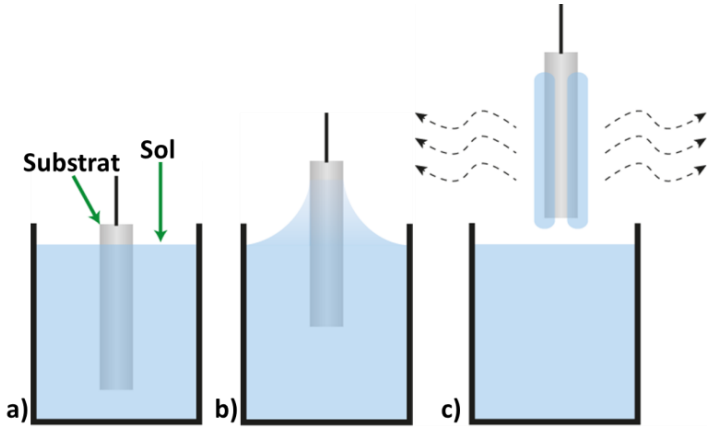


Figure 13 : *Schéma d'un dépôt par dip-coating. a) Immersion du substrat dans la solution, b) formation du film et c) évaporation du solvant.*

Formation d'un monolithe

Un monolithe est un bloc obtenu par séchage lent du polymère inorganique. Ce séchage lent laisse le temps au polymère inorganique de se contracter sans craquelure en conservant la forme du

moule (Figure 14). La forme et la taille du monolithe dépendent du moule utilisé, ce qui est particulièrement intéressant car cela permet d'adapter la forme du monolithe à l'application de dispositifs.

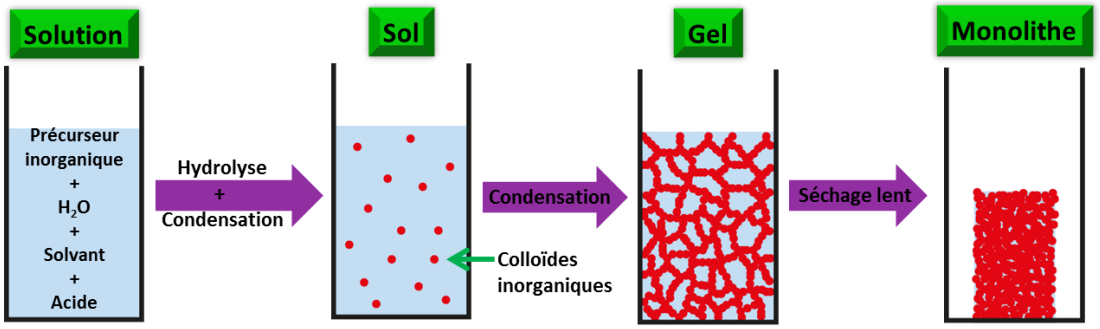


Figure 14 : *Schéma de la synthèse d'un monolithe.*

La nanostructuration des oxydes permet d'ajouter une autre dimension de mise en forme et rendre encore plus attractif l'utilisation de tels composés.

b) Nanostructuration des oxydes synthétisés par voie sol-gel

La transition sol-gel permet l'insertion homogène de molécules organiques dans le sol, y compris des molécules amphiphiles qui ont la propriété de s'auto-organiser et de conduire à la formation d'oxydes nanostructurés. Ainsi, l'ajout de molécules amphiphiles dans le sol permet de combiner une nanostructuration induite par la micellisation des molécules amphiphiles avec une mise en forme macrométrique des oxydes inhérente au procédé sol-gel.

En effet, les molécules amphiphiles, composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, possèdent la capacité de s'auto-organiser à partir d'une certaine concentration appelée « concentration micellaire critique » (CMC). Les molécules amphiphiles s'agrègent pour former spontanément des micelles. Une ségrégation de phases s'opère entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe du tensioactif, induisant une structuration de la phase liquide.

L'ajout dans le sol de molécules ou copolymères amphiphiles permet d'obtenir un mélange homogène des molécules organiques dans la solution de précurseurs inorganiques. Les molécules amphiphiles s'auto-organisent au cours de la polymérisation inorganique, permettant ainsi de structurer le gel à l'échelle nanométrique. Ces espèces amphiphiles permettant de nanostructurer les oxydes sont appelées « agents structurants ». Les premières études de structuration d'oxydes ont été réalisées à partir d'agents structurants moléculaires composés d'une tête polaire hydrophile et d'une queue apolaire hydrophobe, puis les copolymères à blocs composés de chaînes présentant des contrastes hydrophiles/hydrophobes différents se sont révélés particulièrement intéressants dans le domaine au vu de leur très grande richesse de compositions.

L'auto-organisation de l'agent structurant en phases lyotropes [37-38] de type « cristal liquide » permet d'obtenir un matériau hybride organique-inorganique avec une distribution très

étroite en taille de canaux organiques autour desquels condense la phase inorganique. L'oxyde mésoporeux est obtenu par élimination de la partie organique par des méthodes chimiques ou physiques. La méthode d'élimination de la phase organique la plus utilisée est le traitement thermique, qui conduit à la décomposition de l'agent structurant libérant la porosité et à la poursuite de la condensation du polymère inorganique (Figure 15).

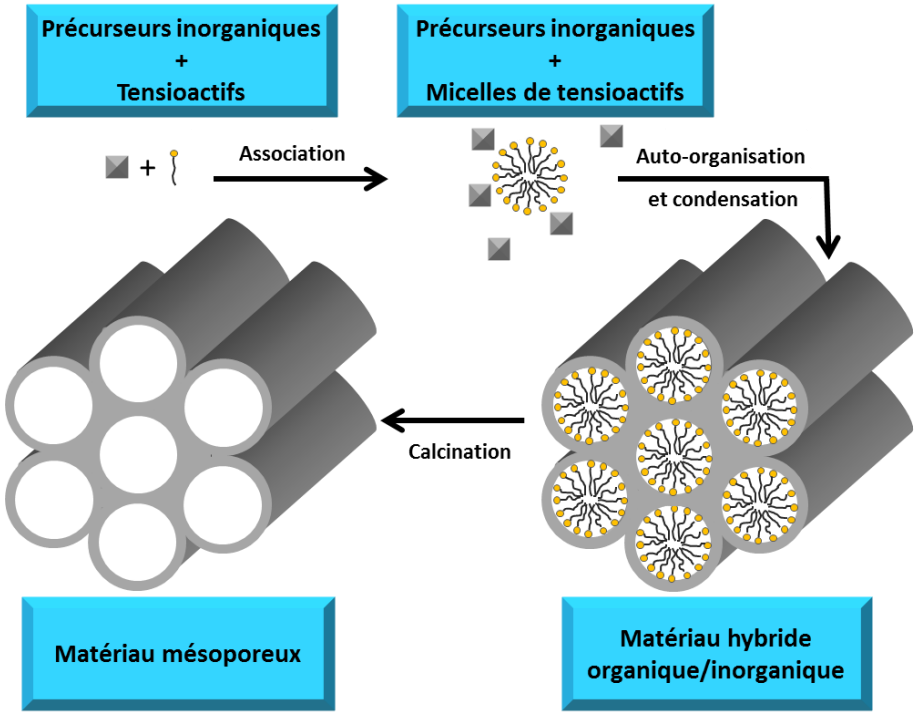


Figure 15 : *Principe de la formation d'un matériau mésoporeux.*

L'élaboration d'oxydes mésostructurés par voie sol-gel a été grandement développée dans le cas de la silice. Nous présentons maintenant à titre d'exemple les deux grandes voies le plus souvent utilisées pour synthétiser des silices mésoporeuses :

- La première mise en évidence de la possibilité de nanostrucuration a été présentée par des chercheurs du groupe Mobil Oil (États-Unis) en 1992. L'oxyde de silice mésoporeux est synthétisé en utilisant comme précurseur inorganique le silicate de sodium en milieu basique et comme agent structurant le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB ou $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br]$) [39-40]. La silice mésoporeuse ainsi obtenue possède des pores d'un diamètre de l'ordre de 2 nm (ex : la famille M41S).
- La seconde a été développée en 1994 par l'équipe du Pr. Stucky à Santa Barbara (États-Unis). La synthèse met en œuvre cette fois comme agent structurant un copolymère triblocs non ionique de la famille des Pluronic® en solution dans un solvant organique à partir d'alcoxydes de silicium en condition acide [41-42]. Des nanostructurations analogues à celles obtenues par la première méthode sont obtenues mais le diamètre des pores est plus élevé, allant de 3 à 10 nm (ex : la famille SBA-n).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons particulièrement à deux types de mise en forme d'oxydes nanostructurés, que nous détaillerons par la suite : les monolithes de silice mésoporeux et les films minces d'oxyde de titane nanoperforés. Les films minces d'oxyde de titane nanoperforés ont été choisis dans le but d'organiser des particules sur une surface pour l'élaboration de modèles de pistes magnétiques enregistrables. Toutefois, les quantités de matière de particules magnétiques confinées dans les films nanoperforés sont très faibles. C'est pourquoi les monolithes de silice mésoporeux vont permettre l'étude de la transformation en milieu confiné des particules d'ABP en oxydes et alliages métalliques sur des quantités de matière plus importantes mais également d'étudier les effets de la mise en forme sur les propriétés des particules. Nous allons commencer par présenter l'élaboration de films minces nanoperforés puis l'élaboration de monolithes de silice mésoporeuse.

2. Elaboration de films minces d'oxydes nanostructurés

L'organisation contrôlée de nanoparticules sur une surface est une problématique cruciale pour la conception de nouveaux dispositifs et plus particulièrement ici l'élaboration de pistes magnétiques. En combinant les méthodes de dépôt de films minces d'oxyde, permis par le procédé sol-gel, et la nanostructuration induite par l'incorporation de copolymères à blocs dans le sol, il est possible de former des films minces d'oxydes présentant une nanoporosité organisée [43]. Les films minces d'oxydes présentant une nanoperforation perpendiculaire à la surface et bien ordonnée sont particulièrement intéressants pour organiser des particules sur une surface.

De nombres études sont actuellement menées afin de former des films minces mésoporeux et notamment ceux présentant des nanoperforations perpendiculaires au substrat. Les applications possibles pour ce type de film sont très variées [44-46]. Les films d'oxydes nanoperforés sont obtenus par une technique de dépôt appelée « EISA » (Evaporation-Induced Self-Assembly) [47-49]. Elle consiste à former un film mince hybride organique-inorganique par auto-assemblage de copolymères à blocs, présentant un fort contraste hydrophile/hydrophobe, induit par l'évaporation du solvant. Un traitement thermique visant à éliminer la partie organique et à faire condenser le polymère inorganique conduit à la formation du film nanoperforé. Le phénomène d'auto-assemblage induit par l'évaporation du solvant (EISA) est responsable de la mésostructuration du film mince et se produit pendant le dépôt par voie liquide. Il se décompose en quatre étapes [48]: i) formation de micelles de copolymère, ii) évaporation rapide du solvant et condensation, iii) formation et stabilisation de la mésostructuration hybride organique-inorganique et iv) rigidification du réseau inorganique par condensation (Figure 16).

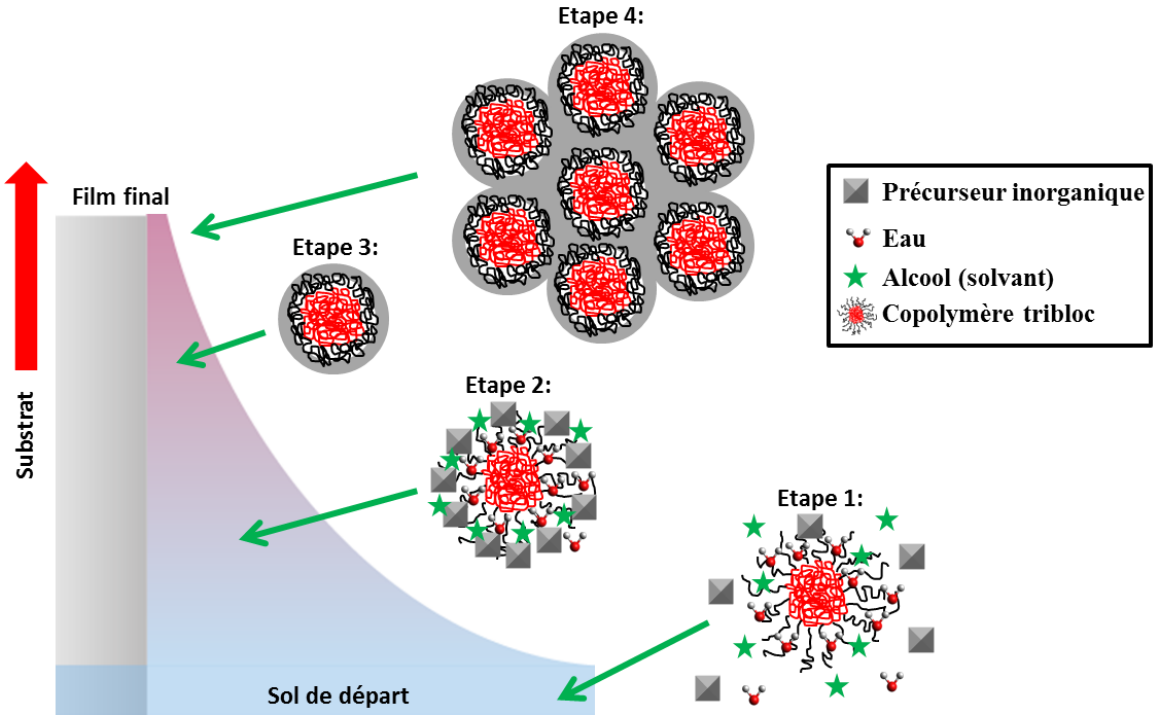


Figure 16 : *Formation d'un film mésostructuré en combinant la technique EISA et un dépôt par dip-coating.* ***Etape 1 :*** *sol de départ avec micelles de copolymère.* ***Etape 2 :*** *processus d'évaporation (EISA).* ***Etape 3 :*** *auto-assemblage et évaporation complète.* ***Etape 4:*** *condensation du réseau inorganique et stabilisation de la mésostructure hybride organique-inorganique. D'après la référence [48].*

Lors de l'**étape 1**, le sol mouille l'intégralité du substrat immergé et lors de la remontée du substrat, un ménisque se forme avec une évaporation rapide des espèces volatiles (alcool, HCl…). Lors de l'**étape 2**, le processus d'auto-assemblage est initié par l'évaporation du solvant (processus EISA). Les micelles s'auto-organisent pour former une structure de type cristal liquide. Au cours de l'**étape 3**, la mésostructuration se fige par évaporation finale du solvant pour obtenir un film hybride organique-inorganique. Enfin, l'**étape 4** consiste en la condensation du réseau inorganique et en la stabilisation de la mésostructure hybride organique-inorganique.

Le traitement thermique de ces films hybrides permet : 1) la décomposition des micelles organiques, ce qui libère les nanoperforations [50-51], et 2) la cristallisation de l'oxyde inorganique constituant le film mince (Figure 17). La libération des nanoperforations laisse ainsi accès au substrat sur lequel a été formé le film mince nanoperforé. Ainsi, en combinant le dépôt par dip-coating et la technique EISA, D. Grosso *et al.* ont montré la possibilité de former des films nanoperforés présentant une monocouche de pores organisés perpendiculairement au substrat [45, 51-53].

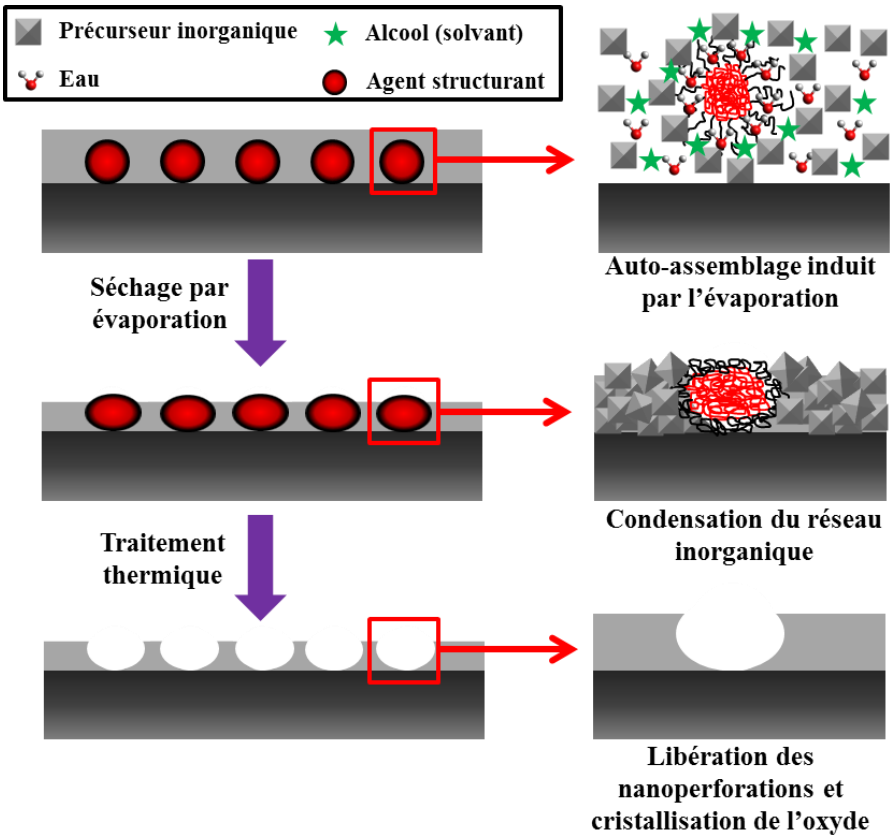


Figure 17 : *Schéma de la formation d'un film d'oxyde nanoperforé. D'après la référence [50].*

Notre objectif est de confiner des particules d'ABPs à l'intérieur des nanoperforations organisées de films d'oxydes non-magnétiques, tels que l'oxyde de titane TiO_2, afin d'obtenir des plots d'ABP organisés sur une surface [34]. Une collaboration avec le Pr. David Grosso et le Dr. Marco Faustini nous a permis d'utiliser des films de TiO_2 nanoperforés élaborés par cette voie de synthèse [50, 52]. Le TiO_2 a été choisi pour plusieurs raisons : il est un système très bien connu car extrêmement étudié et surtout il cristallise lors de la décomposition du copolymère à blocs, conduisant à l'ouverture complète des nanoperforations, ce qui n'est pas le cas de la silice.

3. Elaboration de monolithes de silice mésostructurés

Les oxydes mésoporeux sous forme de poudre ont été beaucoup plus étudiés que les monolithes. Toutefois, les oxydes mésoporeux sous forme de monolithe présentent plusieurs avantages par rapport à la poudre. En effet, le confinement de particules à l'intérieur de la mésoporosité nécessite le remplissage de la porosité par des solutions contenant des cations métalliques et dans le cas des monolithes, une réduction du rapport surface sur volume de la silice mésoporeuse par rapport à la poudre permet de limiter la diffusion des solutions vers l'extérieur de la porosité et donc de limiter la formation de particules à l'extérieur de la mésoporosité. De plus, le monolithe prend la forme du moule dans lequel il est synthétisé, offrant ainsi une diversité de tailles

et de formes possibles, ce qui rend l'intégration dans des dispositifs plus aisée. Enfin, il est possible d'orienter le monolithe lors de caractérisation tels que des mesures sous champ magnétique.

Nous allons présenter ici les principales méthodes d'élaboration de monolithes mésoporeux reportés dans la littérature :

En 2000, l'équipe du Pr. Chmelka de l'Université de Californie à Santa Barbara (États-Unis) reporte l'élaboration d'un monolithe de silice mésoporeux présentant sur des zones étendues une organisation hexagonale et cubique dans le même monolithe [54]. Ce monolithe a été obtenu en utilisant comme précurseur inorganique le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et comme agent structurant un copolymère tribloc de la famille des Pluronic®, le F127, dans une solution d'éthanol.

En 2003, l'équipe du Pr. Zhao de l'université de Fudan à Shanghai (Chine) a obtenu des monolithes de silice mésoporeux présentant une organisation hexagonale ou cubique unique dans l'ensemble du monolithe. Pour la synthèse des monolithes, ils utilisent comme précurseur de la silice le TEOS et comme copolymère le P123 en solution dans l'éthanol et en milieu acide (Figure 18a) [55]. Cette équipe a aussi montré qu'il était possible de former des monolithes de silice mésostructurés conservant leur organisation tout en ajoutant directement dans le sol des métaux de transitions, qui vont être complexés par interactions avec les groupes –O– des copolymères [56-57]. Les cations métalliques insérés dans les monolithes sont les ions Co^{2+}, Fe^{3+} et Cu^{2+}, qui donnent respectivement, avant libération de la porosité, des monolithes rose, jaune et vert (Figure 18b).

Toujours en 2003, l'équipe du Dr. El-Safty du National Institute for Materials Science à Tsukuba (Japon), propose la synthèse de monolithes de silice mésoporeux présentant des organisations hexagonales ou cubiques uniques dans l'ensemble du monolithe. Cette fois, les monolithes sont obtenus à partir du copolymère tribloc P123 comme agent structurant et du tétraméthylorthosilicate (TMOS) comme précurseur inorganique. Le TMOS et le P123 sont solubilisés sans ajout de solvant. L'ajout d'une quantité contrôlée d'eau acidifiée dans le mélange TMOS/P123 va permettre d'obtenir rapidement la phase cristal liquide et l'hydrolyse-condensation du TMOS autour de la dite phase auto-assemblée. Le méthanol produit par l'hydrolyse du TMOS est éliminé rapidement par une étape de séchage sous vide. Le monolithe est alors placé à 40°C pendant 16 h. Le surfactant est ensuite décomposé par calcination à 450°C afin de libérer la porosité [58-60]. La photographie du monolithe obtenu par cette méthode est présentée sur la Figure 18c.

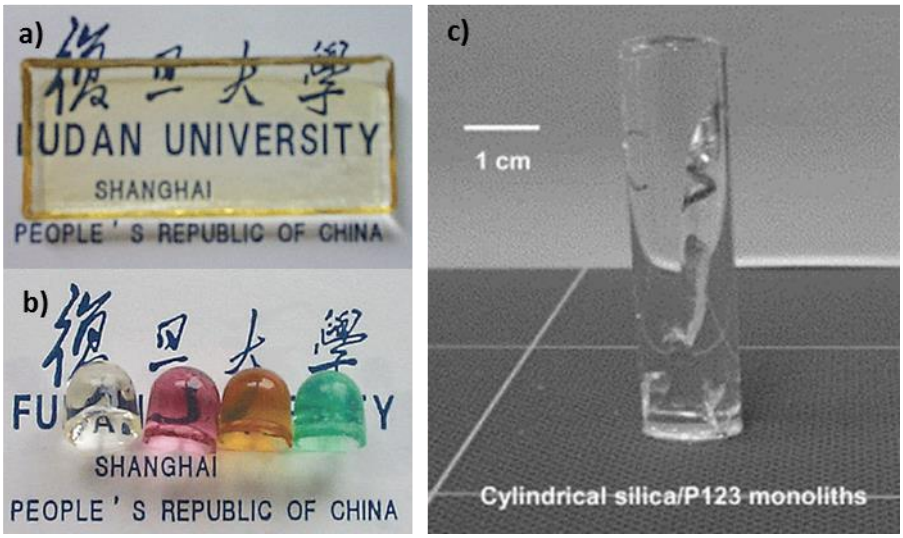
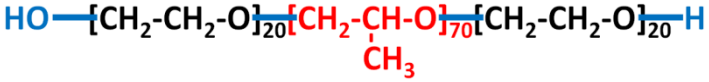


Figure 18 : *Photographies de monolithes mésostructurés de silice obtenus selon les méthodes de a) Zhao pour un monolithe de silice mésostructuré seule, b) Zhao pour des monolithes de silice mésostructuré contenant des métaux de transitions et c) El-Safty. D'après les références [55] et [59].*

Les monolithes synthétisés au laboratoire sont obtenus en s'inspirant de la méthode mise au point par El-Safty *et al.* car elle permet de former des monolithes en mélangeant directement l'agent structurant, les précurseurs inorganiques et l'eau sans ajout de solvant. De plus, les réactions de polymérisation inorganique du TMOS ainsi que l'évaporation de l'alcool généré lors de l'hydrolyse sont plus rapides que celle du TEOS.

Les monolithes synthétisés au laboratoire sont donc obtenus en utilisant le P123 comme agent structurant et le TMOS comme précurseur inorganique. L'hydrolyse est déclenchée par l'ajout d'eau acidifiée dans le mélange TMOS et P123. Après une semaine de maturation, des monolithes de silice mésostructurés présentant une organisation et une distribution en taille étroite de canaux organiques sont obtenus. L'originalité de cette méthode consiste en une simplification du procédé de séchage qui ne nécessite pas d'enlever le méthanol produit lors de l'hydrolyse du TMOS sous vide. L'évaporation du méthanol et l'étape de condensation s'effectuent durant la semaine de maturation, où les monolithes sont laissés dans leur pilulier ouvert et placés sous hotte dans un bain à 23°C. Ensuite, les monolithes sont placés une nuit dans une étuve à 80°C pour densifier le réseau silicique et figer l'organisation. Pour finir, un traitement thermique à 500°C est effectué afin de décomposer les micelles de P123 et ainsi libérer la mésoporosité du monolithe de silice.

Le P123 est un copolymère triblocs de la famille des Pluronic®, ayant pour formule Poly(éthylène glycol)$_{20}$-poly(propylène glycol)$_{70}$-poly(éthylène glycol)$_{20}$, en abrégé $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ avec EO = CH_2CH_2O et PO = $CH_2CH(CH_3)O$. Les groupements EO constituent la composante hydrophile du copolymère alors que les groupements PO constituent la composante hydrophobe. Sa masse molaire est de 5800 g.mol^{-1} et sa formule chimique est la suivante :



Ce copolymère tribloc P123 peut s'organiser en solution pour former différentes phases (cubique, lamellaire, hexagonale ou vermiculaire). La nature de ces phases dépend de la concentration en agent structurant et de la température. Le diagramme de phase du P123 dans l'eau est représenté sur la Figure 19 [60].

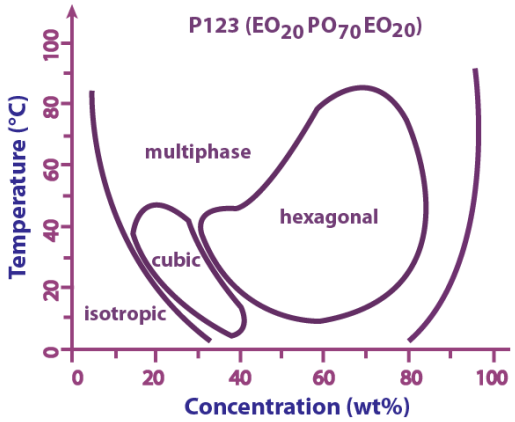


Figure 19 : *Diagramme de phase binaire du copolymère P123 dans l'eau. D'après la référence [60].*

L'introduction de cations métalliques directement dans le sol permet de les utiliser comme précurseur pour la synthèse d'ABP à l'intérieur de la porosité. Lors de la synthèse de nos monolithes mésostructurés, du nitrate de cobalt ($Co(NO_3)_2 \bullet 6\ H_2O$) en solution aqueuse acide est ajouté dans le mélange P123/TMOS. Cet ajout permet d'introduire les ions métalliques Co^{2+} dans la future porosité du monolithe grâce aux interactions entre les ions Co^{2+} et les groupements –O– hydrophiles du P123 (Figure 20) [61-62].

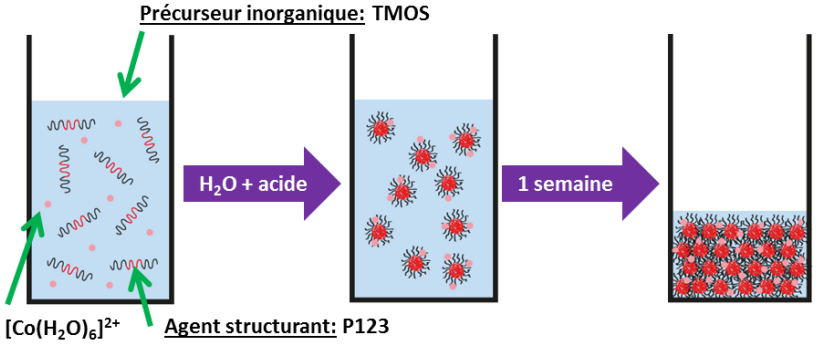


Figure 20 : *Schéma de la synthèse de monolithe de silice mésostructurée avec du Co^{2+}.*

Pour rendre la porosité accessible et pouvoir former les ABPs dans cette porosité, les monolithes de silice mésostructurés sont calcinés à 500°C sous air pour décomposer le P123. Lors de cette calcination, les espèces en symétrie octaédrique (du type $[Co(H_2O)_6]^{2+}$) initialement localisées dans la phase organique vont subir une thermohydrolyse, entraînant un réarrangement de la sphère de coordination de l'ion Co^{2+} qui devient tétraédrique (Td) [63]. Après le traitement thermique, la mésoporosité conserve la structure ordonnée imposée par l'auto-assemblage des micelles.

Des études de l'influence de la quantité de P123 ou de la quantité d'ions Co^{2+} sur la structuration des monolithes de silice ont été réalisées au laboratoire. Elles montrent que

l'augmentation de la quantité de P123 (pour une quantité de TMOS et d'ions Co^{2+} fixe) induit un changement de la structuration de la porosité des monolithes avec un ordre d'apparition des phases de type vermiculaire, hexagonale, cubique puis lamellaire. Le phénomène inverse a pu être montré pour une quantité d'ions Co^{2+} croissante [25, 64]. Le diagramme de phase obtenu en fonction des rapports $n_{Co(NO_3)_2}/n_{TMOS}$ (où n est le nombre de mole) et m_{P123}/m_{TMOS} (où m est la masse) est montré en Figure 21. La quantité de cations Co^{2+} qu'il est ainsi possible d'incorporer tout en conservant un monolithe bien organisé est très élevée, allant jusqu'à des valeurs de $n_{Co(NO_3)_2}$ de 25% de celle de n_{TMOS}.

Après traitement thermique, les cations Co^{2+} sont peu ou pas condensés et répartis de façon homogène sur la paroi des murs de silice. Il est donc possible de se servir de ces espèces Co^{2+} accessibles comme précurseurs afin de réaliser une chimie en milieu confiné dans les pores.

Nous avons choisi pour ce travail d'utiliser des monolithes de silice présentant une organisation 2D-Hexagonale de la porosité. Cette organisation présente des cylindres poreux, de même taille, parallèles entre eux et organisés selon une structure en « nid d'abeille ». L'organisation 2D-Hexagonale est particulièrement intéressante pour deux raisons principales : 1) l'homogénéité du diamètre de ses cylindres et 2) le grand domaine de formation dans le diagramme de phase TMOS/P123/Co^{2+}, permettant d'obtenir facilement des monolithes ne présentant qu'un seul type d'organisation.

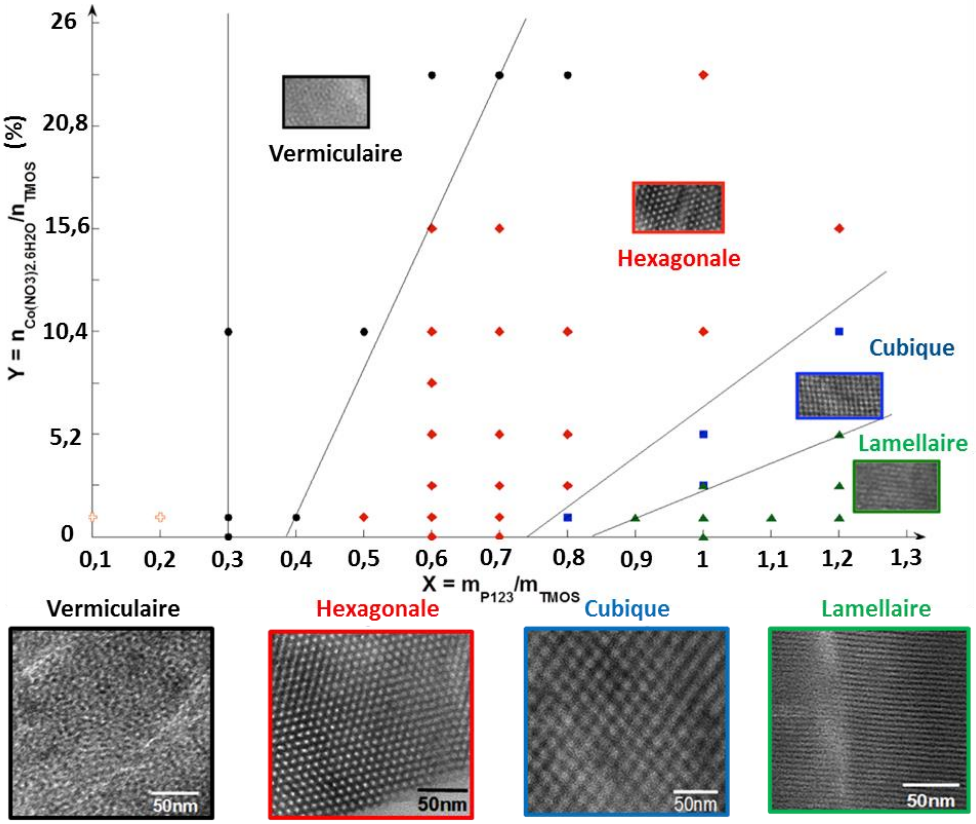


Figure 21 : *Diagramme de phase du copolymère triblocs P123 dans les conditions de synthèse des monolithes. D'après la référence [65].*

IV. ABPs confinés dans les oxydes nanostructurés

L'élaboration de dispositifs pour le stockage de l'information passe par la mise en forme à l'échelle nanométrique de particules bistables. Toutefois, cette mise en forme d'oxyde ou d'alliage n'est pas aisée. L'utilisation des ABPs comme précurseur d'oxyde et d'alliage va permettre de contrôler les phases magnétiques que nous allons obtenir en contrôlant la stœchiométrie des ABPs. La réaction de formation des ABPs est très rapide, ce qui présente l'avantage de former les composés rapidement mais rend très compliqué leur confinement dans des matrices solides avec la possible formation de particules à l'extérieur de la porosité. Un contrôle fin des conditions de synthèse est nécessaire afin d'éliminer la présence de particules externes.

Dans ce travail, nous allons utiliser des matrices solides d'oxydes mésostructurés afin de mettre en forme des nanoparticules d'ABP par précipitation en milieu confiné. La mésostructuration permet, en jouant le rôle de nanoréacteur pour la formation des particules d'ABPs, de façonner les nanoparticules suivant la forme et la taille des pores de la matrice. Après formation des particules d'ABP dans la matrice solide, un traitement thermique sous atmosphère contrôlée est réalisé afin de transformer l'ABP en oxyde ou en alliage. Les parois rigides de la matrice permettent d'éviter le frittage des particules d'oxyde ou d'alliage durant le traitement thermique. De plus, si la mésostructuration est bien organisée, il est possible d'organiser les particules d'ABPs, et donc les particules d'oxydes et d'alliages, rendant possible l'intégration de ces particules dans des dispositifs fonctionnels. Ainsi, organiser des particules d'ABP sur une surface à l'aide de la nanostructuration de films minces nanoperforés pourrait mener à l'organisation de particules magnétiques d'oxydes ou d'alliages sur une surface pouvant servir de modèle de pistes magnétiques enregistrables.

1. ABP confiné dans des films nanoperforés

Afin d'élaborer des pistes magnétiques, un système possible est une surface plane sur laquelle des particules bien organisées sont déposées. Dans ce travail, nous proposons d'utiliser les films minces d'oxydes nanoperforés afin d'organiser de façon périodique des particules d'ABPs sur la surface. Ce travail a été inspiré par ceux effectués sur la croissance de film continu d'ABP que nous allons présenter par la suite. La méthode la plus utilisée dans la littérature afin d'effectuer la croissance de films continus d'ABP est la méthode de dépôt couche-par-couche. Cette méthode permet d'ajuster la composition de l'ABP, ce qui la rend particulièrement intéressante pour l'élaboration de particules d'ABP organisées avec une composition ajustable en métaux **M** et **M'**.

a) Croissance de films continus d'ABP

En 2001, l'équipe du Pr. Frank Marken à Loughborough (Angleterre) et l'équipe du Pr. Bernd Tieke à Cologne (Allemagne) ont introduit simultanément le concept « d'adsorption séquentielle

multiple » (MSA, pour Multiple Sequential Adsorption) de bleu de Prusse (PB) sur une surface. L'idée est d'exposer une surface à une série de solutions contenant alternativement des cations adsorbables puis des anions adsorbables afin de construire graduellement des multicouches bien définies par réaction des espèces adsorbées sur la surface (Figure 22) [66-67].

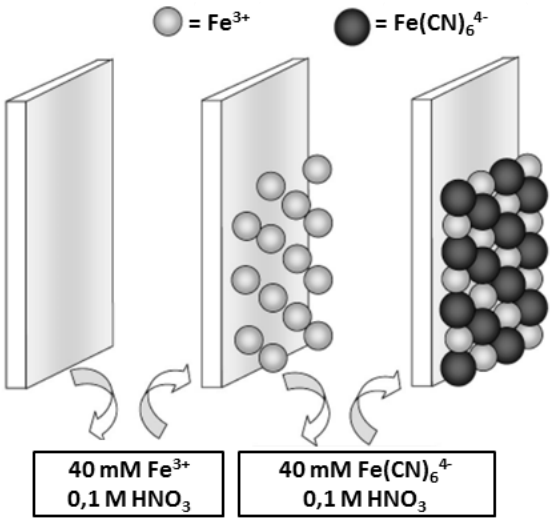


Figure 22 : *Etapes d'assemblage direct de multicouches de bleu de Prusse. D'après la référence [66].*

En 2003, l'équipe du Pr. Bernd Tieke à Cologne (Allemagne) rebaptise le concept MSA par dépôt « couche-par-couche » [68-69].

Toujours en 2003, l'équipe du Pr. Daniel Talham à Gainesville (États-Unis) propose une méthode de croissance couche-par-couche d'un film continu de BP ou d'ABP sur une surface hydrophobe [70]. Cette méthode nécessite deux étapes distinctes. La première étape correspond à la formation d'une couche modèle possédant la même structure que le BP. Cette monocouche modèle est préformée à l'interface air/eau grâce à un complexe amphiphile de pentacyanoferrate(III) sur une sous-phase contenant des ions Ni^{2+}. Un réseau bidimensionnel d'ABP NiFe est alors obtenu. La seconde étape de transfert de la couche modèle d'ABP NiFe sur un support hydrophobe est réalisée par une méthode de dépôt Langmuir-Blodgett. La nouvelle surface est alors une monocouche bien organisée d'ABP NiFe terminée par des ponts cyanures. Enfin, des immersions successives de l'échantillon dans les solutions d'ions Fe^{2+} et $[Fe(CN)_6]^{3-}$ conduisent à la formation couche-par-couche du film mince du BP. Les cations Fe^{2+} sont complexés par les ponts cyanures libres présents à la surface de l'échantillon, puis les complexes $[Fe(CN)_6]^{3-}$ réagissent à leur tour avec les cations Fe^{2+}, formant ainsi le film de BP (Figure 23).

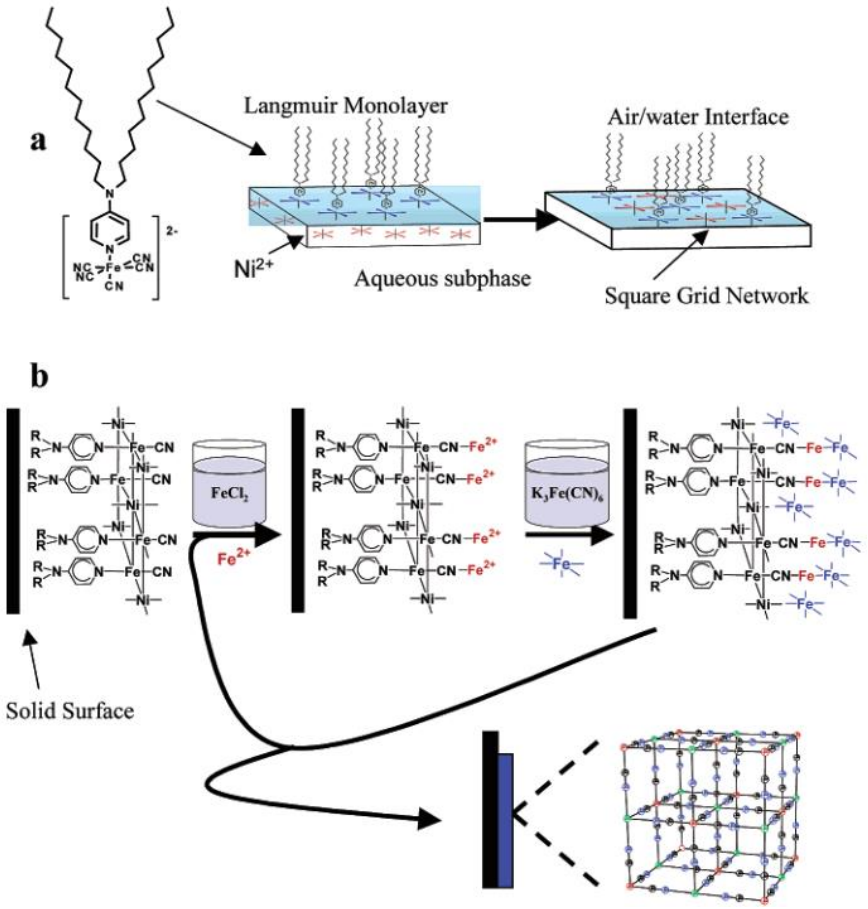


Figure 23 : *Schéma des étapes impliquées dans le dépôt du film de BP. a) La couche modèle d'ABP NiFe est préformée à l'interface air/eau. b) Transfert de la couche modèle sur un support hydrophobe et croissance couche-par-couche d'un film de BP par immersions successives de l'échantillon dans les solutions contenant les espèces Fe^{2+} et $[Fe(CN)_6]^{3-}$. D'après le référence [70].*

Cette même équipe présente ensuite en 2006 deux méthodes d'élaboration de films minces d'ABP CoFe avec insertion de cations Rb^+ dans les sites Td par dépôt couche-par-couche sans fonction d'ancrage de la surface sur un substrat de polyesters Melinex® [71] :

- La première méthode consiste à plonger successivement le substrat dans une solution de Co^{2+} puis dans une solution contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et Rb^+, en rinçant l'excédent de solution entre chaque immersion. Ce cycle est répété plusieurs fois en fonction de l'épaisseur de la couche souhaitée avant de le sécher sous vide.
- La deuxième méthode consiste cette fois à plonger le substrat dans une solution d'ions Co^{2+}, puis de le rincer avant de le sécher sous N_2. L'échantillon séché est alors plongé dans la solution contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et Rb^+, rincé et séché sous N_2. Ce cycle est répété plusieurs fois afin d'obtenir des films d'épaisseur variée.

L'homogénéité et la rugosité de films de même épaisseur obtenus par les deux méthodes sont comparables. Toutefois, le contrôle de la croissance des films par la deuxième méthode est plus fin et il faut donc plus de cycles afin d'obtenir un film de même épaisseur que ceux obtenus par la première méthode.

La même équipe présente en 2011 l'élaboration de films de différents ABPs obtenus en utilisant la première méthode et en l'ajustant en fonction de l'ABP souhaité avec pour le cation métallique M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ou Zn^{2+} et pour l'anion hexacyanométallate $[M'(CN)_6]^{3-}$ = $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ou $[Cr(CN)_6]^{3-}$ [72]. La Figure 24 montre les clichés MET de films ainsi obtenus après 200 cycles.

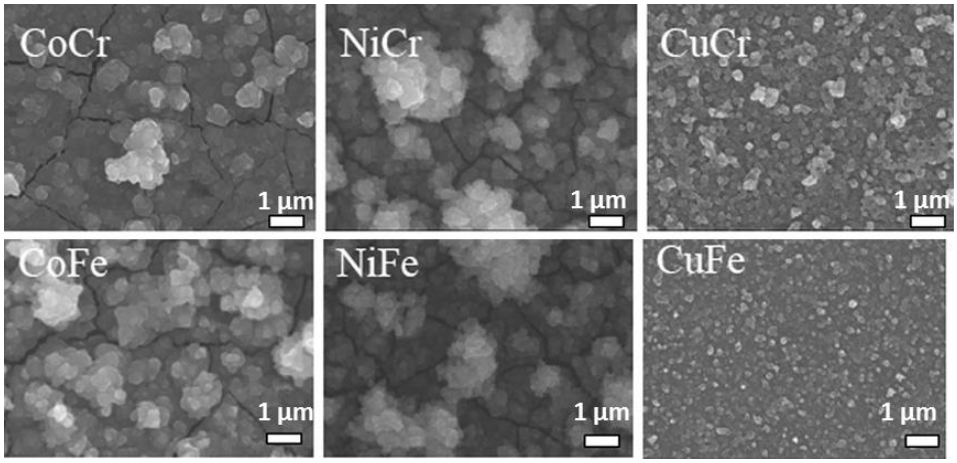


Figure 24 : *Images MET de films continus d'ABPs après 200 cycles en adaptant la première méthode. D'après la référence [72].*

La croissance de films continus d'ABP par un dépôt couche-par-couche permet donc d'obtenir des films de différents types d'ABPs. Toutefois, l'épaisseur et la rugosité du film semblent assez mal contrôlées. La fonctionnalisation de la surface avec une fonction complexante de cations de métaux de transition va permettre de mieux contrôler la croissance couche-par-couche des ABPs et ainsi qoffrir la possibilité de les localiser.

b) Formation de plots de clathrates d'Hoffmann sur une surface

En 2011, l'équipe du Pr. Azzedine Bousseksou à Toulouse (France) présente la formation de films continus et le dépôt contrôlé de nanoplots de clathrates d'Hoffmann Fe(pyrazine)$[Pt(CN)_4]$ (appelé par la suite FePt), par croissance couche-par-couche [73]. Leur méthode consiste à utiliser un substrat de silicium sur lequel une couche d'or est déposée par vaporisation et ensuite de fonctionnaliser la surface d'or à l'aide d'un composé possédant une fonction thiol pouvant se greffer sur l'or et une fonction pyridine pouvant complexer le cation Fe^{2+} servant de premier précurseur pour la formation du clathrate FePt. Puis la croissance des particules est effectuée par des trempages successifs dans les différentes solutions de précurseurs du clathrate et des rinçages intermédiaires. Cette synthèse est réalisée à -78°C afin d'éviter des processus de désorption. Un film mince de clathrate FePt est alors formé. Afin de synthétiser des plots de FePt, une étape de lithographie par faisceau d'électron est préalablement réalisée sur le substrat avant de procéder aux étapes de croissance couche-par-couche (Figure 25).

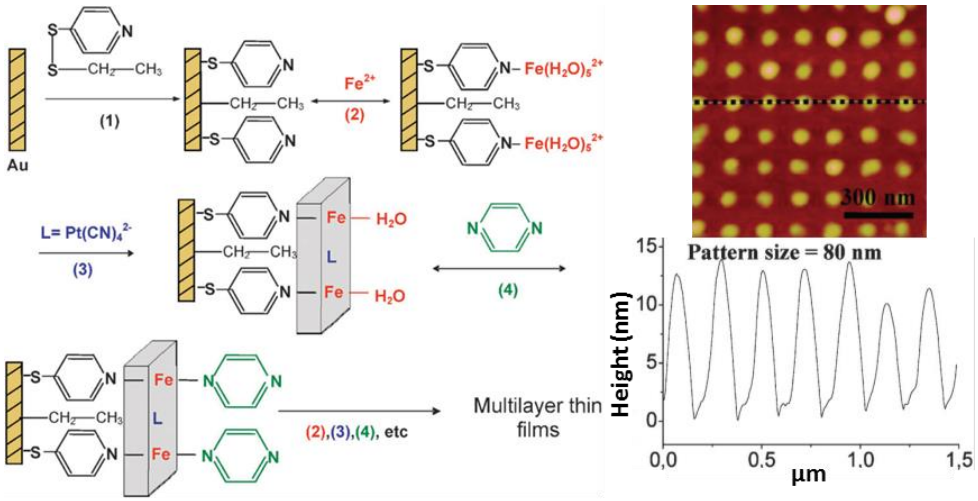


Figure 25 : *Schéma de la méthode de croissance couche-par-couche d'un film de clathrates FePt et image AFM avec son profil de hauteur de plots FePt ainsi obtenus. D'après la référence [73].*

En 2012 et 2013, l'équipe du Pr. Talal Mallah à Orsay (France) présente la formation par croissance couche-par-couche de plots d'ABPs ancrés à la surface d'un substrat de silicium fonctionnalisé par l'acide undécénoïque ($C_{11}H_{20}O_2$) relié à un ligand tridentate [74-76]. Le substrat de silicium est nettoyé de sa couche d'oxyde natif SiO_2 par un traitement à l'acide fluoridrique (HF) et présente une surface avec des terminaisons Si-H formant une monocouche. L'acide undécénoïque est ancré au silicium par thermohydrosilylation des terminaisons Si-H pour former une monocouche terminée par des groupements acides carboxyliques -COOH. Ces groupements –COOH vont permettre de réaliser un couplage peptidique avec le ligand tridentate (N,N-bis[(pyridine-2-yl)methyl]propane-1,3-diamine) bon complexant des cations Ni^{2+}, afin d'effectuer la formation couche-par-couche d'ABP NiFe. Cette couche de Ni^{2+} complexé est appelée « *Ni0* » par les auteurs (Figure 26). Ces études montrent la faisabilité d'une méthode bottom-up de dépôt d'une couche de plots d'ABP sur une surface en contrôlant la croissance par le nombre de cycles de trempage. Toutefois, les plots croissent de façon aléatoire sur la surface.

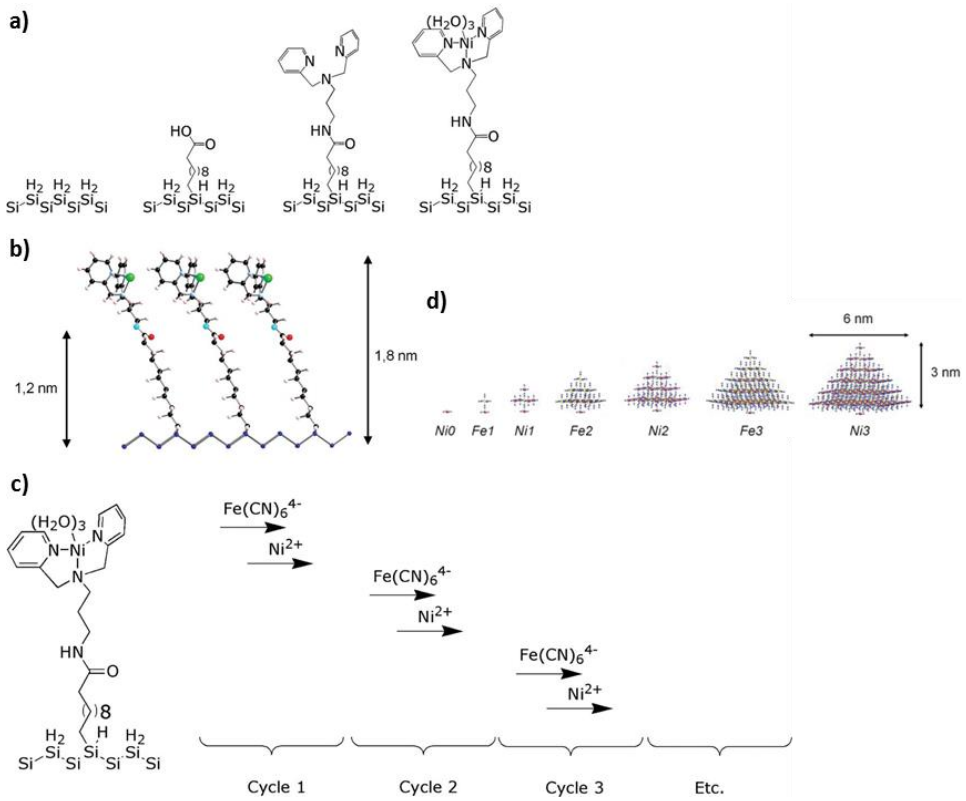


Figure 26 : *a) Fonctionnalisation depuis le substrat de Si-H jusqu'au Ni0, b) modèle géométrique de la monocouche Ni0, c) étapes de croissance couche-par-couche et d) modèle géométrique de la croissance des plots d'ABP. D'après les références [74, 76].*

L'utilisation d'une fonction d'ancrage pouvant complexer un des précurseurs de l'ABP permet de localiser la croissance des particules d'ABP sur une surface mais les particules sont réparties de façon aléatoire sur la surface. Si l'on combine la croissance couche-par-couche d'ABP à partir d'une fonction d'ancrage et l'utilisation d'un substrat permettant une différenciation chimique organisée de sa surface, l'organisation de particules d'ABP sur une surface de façon bien organisée devrait être possible.

c) Croissance d'ABP dans les nanoperforations d'un film mince

En s'inspirant de la croissance de films continus d'ABP présentée précédemment [66, 71], un procédé visant à faire croitre couche-par-couche des plots d'ABP dans les pores d'un film mince d'oxyde nanoperforé a été mis au point en 2010 lors d'une collaboration entre les équipes des Pr. David Grosso et Anne Bleuzen. Un substrat de silicium sur lequel a été vaporisée une couche continue d'or a servi de substrat afin de faire un dépôt d'un film mince de TiO_2 nanoperforé. Le film d'oxyde nanoperforé est obtenu, en utilisant le procédé EISA, par dip-coating du substrat dans un sol contenant comme précurseur inorganique du $TiCl_4$ et comme agent structurant un copolymère à blocs présentant un fort contraste hydrophile/hydrophobe. Le film hybride organique/inorganique ainsi formé est traité thermiquement à 500°C sous air pendant 5 min. Lors de ce traitement thermique, la partie organique se décompose, libérant un accès au substrat, et l'oxyde de titane

cristallise. Ainsi, un film de TiO_2 nanoperforé recouvre la surface de l'échantillon et la couche d'or est accessible au fond des nanoperforations, permettant une fonctionnalisation sélective des deux surfaces.

Afin de faire croître des particules d'ABP à l'intérieur des nanoperforations, la surface de TiO_2 est préalablement fonctionnalisée par l'acide phénylphosphonique afin de la rendre hydrophobe et d'éviter la formation de particules d'ABP sur le film. Puis la couche d'or est fonctionnalisée par immersion du substrat dans une solution d'acide mercaptohéxanoïque, qui sert de fonction d'ancrage, puisqu'il possède une fonction thiol –SH pouvant se greffer sur l'or et un groupement acide carboxylique –COOH complexant pour le premier précurseur de l'ABP (à savoir l'ion Co^{2+}). Enfin, par des trempages successifs du substrat doublement fonctionnalisé dans les différentes solutions des précurseurs de l'ABP et des étapes de rinçage intermédiaire, l'ABP croît couche par couche (Figure 27) [34]. Cette première étude avait montré la faisabilité de la méthode et les films d'ABP RbCoFe ainsi obtenus avaient, en plus, montré des propriétés photomagnétiques.

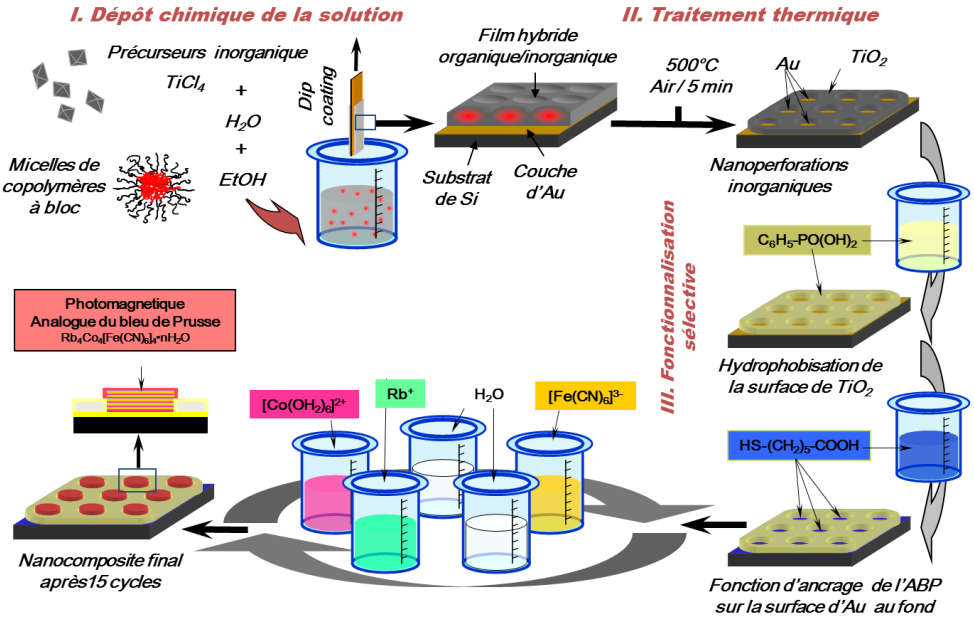


Figure 27 : *Croissance couche-par-couche de l'ABP RbCoFe dans les nanoperforations d'un film mince de TiO_2. D'après la référence [34].*

La méthode de croissance couche-par-couche a donc permis de former des couches continues d'ABP. La fonctionnalisation de la surface par des fonctions complexantes des cations de métal de transition a permis la formation de plots localisés d'ABP. Enfin, en combinant ces études sur la croissance couche-par-couche d'ABP et sur l'ancrage de plots d'ABP avec l'élaboration de films minces d'oxyde nanoperforés, il a été possible d'organiser des particules d'ABP sur une surface.

La très faible quantité de matière présente dans les films rend difficiles les caractérisations de ces systèmes. Afin d'étudier la transformation d'ABP en oxydes et en alliages dans les films nanoperforés, nous avons choisi de commencer par étudier cette transformation en confinant les

ABP dans des monolithes de silice mésoporeux qui permettent de mettre en forme une plus grande quantité de particules. Ainsi, avec une plus grande quantité de matière, l'étude fondamentale des propriétés des particules est possible et facilite l'étude de la transformation de l'ABP en oxyde ou en métal dans un milieu confiné.

2. ABP confiné dans les silices mésostructurées

La silice mésoporeuse a été choisie pour plusieurs raisons. Tout d'abord, c'est le système le mieux connu dans la littérature pour obtenir par voie sol-gel des oxydes non-magnétiques présentant une mésoporosité bien organisée. Ensuite, la silice est inerte chimiquement vis-à-vis des précurseurs de l'ABP. Enfin, elle résiste au traitement thermique nécessaire à la transformation de l'ABP en oxyde ou alliage.

L'utilisation d'une matrice de silice mésoporeuse va non seulement servir de nanoréacteur et de moule rigide pendant la formation des ABPs, mais également permettre d'isoler les particules entre elles afin d'éviter les phénomènes de frittage pouvant avoir lieu au cours de la formation des particules d'oxydes, de métaux ou d'alliages métalliques obtenues par traitement thermique.

Plusieurs études traitent du confinement d'ABPs à l'intérieur de la porosité de la silice mésoporeuse. Nous allons présenter ici les différents travaux reportés sur la mise en forme d'ABP dans les silices mésoporeuses, qui ont toutes été réalisées sur des poudres de silices mésostructurées. Nous résumons ensuite les travaux effectués au sein de notre équipe avant le début de cette thèse sur le confinement d'ABP dans la mésoporosité ordonnée de monolithes de silice ainsi qu'une étude préliminaire sur le confinement d'ABP dans un film mince de silice mésoporeuse.

a) Nanocomposites ABP/Poudre de silice mésoporeuse

Plusieurs méthodes ont été proposées afin de confiner des particules d'ABPs à l'intérieur de matrices de silice mésostructurée, notamment la croissance couche-par-couche dans des porosités fonctionnalisées [10, 77-78] et la réaction directe entre les précurseurs de l'ABP en phase organique du matériau hybride [79-81].

L'équipe du Pr. Joulia Larionova à Montpellier (France) a développé une méthode visant à confiner des ABPs dans des poudres de silice mésoporeuse 2D-hexagonale de type SBA-15 et MCM-41 [10, 78]. Cette méthode nécessite une première étape de synthèse de la silice mésoporeuse. La silice est alors fonctionnalisée par un ligand possédant un groupement pyridine servant de fonction d'ancrage à un cation de la famille des métaux de transition (premier précurseur de l'ABP) dans la mésoporosité. La silice fonctionnalisée est immergée successivement dans les solutions des précurseurs de l'ABP, à savoir une solution méthanolique de cations métalliques et une solution

méthanolique d'hexacyanométallate (Figure 28). La poudre de silice mésoporeuse est rincée au méthanol et séchée sous vide entre chaque immersion dans les solutions de précurseurs de l'ABP. La poudre est plongée dans chaque solution deux fois. Cette méthode permet de faire croître différents types d'ABPs mais la synthèse est laborieuse (imprégnations successives et séchage sous vide).

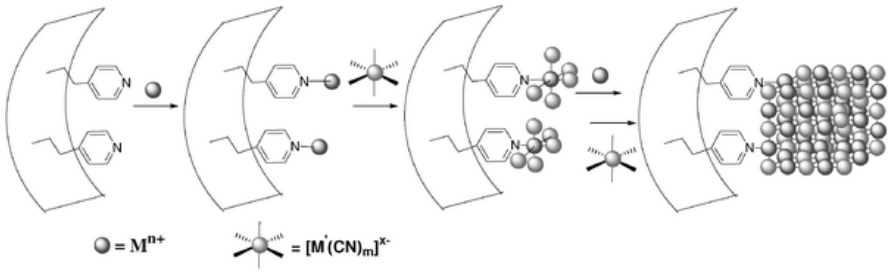


Figure 28 : *Schéma de la croissance d'ABP dans une matrice de silice mésoporeuse en utilisant une fonction d'ancrage. D'après la référence [78].*

Vo *et al.* présentent la synthèse d'ABP CoFe confiné à l'intérieur de la mésostructuration d'une poudre de silice MCM-41. Pour cela, une imprégnation en deux temps est effectuée en commençant par immerger sous agitation la poudre de silice, contenant toujours la phase organique, dans une solution contenant les cations Co^{2+} afin qu'elle s'infiltre dans les canaux hexagonaux de la silice. La poudre de silice remplie de Co^{2+} est alors plongée, après rinçage et séchage, dans une solution contenant les anions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ afin de former l'ABP CoFe. La diffusion des espèces Co^{2+} et $[Fe(CN)_6]^{3-}$ dans les canaux de la phase organique de la matrice MCM-41 se font par des phénomènes d'échanges d'ions [79]. Cette méthode est plus simple que la précédente mais ne permet pas de contrôler précisément la quantité de Co^{2+} et donc d'ABP présent à l'intérieur de la porosité. De plus, la diffusion peut mener à la formation de particules externes.

L'équipe du Pr. Éric Prouzet à Waterloo (Canada) propose trois méthodes permettant de confiner des ABPs dans des poudres de silices mésostructurées de type MSU sans décomposition de la partie organique. La première méthode consiste, comme celle présentée par Vo *et al.*, en une double imprégnation du matériau hybride. La poudre hybride mésostructurée est immergée dans une solution aqueuse contenant les cation Co^{2+} puis, après rinçage et séchage, la poudre hybride contenant les ions Co^{2+} est plongée dans la solution aqueuse d'imprégnation contenant les anions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ avant d'être rincée et séchée. La seconde méthode consiste à ajouter les cations Co^{2+} directement dans le sol contenant les précurseurs de la silice et le surfactant, puis d'effectuer une évaporation partielle du solvant (50 % de la masse initiale) avant d'ajouter progressivement la solution contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et de terminer l'évaporation jusqu'à récupération du solide, qui sera alors séché. La dernière méthode consiste également à incorporer les ions Co^{2+} dans le sol et cette fois, un traitement thermique est effectué afin de décomposer l'agent structurant et libérer la mésoporosité. La silice mésoporeuse riche en cations Co^{2+} est alors imprégnée avec une solution contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ [81-82].

Les techniques proposées par ces équipes utilisent toutes des poudres de silice mésostructurée. Certaines de ces méthodes conduisent à la formation de particules d'ABP tout en conservant la partie organique de la silice mésostructurée. Or, dans la suite de ce travail de thèse, nous allons aller vers la transformation des particules d'ABP en oxydes et en alliages métalliques par traitement thermique. La présence de cette phase organique autour des particules d'ABP va également se décomposer durant le traitement thermique et donc interagir dans les processus de formation des oxydes et des alliages, rendant ainsi très compliqué le contrôle et le suivi de la transformation de l'ABP vers les phases d'oxydes et d'alliages. Il est donc nécessaire d'éliminer la partie organique de la silice mésostructurée avant la formation des particules d'ABP. Toutefois, les méthodes présentées ici utilisant de la silice mésoporeuse, donc sans la partie organique, présente soit l'élaboration d'ABP en plusieurs étapes d'immersion et de séchage sous vide, ce qui est assez contraignant, soit conduisait à la formation d'un nombre important de particules externes. La méthode que nous souhaitons utiliser doit être simple avec le moins d'étapes possible et permettre un très bon contrôle du confinement et de la mise en forme des particules d'ABP.

b) Nanocomposites ABP/Monolithe de silice mésoporeuse

L'équipe du Pr. Anne Bleuzen a développé une méthode originale en deux étapes: i) élaboration d'un monolithe de silice mésoporeuse contenant des ions Co^{2+} et ii) formation des particules d'ABPs par une simple étape d'imprégnation [25, 61, 63, 83]. Cette méthode combine plusieurs avantages, en particulier: i) la précipitation en une seule étape des particules d'ABP et ii) la mise en forme des particules d'ABPs grâce à la porosité bien définie. Cette méthode permet également de mettre en forme les oxydes mésostructurés. Ainsi, nous pouvons former des monolithes mais également des films, ce qui peut permettre par exemple d'orienter les échantillons dans un champ externe lors de l'étude des propriétés magnétiques.

Afin de synthétiser les ABPs dans les pores, les monolithes calcinés contenant des ions Co^{2+} sous forme Td (présentés précédemment) sont imprégnés suivant la méthode du double solvant [84-86] : les monolithes aux Co^{2+} (Td) sont immergés dans une solution d'hexane (environs 3 mL) et imprégnés avec une solution acide d'hexacyanométallate d'un volume correspondant à 80% du volume poreux du monolithe. L'utilisation de l'hexane est particulièrement intéressante pour deux raisons : i) les espèces hexacyanométallates ne sont pas solubles dans l'hexane et ii) la silice est hydrophile donc les solutions aqueuses d'imprégnation qui ont plus d'affinité que l'hexane pour la mésoporosité. Ces deux raisons vont permettre d'éviter la formation de particules externes d'ABP par diffusion des précurseurs hors des canaux du monolithe et faciliter l'adsorption totale de la solution aqueuse d'hexacyanométallate dans la silice mésoporeuse par capillarité. L'acide permet une reprotonation des espèces Co^{2+}(Td) inertes vis-à-vis des espèces hexacyanométallates pour

former l'espèce réactive $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Ainsi, l'imprégnation d'un monolithe contenant des ions Co^{2+} (Td) par une solution de ferricyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$ suffisamment acide conduit à la formation d'ABP Cobalt/fer (CoFe) [63, 83]. Un nanocomposite ABP $CoFe/SiO_2$ est obtenu (Figure 29).

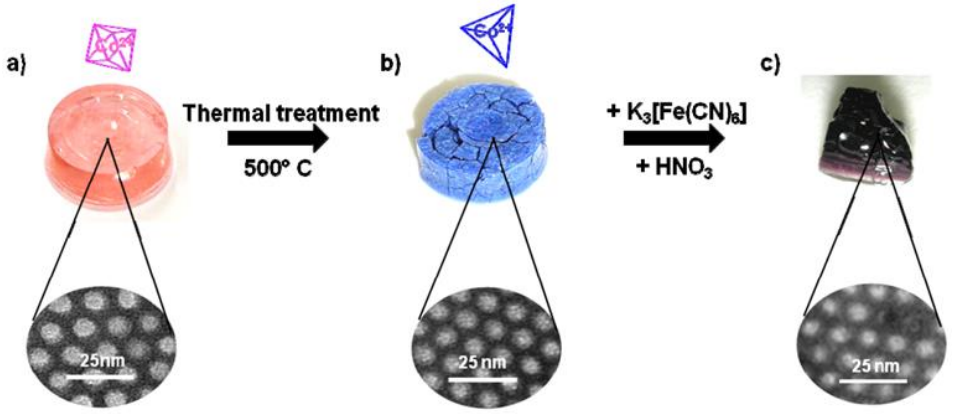


Figure 29 : *Photographies et images MET a) du monolithe de silice contenant le copolymère et des ions Co^{2+}, b) le monolithe de silice mésoporeux contenant des ions Co^{2+} après traitement thermique et c) le nanocomposite ABP RbCoFe/SiO_2 après imprégnation dans la solution acide de* $K_3[Fe(CN)_6]$ et de $Rb(NO_3)$. *D'après [61].*

Cette méthode est la seule ayant permis d'observer des particules monocristallines d'ABP CoFe bien confinées à l'intérieur de la porosité de silice mésoporeuse. Le cliché de microscopie électronique à transmission en haute résolution (MET-HR) présenté Figure 30 montre la structure en nid d'abeille caractéristique de l'organisation 2D-hexagonale de la porosité du monolithe de silice mésostructuré (contraste gris clair). Ce cliché montre également deux particules monocristallines d'ABP RbCoFe (entourées par des cercles blancs), dont le diamètre épouse parfaitement celui des pores de la silice, et pour lesquelles les distances interréticulaires sont en adéquation avec celles attendues pour un ABP RbCoFe.

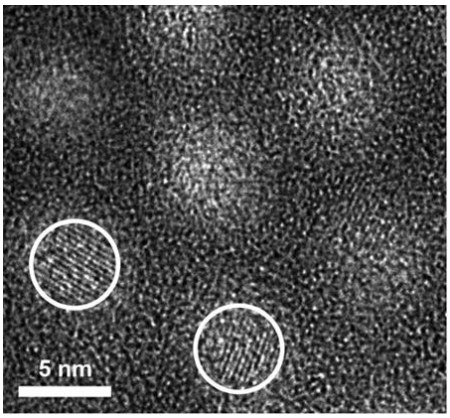


Figure 30 : *Cliché MET-HR d'un nanocomposite ABP RbCoFe/SiO_2. D'après la référence [83].*

Les études menées en utilisant cette méthode d'élaboration de nanocomposite ABP/SiO_2 ont permis de montrer que les nanocomposites RbCoFe/SiO_2 présentent comme les poudres d'ABP RbCoFe des propriétés photomagnétiques.

Cette méthode de confinement des ABPs présente, contrairement aux synthèses faites à partir des silices en poudre, le grand avantage d'être adaptable aux différents types de mise en

forme inhérents au procédé sol-gel. Ainsi, cette synthèse a ainsi permis d'élaborer des films mésoporeux.

c) Nanocomposite ABP/Film mince de silice mésoporeux

L'intérêt de cette synthèse développée au laboratoire l'équipe du Pr. Anne Bleuzen est la grande flexibilité de mises en forme possibles, contrairement aux méthodes produisant des poudres de silice mésoporeuse. Ainsi, l'équipe a commencé à adapter la synthèse des monolithes de silice mésoporeux présenté ci-dessus aux films minces de silice mésoporeux [61]. Pour mettre en œuvre l'approche EISA, il est nécessaire de diluer le sol (contenant les ions Co^{2+}) avec du méthanol. Le dépôt du film a été réalisé par spin-coating. La libération de la porosité se fait par un traitement thermique sous air (Figure 31a-c). Enfin, la précipitation d'ABP RbCoFe se fait par une simple imprégnation du film par une solution aqueuse acide contenant les espèces Rb^+ et $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (Figure 31d).

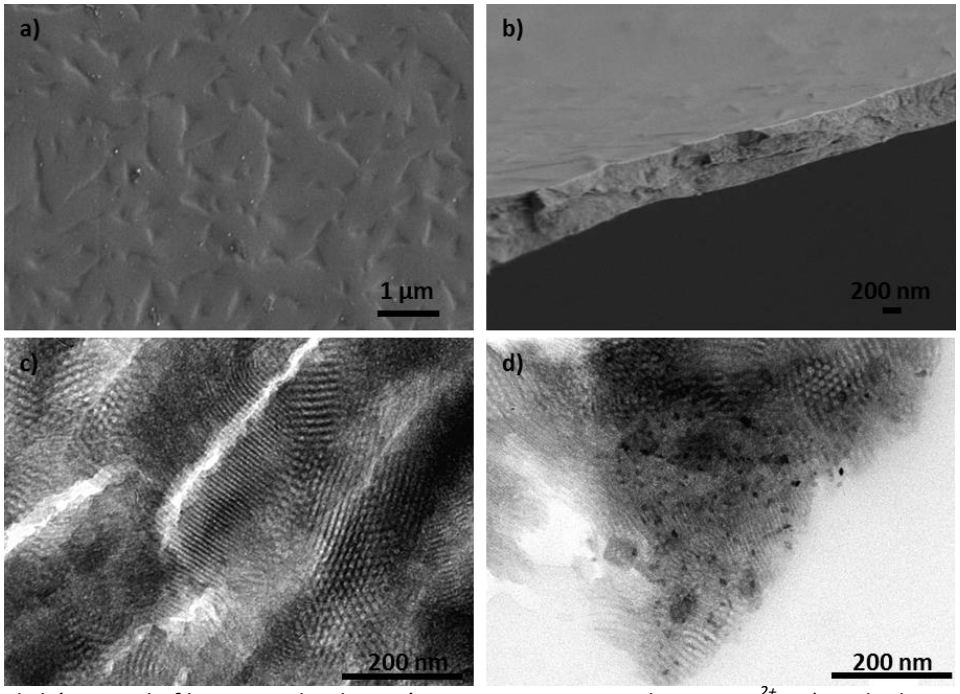


Figure 31 : *Clichés MEB du film mince de silice mésoporeuse contenant les ions Co^{2+} : a) vu du dessus et b) vu de la tranche. Clichés MET microtomés c) du film mince de silice mésoporeuse contenant les ions Co^{2+} et d) du nanocomposite ABP RbCoFe/Film de silice mésoporeuse. D'après la référence [61].*

Ce premier test a permis de montrer qu'il est possible de combiner l'approche EISA et notre procédé de confinement d'ABP à l'intérieur de monolithe de silice mésoporeuse afin de former des nanocomposites ABP/SiO_2 sous forme de film mince, offrant ainsi de nouvelles perspectives de mise en forme pour la fabrication de nanodispositifs.

Ces études de mise en forme d'ABP à l'intérieur de matrices solides formées en utilisant la grande versatilité inhérente à la chimie sol-gel vont permettre l'étude des effets de tailles, de formes et d'organisations des particules. Ce type d'étude est un prérequis à la fabrication de nouveaux dispositifs pour le stockage de l'information.

V. Objectif de la thèse

Le but de ce projet de recherche est de montrer la faisabilité d'une approche purement bottom-up pour l'élaboration de modèles de pistes magnétiques enregistrables constituées de nanoparticules d'oxydes ou d'alliages. Nous avons i) développé des stratégies pour contrôler la morphologie et l'organisation de particules pour l'intégration dans un dispositif et ii) étudié les effets de la mise en forme des particules sur les propriétés de bistabilité.

Notre démarche a consisté à utiliser les analogues du bleu de Prusse (ABPs) comme précurseurs d'oxydes et de métaux afin de profiter de leur structure particulière, à savoir le mélange parfaitement homogène des métaux à l'échelle atomique et le parfait contrôle de leur stœchiométrie, afin d'ajuster précisément les phases obtenues et donc les propriétés magnétiques, après traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Pour mettre en forme les particules des matériaux fonctionnels à l'échelle nanométrique, deux types de matrices solides ont été utilisées : i) des films d'oxyde de titane nanoperforés et ii) des monolithes de silice mésoporeux. Les quantités de matière mises en jeu dans les films nanoperforés étant très faibles, leur caractérisation et leur étude sont délicates. C'est pourquoi nous avons aussi étudié les nanocomposites ABP/monolithes de silice mésoporeuse, qui nous ont permis de travailler sur des quantités de matière beaucoup plus importantes. Nous allons présenter nos travaux sur le confinement et le traitement thermique d'ABPs monométallique CoCo et bimétallique CoFe.

Afin de confiner des ABPs dans des monolithes de silice mésoporeux, nous allons utiliser la méthode mise au point au laboratoire qui permet d'obtenir le nanocomposite ABP/SiO_2 en une seule étape d'imprégnation par une solution acide d'hexacyanométallate d'un monolithe de silice mésoporeux contenant des ions Co^{2+} [61-63, 65]. Ce nanocomposite sera par la suite traité thermiquement sous atmosphère contrôlée afin de décomposer les ponts cyanure de l'ABP et d'obtenir soit un nanocomposite Oxyde/SiO_2, soit un nanocomposite Métal/SiO_2.

La formation d'ABP dans les nanoperforations d'un film mince a été permise grâce à une collaboration avec le Pr. David Grosso et le Dr. Marco Faustini, qui ont mis au point la synthèse de films de TiO_2 nanoperforés [50, 52-53]. Nous avons utilisé ces films pour organiser des particules d'ABP dans les nanoperforations avant de les traiter thermiquement sous atmosphères contrôlées afin d'obtenir des particules d'oxydes et d'alliages métalliques organisées.

Le manuscrit se compose de trois parties :

- La première partie porte sur l'intérêt de l'utilisation d'ABP comme précurseurs d'oxydes et d'alliages à compositions chimiques et structures contrôlées. Pour cela, nous avons étudié la transformation de l'ABP obtenu sous forme de poudre par traitement thermique sous air pour former des oxydes et sous un mélange 95% argon / 5% dihydrogène (Ar/5% H_2) pour former des

métaux ou des alliages métalliques. Les ABPs étudiés sont l'ABP cobalt-cobalt (CoCo) comme référence monométallique puis l'ABP bimétallique cobalt-fer (CoFe). Cette partie a pour objectif de mieux comprendre la décomposition des ABPs en oxyde ou en métal afin de mieux appréhender ces phénomènes lorsqu'ils se produisent en milieu confiné.

La seconde partie traite du traitement thermique d'ABPs confinés dans des monolithes de silice mésoporeux (nanocomposites ABP/SiO_2) sous atmosphères contrôlées pour élaborer des nanocomposites Oxydes/SiO_2 et Métaux/SiO_2 ainsi que de leur caractérisation. L'étude du traitement thermique du nanocomposite ABP/SiO_2 est dans un premier temps réalisé sur le nanocomposite monométallique ABP CoCo/SiO_2 afin de former les nanocomposites Oxyde de cobalt/SiO_2 et Cobalt métallique/SiO_2. Le traitement thermique a dû être optimisé ainsi que les conditions de caractérisation. Le but de cette partie est de comprendre les phénomènes de transformation de l'ABP en oxyde et en alliage métallique en milieu confiné. Afin de pouvoir comparer la taille et la forme des particules obtenues à partir de notre méthode de synthèse et ainsi pouvoir démontrer l'intérêt de notre méthode, nous présentons également le formation de nanocomposite Oxyde/SiO_2 synthétisé en s'inspirant d'une méthode répandue dans la littérature consistant à imprégner un monolithe hexagonale sans cation Co^{2+} par une solution de nitrate de cobalt et traité thermiquement dans les mêmes conditions. Ensuite, nous allons nous intéresser au système bimétallique CoFe avec le traitement thermique du nanocomposite ABP CoFe/SiO_2 pour former les nanocomposites Oxyde mixte cobalt-fer/SiO_2 et cobalt-fer métallique/SiO_2. Le traitement thermique sous atmosphère oxydante du nanocomposite ABP CoFe/SiO_2 est également comparé à celui du nanocomposite (50% nitrate de cobalt + 50% nitrate de fer)/SiO_2.

La troisième partie est consacrée à l'étude de la formation d'ABP CoFe dans la porosité de films d'oxyde de titane nanoperforés et du traitement thermique permettant la transformation de l'ABP en oxyde mixte ou en alliage. Cette partie a pour objectif la synthèse et l'étude de particules isolées et organisées sur une surface, dans l'objectif d'élaborer des dispositifs pour le stockage de l'information.

Chapitre II
ABP précurseurs d'oxydes et d'alliages métalliques

L'utilisation des analogues du Bleu de Prusse (ABPs) comme précurseurs d'oxydes et de métaux est présentée dans cette partie. Le traitement thermique d'ABPs sous atmosphère oxydante (sous air) mène à la formation d'oxydes alors que le traitement thermique sous atmosphère réductrice (sous un mélange 95% d'argon et 5% de dihydrogène Ar/5% H_2) mène à la formation de métaux ou d'alliages métalliques. Nous avons commencé par étudier un ABP monométallique contenant du cobalt puis un ABP bimétallique contenant du cobalt et de fer. Le traitement thermique de ces ABPs sous atmosphère oxydante et sous atmosphère réductrice est présenté dans ce chapitre.

L'ABP monométallique a été choisi car aucun phénomène de démixtion de phase n'est attendu dans ce cas au cours du traitement thermique. L'étude de l'ABP bimétallique est plus compliquée mais des propriétés magnétiques plus intéressantes sont attendues pour les oxydes mixtes et alliages issus des traitements thermiques.

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les deux ABP que nous allons étudier tout au long de cette thèse à savoir les ABPs Cobalt/Cobalt et Cobalt/Fer. Ils ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET), analyse élémentaire, diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Infra-Rouge (IR). Nous présenterons ensuite le traitement thermique des ABPs sous air afin de caractériser les oxydes formés, ce qui a conduit à nous intéresser de plus près à l'influence du traitement thermique sur les phases formées. Nous terminerons par l'étude du traitement thermique sous atmosphère réductrice.

I. Synthèse et caractérisation des ABPs CoCo et CoFe

Dans ce paragraphe, je vais présenter la synthèse et la caractérisation d'ABPs obtenus sous forme de poudre déjà connus dans la littérature. Il s'agit des ABPs Cobalt/Cobalt, que nous appellerons par la suite « **CoCo** », et Cobalt/Fer, que nous appellerons par la suite « **CoFe** ».

1. Synthèse des ABPs

La synthèse de **CoCo** et **CoFe** a été réalisée suivant la procédure mise au point par Virginie Escax durant sa thèse [28]. Une solution aqueuse d'hexacyanométallate(III) de potassium est ajoutée goutte-à-goutte dans une solution aqueuse acide de $Co(NO_3)_2$ (**Annexe 1**). Pour synthétiser **CoCo** et **CoFe**, on utilise respectivement les sels $K_3[Co(CN)_6]$ et $K_3[Fe(CN)_6]$. Les poudres d'ABPs obtenues sont rose bonbon pour **CoCo** et marron foncé pour **CoFe** (Figure 32).

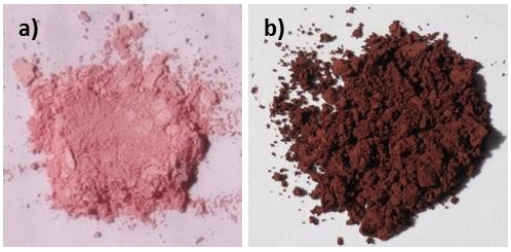


Figure 32 : *Photographies de a) **CoCo** et b) **CoFe**.*

2. Caractérisation des ABPs

a) Microscopie électronique en transmission

La Figure 33 présente les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) représentatifs des échantillons **CoCo** et **CoFe** ainsi que l'histogramme de distribution en taille des particules.

Les images MET des poudres **CoCo** (Figure 33a) et **CoFe** (Figure 33b) présentent, dans les deux cas, des particules de forme facettée qui pourrait dériver de particules cubiques subissant une dégradation sous le faisceau d'électrons. On observe une nette différence de taille entre les particules des deux ABPs. Les particules de **CoCo** ont une taille comprise entre 100 et 160 nm (Figure 33c), alors que celles de **CoFe** ont une taille comprise entre 200 et 320 nm (Figure 33d).

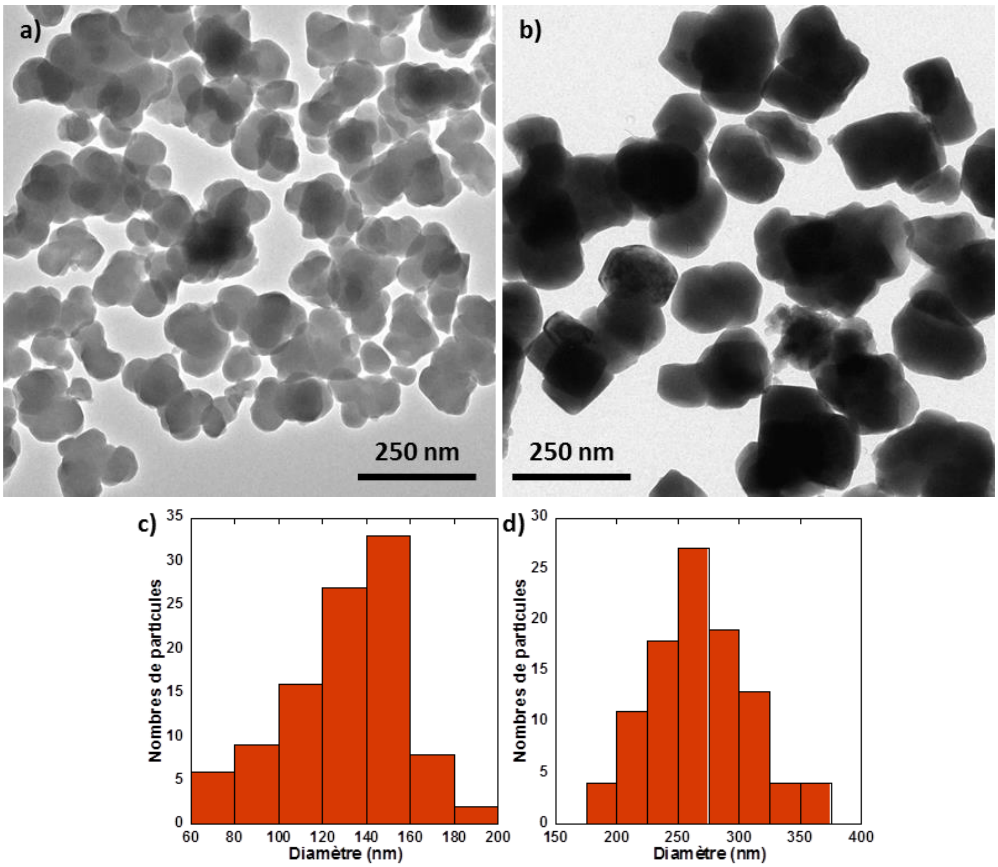


Figure 33 : *Images MET de a)* **CoCo** *et b)* **CoFe**. *Histogrammes de distribution en taille des particules de c)* **CoCo** *et d)* **CoFe**.

b) Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires de **CoCo** et **CoFe** permettent de déterminer la formule chimique des composés (**Annexe 3**). Nous obtenons pour **CoCo** la formule $K_{0,1}Co_4[Co(CN)_6]_{2,7} \bullet 11,9\ H_2O$ et pour **CoFe** la formule $K_{0,1}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7} \bullet 18,7\ H_2O$. Ces formules correspondent bien à la formule générale des ABPs $A_xM^{II}{}_4[M'^{III}(CN)_6]_{(8+x)/3}$.

c) Diffraction des rayons X

La Figure 34 présente les diffractogrammes des ABPs **CoCo** et **CoFe** enregistrés entre 16 et 60°. Les diffractogrammes de **CoCo** et **CoFe** présentent des allures similaires, indiquant une structure identique pour les deux composés.

Les raies de diffraction de **CoCo** et **CoFe** ont pu être indexées pour un système cubique avec un mode de réseau à faces centrées caractéristique des ABPs. Le paramètre de maille (a) obtenu en utilisant la formule de Bragg est de 10,21 ± 0,02 Å pour **CoCo** et de 10,31 ± 0,02 Å pour **CoFe**. Ces valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour ce type d'ABPs [26].

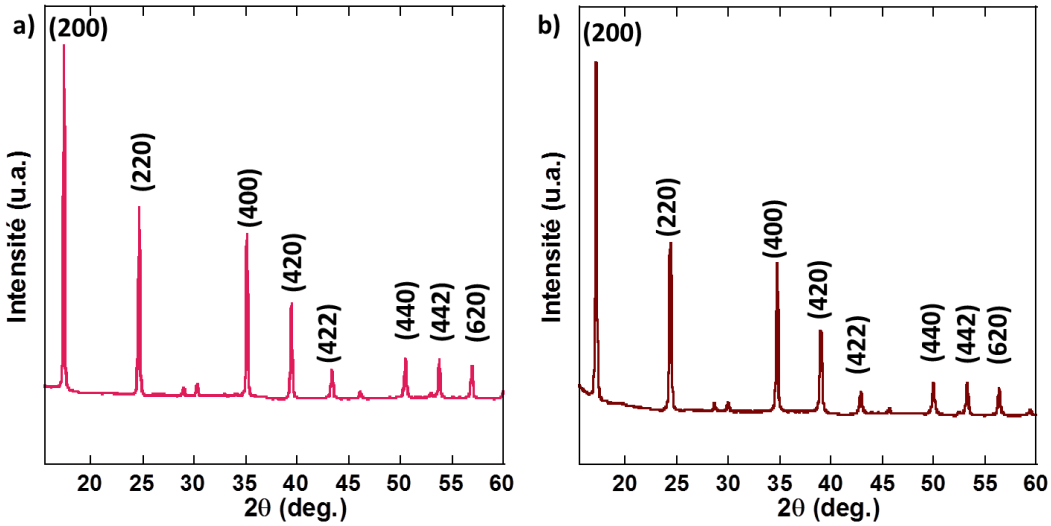


Figure 34 : *Diffractogrammes de rayon X des ABPs a) **CoCo** et b) **CoFe**.*

d) Spectroscopie Infra-Rouge

La Figure 35 présente les spectres Infra-Rouge (IR) de **CoCo** et **CoFe**, enregistrés dans la gamme 1900-2300 cm^{-1}. Les bandes observées sont les bandes de vibration d'élongation de la liaison CN.

Les spectres des deux ABPs (Figure 35) présentent une bande principale située à 2173 cm^{-1} pour **CoCo** et à 2157 cm^{-1} pour **CoFe**, qui indique la présence de ponts cyanures pontant. En plus de cette bande principale, le spectre de **CoCo** présente un épaulement centré à 2134 cm^{-1} et celui de **CoFe** possède deux bandes supplémentaires à 2122 cm^{-1} et 2090 cm^{-1}.

La bande à 2173 cm^{-1} de l'ABP **CoCo** est caractéristique de la liaison CN dans l'enchaînement Co^{II}-NC-Co^{III} et la petite bande à 2134 cm^{-1} est attribuée à des cyanures terminaux. La bande à 2157 cm^{-1} sur le spectre de l'ABP **CoFe** est caractéristique de la liaison CN dans l'enchaînement Co^{II}-NC-Fe^{III} [24]. Les deux bandes moins intenses de **CoFe** à 2122 cm^{-1} et 2090 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la liaison CN dans les enchaînements Co^{III}-NC-Fe^{II} et Co^{II}-NC-Fe^{II} [87].

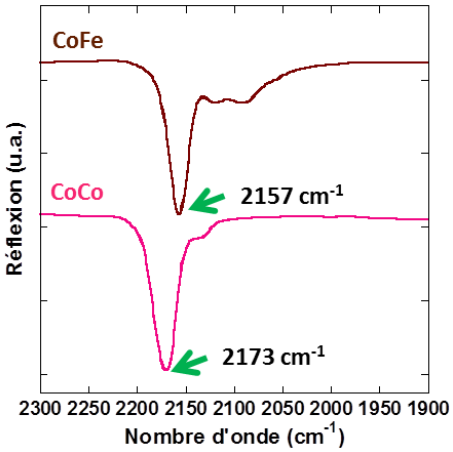


Figure 35 : *Spectres IR de **CoCo** et **CoFe**.*

Ces caractérisations confirment la formation des ABPs **CoCo** et **CoFe**. Nous allons maintenant étudier la transformation de ces ABPs par décomposition thermique.

II. ABPs précurseurs d'oxydes

Dans cette partie consacrée à la décomposition des ABPs sous air, nous commencerons par présenter l'étude de la décomposition de l'ABP sous air par analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG). Nous étudierons ensuite par spectroscopie Infra-Rouge (IR) l'influence de la température du traitement thermique sur la bande de vibration des cyanures et des enchainements M-O. Nous utiliserons ensuite la diffraction des rayons X afin de déterminer les phases d'oxydes formées et la microscopie électronique à transmission (MET) pour étudier la morphologie, la structure et la composition chimique des particules.

1. Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques

La Figure 36 présente les analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG) de **CoCo** et **CoFe** effectuées sous air avec une rampe de montée en température de 5°C/min.

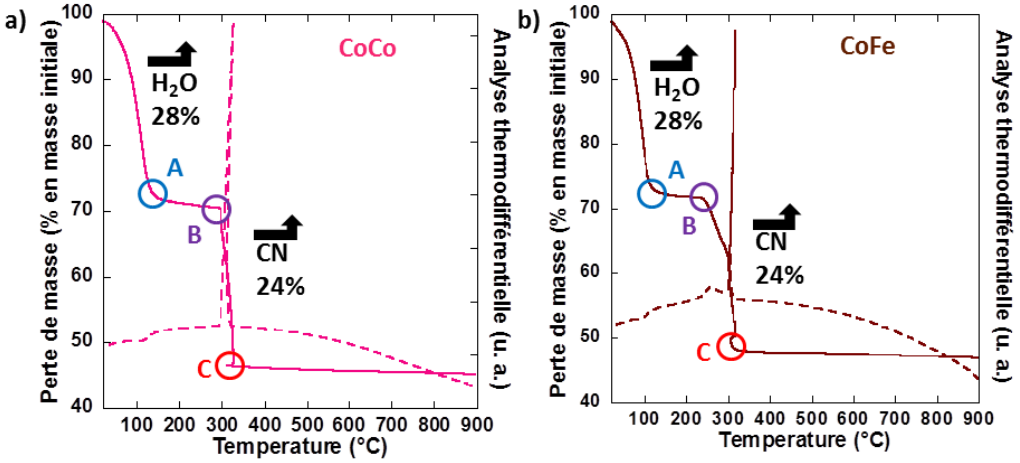


Figure 36 : *Courbes ATG/ATD réalisées avec une rampe de montée en température de 5°C/min sous air de a) **CoCo** et b) **CoFe**. Les courbes de perte de masse sont représentées en trait plein et les analyses thermodifférentielles en pointillé.*

Les courbes ATG/ATD peuvent être découpées en 4 parties :

La première partie est une perte de masse commençant dès le début de la mesure jusqu'au point **A**. La seconde partie est un plateau qui s'étend entre les points **A** et **B**. La troisième est une nouvelle perte de masse allant du point **B** au point **C**. Enfin, la dernière partie est un plateau partant du point **C** et allant jusqu'à la fin de la mesure.

La dernière partie se situant après le point **C** est marquée par une stabilisation de la masse. Au-dessus de cette température, le composé n'évolue plus. Il s'agit du produit final obtenu après décomposition des ponts CN et formation de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 pour **CoCo**. Pour **CoFe**, nous allons voir dans la partie III.3.a que la formation d'oxyde est plus compliquée et mène à une ou plusieurs structures spinelles intermédiaires entre les structures des oxydes spinelle Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$. Toutefois, pour les deux ABPs, ce palier correspond à la perte de 53% de la masse initiale. Cette perte de masse est bien celle attendue pour une transformation d'un ABP du type $\mathbf{K_{0,1}Co_4[M(CN)_6]_{2,7} \bullet nH_2O}$ (avec M = Co^{3+} ou Fe^{3+}) vers Co_3O_4 ou $CoFe_2O_4$ (**Annexe 3**).

La première partie s'arrêtant au point **A** correspond, pour **CoCo** et **CoFe**, à une perte de masse de 28% de la masse initiale qui est accompagnée d'un pic endothermique. Cette première perte de masse correspond à l'élimination des molécules d'eau composant les ABPs. La valeur de cette perte de masse correspond bien aux nombres de molécules d'eau par maille dans la formule des ABPs **CoCo** et **CoFe** obtenues par l'analyse élémentaire. Ainsi, la deuxième partie qui s'étend entre les points **A** et **B** correspond à un palier où les ABPs **CoCo** et **CoFe** sont complètement déshydratés de formule chimique $\mathbf{K_{0,1}Co_4[Co(CN)_6]_{2,7}}$ et $\mathbf{K_{0,1}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}}$, dans lesquelles la coordinence des ions Co n'est donc plus de 6 mais de 4 en moyenne.

La troisième partie, allant du point **B** jusqu'au point **C**, correspond à une nouvelle perte de masse. Pour **CoCo**, la perte de masse représente 24% de la masse initiale et s'étend de 290 à 330°C. Elle est accompagnée d'un pic exothermique très intense centré à 327°C. Cette perte de masse est attribuée à la décomposition des ponts cyanures et à la formation de l'oxyde Co_3O_4. Pour **CoFe**, cette perte de masse se divise en deux pertes de masse distinctes. Chacune de ces pertes de masse est accompagnée d'un pic exothermique. La perte de masse totale représente 24% de la masse initiale et s'étend de 240 à 330°C. En étant plus précis, la première partie de cette perte de masse s'étend de 240 à 300°C et la seconde de 300 à 330°C. La seconde perte de masse a une pente plus importante que la première. Les deux pics exothermiques associés à ces pertes de masse sont respectivement situés sur la courbe ATD à 260°C et à 318°C. Le second pic exothermique est 20 fois plus intense que le premier. La présence de deux pertes de masse différentes pour **CoFe** peut s'expliquer par l'existence de deux types de paires métalliques autour des ponts cyanures liés à la présence d'un transfert de charge au cours du traitement thermique dans les enchaînements Co^{II}-NC-Fe^{III} pour former des enchaînements Co^{III}-NC-Fe^{II}. Ce transfert de charge est mis en évidence par spectroscopie

IR par la suite. Ces deux décompositions peuvent être attribuées à la décomposition des ponts cyanures dans des enchaînements Co^{II}-NC-Fe^{III} et Co^{III}-NC-Fe^{II}. La liaison Co-N étant plus forte dans les enchaînements Co^{III}-NC-Fe^{II}, nous proposons d'attribuer la seconde perte de masse à la décomposition de ces enchaînements.

Nous allons maintenant présenter l'étude de **CoCo** et **CoFe** par IR après un traitement thermique à différentes températures.

2. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

a) Etude en température sur la gamme de vibrations des cyanures

La Figure 37 présente les spectres IR enregistrés sur la gamme de vibration des cyanures de **CoCo** et **CoFe** à température ambiante puis après traitement thermique à **200**, **250** et **300**°C avec une rampe de 5°C/min et en arrêtant le chauffage une fois la température atteinte.

L'étude IR de **CoCo** (Figure 37a) montre que la bande reste centrée à 2173 cm^{-1} jusqu'à **250**°C sans perte d'intensité avant de disparaître complètement à **300**°C. Cela indique que jusqu'à **250**°C, les ponts cyanures sont toujours dans un environnement Co^{II}-NC-Co^{III} avant d'être décomposés. Les bandes de vibration des ponts cyanures de **CoCo** à T = **200** et **250**°C sont légèrement plus larges que celle de l'ABP, ce qui peut s'expliquer par une légère modification structurale liée à l'élimination des molécules d'eau mise en évidence par ATD/ATG. Le spectre IR de **CoCo** après le traitement thermique à **300**°C montre que les ponts cyanures ont été complètement décomposés.

L'effet de la température sur la bande de vibration des ponts cyanures de **CoFe** est plus complexe (Figure 37b). En effet, à **200**°C l'allure du spectre IR est complètement différente de celle de l'ABP **CoFe** à 20°C (I.2.d). Le spectre IR de **CoFe** à **200**°C présente deux bandes principales. La première est centrée à 2157 cm^{-1} et correspond aux vibrations des CN dans l'enchaînement Co^{II}-NC-Fe^{III} mais elle est, maintenant, de plus faible intensité qu'à **20**°C. La seconde bande centrée à 2080 cm^{-1} est la plus intense et la plus large des deux bandes. Elle semble être l'enveloppe de deux bandes attribuées aux vibrations des CN dans les enchaînements Co^{III}-NC-Fe^{II} et Co^{II}-NC-Fe^{II} [24]. L'augmentation de l'intensité de cette bande indique l'existence d'un transfert de charge du Co^{II} haut spin (HS) vers le Fe^{III} bas spin (BS) pour former des espèces Co^{III} (BS) et Fe^{II} (BS) lors du traitement thermique. Le spectre IR de **CoFe** à **250**°C présente les mêmes bandes que le spectre à **200**°C mais avec une intensité deux fois moins importante indiquant probablement la décomposition d'une partie des ponts cyanures. Enfin, à **300**°C la bande de vibration des CN n'existe plus indiquant la décomposition totale des cyanures.

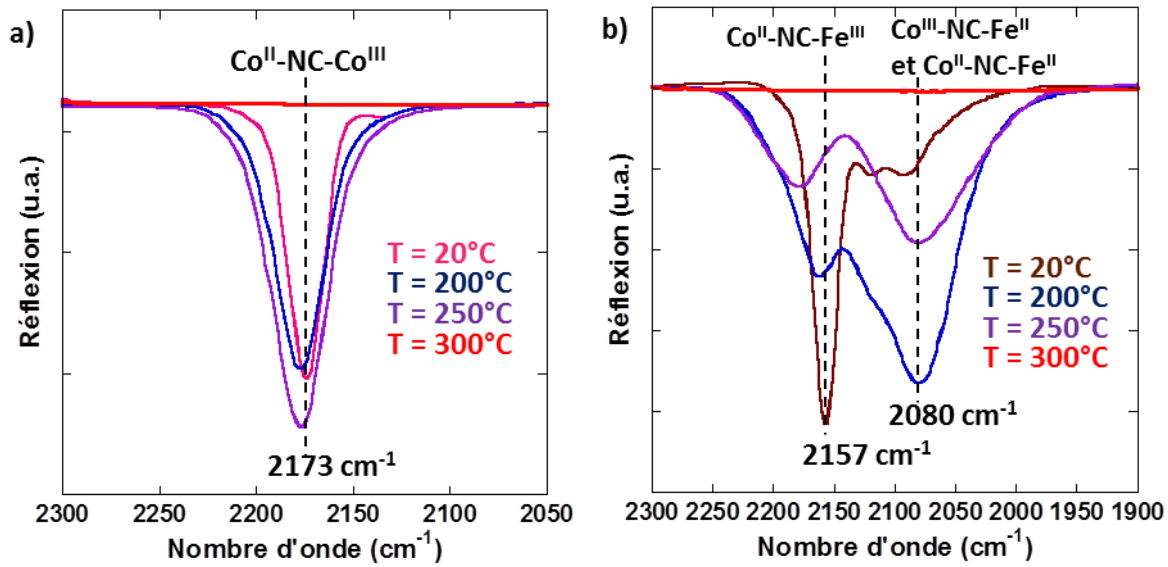


Figure 37 : *Spectres Infra-rouge, sur la gamme de vibration des cyanures, avant et après calcination à **20**, **200**, **250** et **300**°C de a) **CoCo** et b) **CoFe**.*

b) Caractérisation des oxydes après traitement thermique

La Figure 38 présente le spectre IR de l'oxyde obtenu par traitement thermique de **CoCo** sous air à **700**°C pendant 2 h ; cet échantillon sera par la suite appelé **CoCo-Ox700**. Ce spectre montre la présence de deux bandes fines et intenses à 575 cm^{-1} et 664 cm^{-1}. Ces bandes sont caractéristiques des vibrations des liaisons Co-O dans l'oxyde de structure spinelle Co_3O_4 [88].

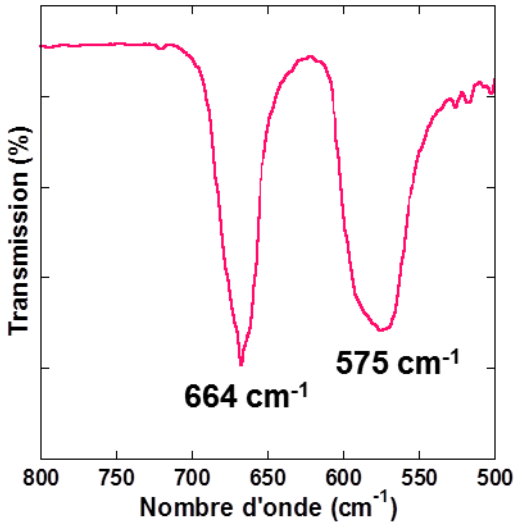


Figure 38 : *Spectre IR sur la gamme 500-800 cm^{-1} de **CoCo-Ox700**.*

La Figure 39 présente le spectre IR de **CoFe** après calcination à **700**°C pendant 2 h, appelé par la suite **CoFe-Ox700**, comparé à celui de **CoCo-Ox700**. Le spectre de **CoFe-Ox700** présente une bande centrée à 580 cm^{-1} et une bande centrée à 650 cm^{-1}. Ces bandes sont proches de celles obtenues pour **CoCo-Ox700** indiquant la présence d'une structure spinelle proche de Co_3O_4.

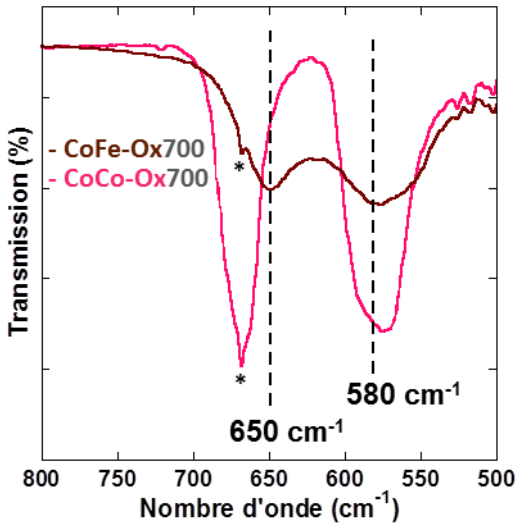


Figure 39 : *Spectres Infra-rouge sur la gamme 500-800 cm^{-1} de **CoFe-Ox700** comparé à celui de **CoCo-Ox700**. Un défaut expérimental est marqué d'un astérisque (*) sur chacun des deux spectres.*

3. Diffraction des rayons X

Nous allons ici présenter l'étude par DRX des phases d'oxydes formées. Je vais commencer par présenter les oxydes obtenus après une calcination à **700**°C pendant 2h qui va particulièrement nous intéresser dans la suite de ce travail de thèse. Cette étude nous a conduits à nous intéresser aux effets de la température sur les phénomènes de démixtion de phases observés dans le cas de **CoFe**. Enfin, je présenterai le suivi in-situ de la transformation de **CoCo** et **CoFe** en oxyde.

a) DRX des composés calcinés à 700°C

CoCo et **CoFe** ont été traités thermiquement dans un four à moufle à **700**°C pendant 2 h après une rampe de montée en température de 5°C/min. Les poudres récupérées sont appelées par la suite respectivement **CoCo-Ox700** et **CoFe-Ox700**. La Figure 40 présente les diffractogrammes de **CoCo-Ox700** et **CoFe-Ox700** mesurés entre 30 et 70°.

Le diffractogramme de **CoCo-Ox700** (Figure 40a) présente huit pics de diffraction pouvant être indexés pour la structure spinelle Co_3O_4. Le paramètre de maille (a) obtenu est de 8,09 Å, ce qui est en accord avec les données de la littérature [89]. La taille des cristallites peut être estimée aux alentours de 40 nm en utilisant la loi de Scherrer. D'après la structure de l'ABP CoCo et celle de l'oxyde Co_3O_4, une réduction en volume de l'ordre de 86% est attendue. Ainsi, la taille estimée par DRX est un peu faible pour la transformation d'une particule d'ABP ayant une taille d'environ 150 nm en une particule monocristalline d'oxyde Co_3O_4. En effet, les pics de diffraction étant plutôt fins, nous nous rapprochons de la largeur instrumentale, ce qui nous empêche d'avoir une vraie estimation de la taille des cristallites.

Le diffractogramme de **CoFe-Ox700** (Figure 40b) présente les mêmes pics de diffraction pouvant être indexés pour une structure spinelle, mais ils sont dédoublés, ce qui est caractéristique

d'une démixtion de phase. L'intensité des pics des deux phases est proche, indiquant une quantité comparable des deux phases dans l'échantillon. Dans la suite de ce travail de thèse, nous avons choisi de nommer, dès que nous observerons une ségrégation de phases, la phase spinelle possédant le paramètre de maille le plus court « **Phase 1** » et par conséquent la « **Phase 2** » est la phase dont le paramètre de maille est le plus long. Ici, pour **CoFe-Ox700**, le paramètre de maille obtenu est de 8,19 ± 0,02 Å, pour la **Phase 1**. Ce paramètre de maille est plus grand que celui attendu pour la phase spinelle direct Co_3O_4 (a = 8,09 ± 0,02 Å) mais plus petit que celui de la phase $CoFe_2O_4$ (a = 8,37 ± 0,02 Å). La **Phase 1** doit présenter une structure spinelle proche de celle de l'oxyde Co_3O_4 dans laquelle une partie des ions Co est remplacée par des ions Fe. Le paramètre de maille obtenu pour la **Phase 2** est de 8,37 ± 0,02 Å ce qui est la valeur attendue pour la structure spinelle inverse de l'oxyde $CoFe_2O_4$. La **Phase 2** est donc vraisemblablement très proche de la structure spinelle inverse de l'oxyde $CoFe_2O_4$. En utilisant la formule de Scherrer, la taille des cristallites peut être estimée aux alentours de 10 nm pour la **Phase 1** et de 15 nm pour **Phase 2**. Les cristallites sont ici nettement plus petites qu'attendu pour une particule d'ABP de taille d'environ 250 nm se transforme en une particule monocristalline d'oxyde. Chaque particule d'ABP semble donc être transformée en plusieurs particules d'oxyde de paramètres de mailles différentes et vraisemblablement de compositions chimiques différentes.

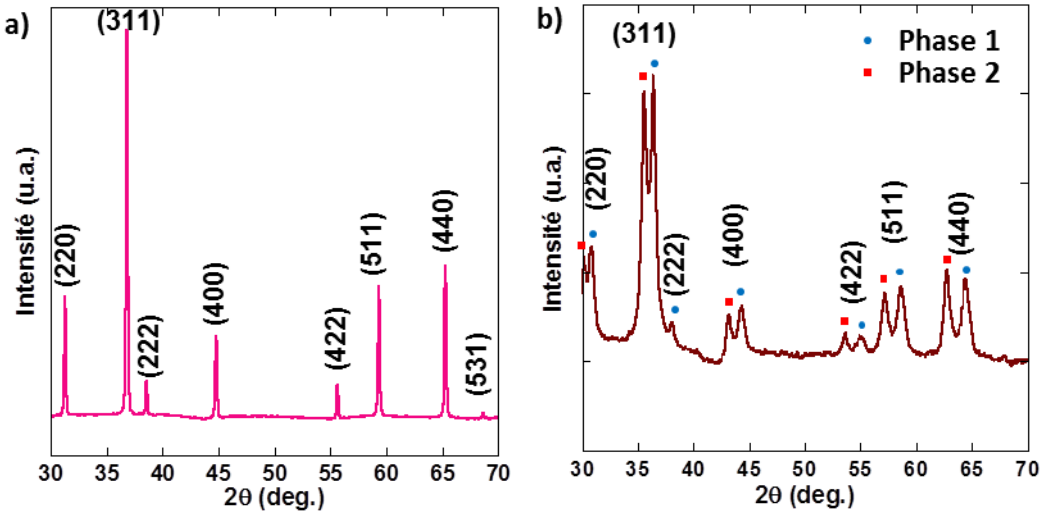


Figure 40 : *Diffractogrammes de rayon X de a) **CoCo-Ox700** et b) **CoFe-Ox700**.*

Dans notre recherche d'oxydes mixte de composition chimique ajustée à partir d'ABP, nous voulons absolument éviter tous phénomènes de ségrégation de phases. Nous avons donc effectué une étude en température de la transformation de **CoFe** en oxyde par DRX.

Deux expériences ont été réalisées en parallèle : la première est le suivi in-situ de la transformation de l'ABP en oxyde par DRX en utilisant une chambre à haute température. Ainsi, les diffractogrammes sont enregistrés sur un même échantillon à différentes températures et la

température imposée est maintenue durant tout le temps de la mesure. La seconde consiste à calciner l'ABP à différentes températures avec toujours une montée en température de 5°C/min et un palier de 2 h avant de caractériser la poudre obtenue par DRX. Nous présentons ici les résultats les plus représentatifs de ces deux expériences complémentaires, à savoir les résultats de l'étude in-situ des échantillons **CoCo** et **CoFe** et l'étude ex-situ des produits de la calcination de **CoCo** et **CoFe** en fonction de la température. Les résultats obtenus par ces deux expériences sont analogues. Nous ne présenterons donc que les résultats les plus explicites.

b) Effet de la température sur le produit de la calcination

Afin d'étudier in-situ la transformation de l'ABP en oxyde, **CoCo** et **CoFe** ont été étudiés par DRX avec un appareil équipé d'une chambre à haute température (HTK) qui permet d'enregistrer les diffractogrammes tout en appliquant durant la mesure une température contrôlée à l'endroit de l'échantillon. Il faut noter que le chauffage de l'échantillon n'est pas effectué en contrôlant la vitesse de montée mais par une simple imposition de la température finale, ce qui peut conduire à des décalages de températures des phénomènes observés in situ et ex situ. La Figure 41 présente les diffractogrammes de **CoCo** et **CoFe** mesurés à des températures allant de **20** à **250**°C.

La Figure 41 montre une modification des diffractogrammes et donc une modification structurale de **CoCo** et **CoFe** dès **145**°C. L'intensité de tous les pics de diffraction diminue fortement, à l'exception du pic le plus intense (200). Cette modification des diffractogrammes est vraisemblablement liée à l'élimination des molécules d'eau présentes dans les plans (220), (400) et (420) mais pas dans les plans (200).

Pour **CoCo** (Figure 41a), il faut monter à **250**°C avant de voir disparaitre le pic (200) et apparaître cinq nouveaux pics de diffraction correspondant à une autre structure. Ces cinq pics de diffraction sont indexés pour une structure spinelle Co_3O_4, indiquant la décomposition complète de l'ABP et la formation de l'oxyde à cette température.

Pour **CoFe** (Figure 41b), le pic (200) de l'ABP disparaît à **200**°C et les pics de diffraction visibles correspondent presque tous au support en alumine. Seuls deux pics de faible intensité à 35,9° et 57,8° ne correspondent pas aux pics du support et peuvent être indexés respectivement pour les plans (311) et (511) d'une structure spinelle. L'apparition des pics de diffraction du support dans le cas de **CoFe** et non dans le cas de **CoCo** suggère une forte contraction de l'échantillon **CoFe** au cours du traitement thermique, conduisant à l'apparition de craquelures laissant découvrir le support. Les pics de diffraction d'une phase oxyde étant peu visibles, il est possible d'émettre trois hypothèses : i) à **250**°C la phase composée des espèces cobalt et fer est amorphe, ii) les cristallites ont une taille nanométrique conduisant à des pics très larges et iii) la contraction de l'échantillon ne permet plus une bonne détection des pics de diffraction.

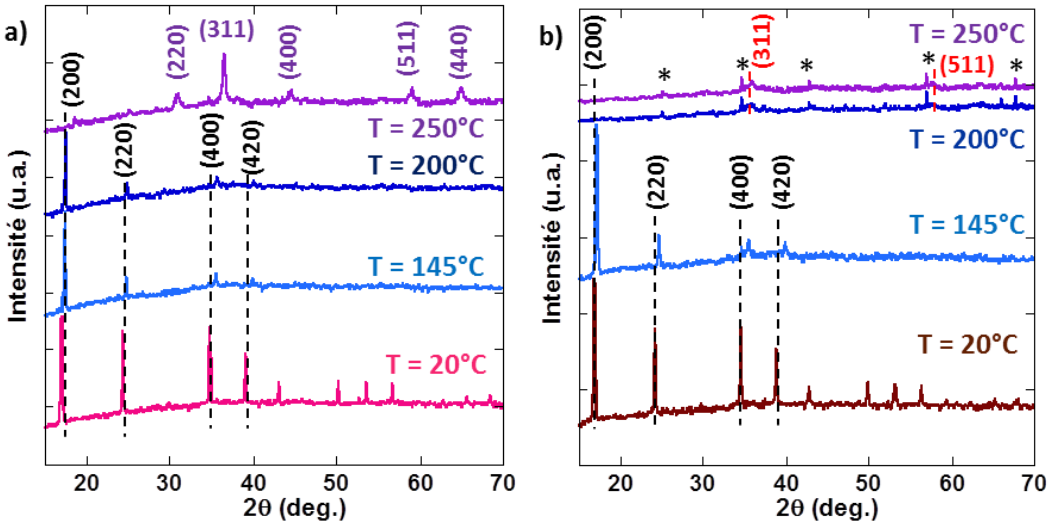


Figure 41 : *Diffractogrammes en température de a) **CoCo** et b) **CoFe** à **20**, **145**, **200** et **250**°C. Les pics de diffraction du support en alumine sont marqués d'un astérisque (*).*

La **Figure 42** présente un agrandissement des diffractogrammes en température **CoCo** et **CoFe** sur la gamme d'angles 16,5 – 18° autour du pic (200) qui est le plus intense. Pour les deux ABPs, le pic (200) se déplace vers les plus grandes valeurs de 2Θ ce qui correspond à un raccourcissement du paramètre de maille sous l'effet de la température. A **145**°C, le paramètre de maille de **CoCo** s'est raccourci de 0,20 Å et celui de **CoFe** de 0,30 Å. Cette expansion thermique négative est observée pour plusieurs ABPs [8-9] et peut s'expliquer par un réarrangement structural lié à l'élimination des molécules d'eau et en particulier celles liées au Co dans la maille. De plus, pour **CoFe**, le transfert de charge (II.4.a) Co^{II}-NC-Fe^{III} → Co^{III}-NC-Fe^{II} s'accompagne d'un important raccourcissement de la liaison Co-N, ce qui peut aussi expliquer l'importante diminution du paramètre de maille observée dans ce cas.

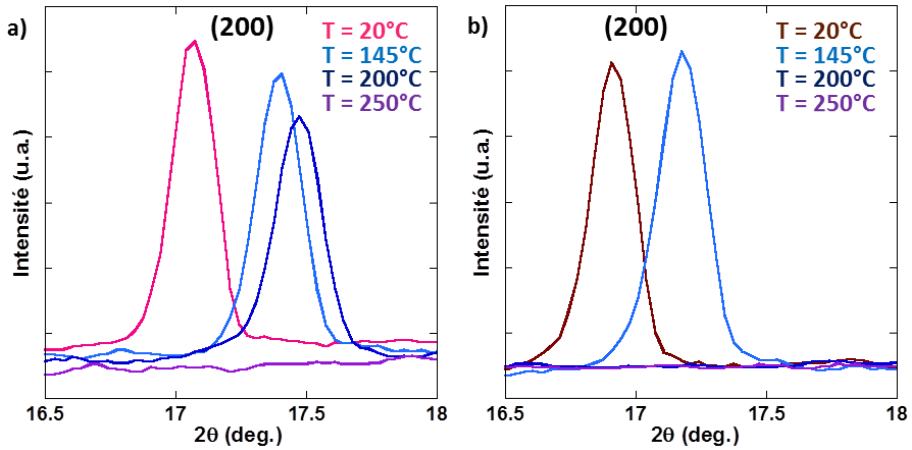


Figure 42 : *Diffractogrammes en température du pic (200) de l'ABP a) **CoCo** et b) **CoFe** à température ambiante (20°C), **145**, **200** et **250**°C.*

Des traitements thermiques de **CoCo** à **300**, **500**, **600** et **800**°C durant 2 h avec une montée en température de 5°C/min ont été réalisés pour étudier l'évolution de la phase oxyde spinelle Co_3O_4, formée après décomposition de l'ABP en fonction de la température. Les diffractogrammes

obtenus sont présentés sur la Figure 43. Les pics de diffraction de la structure spinelle Co_3O_4 évoluent peu en température. La Figure 43b présente un agrandissement autour du pic correspondant à la famille de plans (311). On observe que les pics de diffraction s'affinent et augmentent en intensité avec la température indiquant une augmentation du taux de cristallinité et/ou une augmentation de la taille des cristallites. En appliquant la formule de Scherrer au pic (311), la taille des cristallites peut être évaluée à 20 nm pour les échantillons **CoCo-Ox300**, **CoCo-Ox400** et **CoCo-Ox500** puis à 30 nm pour **CoCo-Ox600** et à 40 nm pour **CoCo-Ox800**, indiquant un phénomène de frittage ou une augmentation du degré de cristallinité des particules durant la calcination.

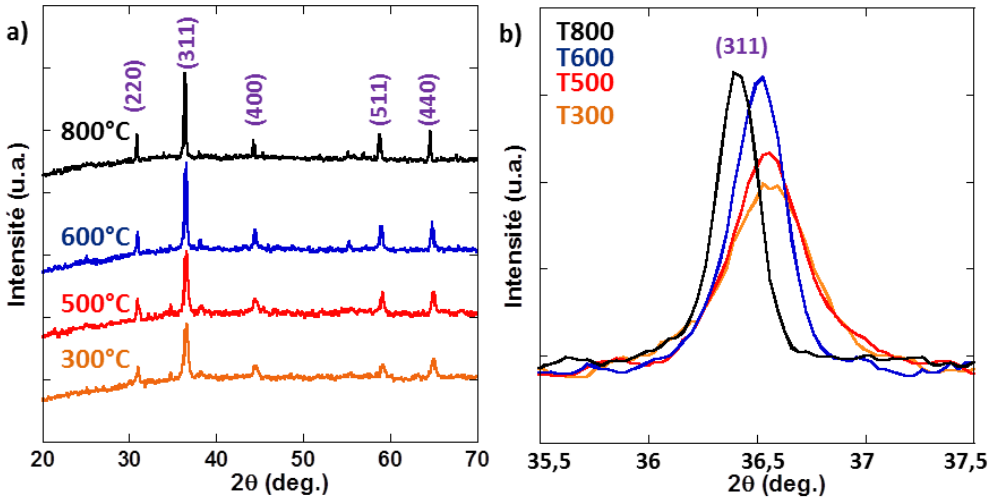


Figure 43 : *Diffractogrammes de CoCo-Ox300, CoCo-Ox 500, CoCo-Ox 600, CoCo-Ox700 et CoCo-Ox800 a) entre 30 et 70° puis b) agrandissement autour du pic (311) des structures spinelles.*

Des traitements thermiques à **300**, **400**, **500** et **600**°C ont été réalisés pour étudier plus en détail la ségrégation de phases observée dans le cas de **CoFe**. La Figure 44 présente les diffractogrammes des oxydes obtenus après traitement thermique de **CoFe** avec une montée de 5°C/min et un palier de 2 h à **300**, **400**, **500**, **600** et **700**°C sur la gamme 30-70° et un agrandissement de la gamme 33-39° autour du pic (311) des structures spinelles. Les oxydes obtenus aux températures **300**, **400**, **500** et **600** sont appelés respectivement **CoFe-Ox300**, **CoFe-Ox400**, **CoFe-Ox500** et **CoFe-Ox600**.

Les diffractogrammes de **CoFe-Ox300** et **CoFe-Ox400** (Figure 44a) sont proches et présentent des pics larges pouvant être indexés pour une structure spinelle avec un paramètre de maille égal à 8,22 Å intermédiaire entre ceux des **Phase 1** et **Phase 2** obtenues à **700**°C. Aucun dédoublement de pic indiquant une démixtion de phase n'est clairement observé. En appliquant la formule de Scherrer, la taille des cristallites peut être évaluée à environ 6,5 nm. Néanmoins, la largeur de raie peut également être due à l'existence d'un désordre statistique dans les particules.

Sur le diffractogramme de **CoFe-Ox500** (Figure 44a), un épaulement aux pics (311), (511) et (440) apparait dû à la ségrégation de phase. En se concentrant sur la régions des pics (311) (Figure

44b), nous avons un pic plus intense centré à 36,2° et un épaulement à 35,5°. Le pic le plus intense correspond à une phase de plus court paramètre de maille (**Phase 1**), mais de paramètre de maille plus long que celui de la **Phase 1** à **700**°C. L'épaulement à 35,5° correspond à la position du pic (311) attribué à la **Phase 2** de **CoFe-Ox700**.

Le diffractogramme de **CoFe-Ox600** présente un dédoublement des pics (311), (511) et (440) bien plus marqué que celui de **CoFe-Ox500**. La phase majoritaire reste toujours la **Phase 1**, mais les pics correspondant à cette phase se sont encore déplacés vers des valeurs d'angle plus élevées et donc de paramètre de maille plus petits. La position des pics de la **Phase 2** est restée fixe.

En résumé, entre **400** et **700**°C, les pics larges se dédoublent, indiquant la présence de deux phases de structure spinelle. La phase mixte à **300**°C évolue en température mais reste la phase majoritaire jusqu'à **700**°C. Cette phase, dont le paramètre de maille se rapproche de celui de l'oxyde de la structure spinelle directe Co_3O_4, doit vraisemblablement être très proche de cette phase (**Phase 1**). Lorsque la température augmente, une nouvelle phase apparaît présentant un paramètre de maille plus important et proche de celui de la structure spinelle inverse $CoFe_2O_4$ (**Phase 2**). Dans la spinelle inverse $CoFe_2O_4$, les ions Co^{2+} et Fe^{3+} dans les sites Oh sont Haut Spin (HS), ce qui explique que son paramètre de maille soit plus grand que celui de la structure spinelle directe Co_3O_4 [90]. Cette dernière est en effet composé d'ions Co^{2+} dans les sites Td qui possèdent un rayon ionique Ri = 0,58 Å, et d'ions Co^{3+} (Bas Spin) dans les sites Oh, avec un rayon ionique Ri = 0,55 Å. La structure spinelle inverse $CoFe_2O_4$ est composée d'ions Fe^{3+} dans les sites Td et des ions Fe^{3+} et Co^{2+} dans les sites Oh. Le rayon ionique des ions Fe^{3+} dans les sites Td est Ri = 0,49 Å, celui des ions Fe^{3+} (HS) dans les sites Oh est Ri = 0,65 Å et celui des ions Co^{2+} (HS) dans les sites Oh est Ri = 0,75 Å. L'ensemble de ces valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Ion	Géométrie	Etat de spin	Rayon ionique (Å)
Co^{2+}	Td		0,58
	Oh	HS	0,75
Co^{3+}	Oh	BS	0,55
Fe^{3+}	Td		0,49
	Oh	HS	0,65

Avec l'augmentation de la température, le paramètre de maille de la **Phase 1** diminue alors que celui de la **Phase 2** reste fixe. De plus, l'intensité de la **Phase 2** augmente avec la température. Il semblerait donc qu'en augmentant la température, la **Phase 2**, qui est plus riche en fer, absorbe une partie des ions Co mais surtout des ions Fe contenus dans la **Phase 1**, conduisant ainsi à la formation d'une plus grande quantité de **Phase 2** et à la diminution du paramètre de maille de la **Phase 1**. La diminution du paramètre de la **Phase 1** s'explique par une diminution de la quantité d'ions Fe^{3+} (HS) dans les sites Oh.

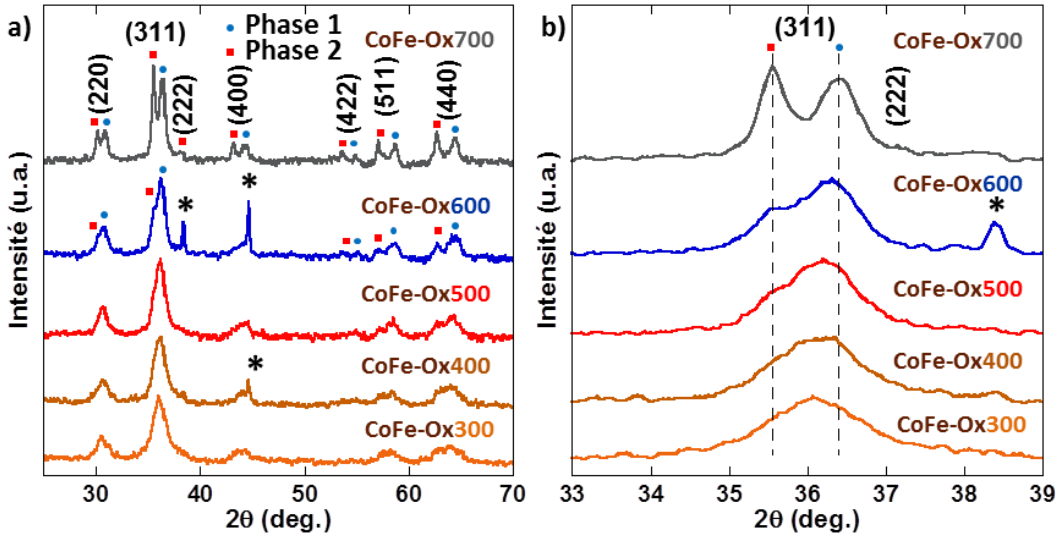


Figure 44 : *Diffractogrammes de **CoFe-Ox300**, **CoFe-Ox400**, **CoFe-Ox500**, **CoFe-Ox600** et CoFe-Ox700 a) entre 30 et 70° puis b) agrandissement autour du pic (311) des structures spinelles. Les pics du support en aluminium sont marqués d'un astérisque (*) lorsqu'ils ont été observés.*

Des traitements thermiques de **CoFe** ont été réalisés à plus haute température. La Figure 45 présente les diffractogrammes des oxydes obtenus par traitement thermique de **CoFe** à **700**, **750**, **800**, **850** et **900**°C sur la gamme 30-70° (Figure 45a) et un agrandissement de la gamme 33-39° autour du pic (311) (Figure 45b) des structures spinelles. Les oxydes obtenus par traitement thermique de **CoFe** aux températures **750**, **800**, **850** et **900**°C sont appelés respectivement **CoFe-Ox750**, **CoFe-Ox800**, **CoFe-Ox850** et **CoFe-Ox900**.

A **700**°C, les pics correspondant à la **Phase 1** et à la **Phase 2** sont de même intensité alors qu'à **750** et **800**°C, les pics de la **Phase 2** ont maintenant une intensité supérieure à celle de la **Phase 1**. De plus, quand la température augmente, tous les pics s'affinent. Les paramètres de maille (a) obtenus pour **CoFe-Ox750** et **CoFe-Ox800** sont respectivement de 8,16 Å et 8,16 Å pour la **Phase 1** et de 8,36 Å et 8,33 Å pour la **Phase 2**. Au-delà de **700**°C, le paramètre de maille de la **Phase 1** ne change plus et celui de la **Phase 2** augmente alors qu'en dessous de **700**°C, c'est le phénomène inverse qui est observé.

CoFe-Ox850 présente un pic (311) majoritaire correspondant à une phase majoritaire avec juste un petit épaulement dans le pied du pic (311). Après le traitement thermique à **900**°C, cet épaulement a disparu et le pic (311) est fin et symétrique indiquant qu'il n'y a plus qu'une seule phase. Les pics de diffraction de **CoFe-Ox850** et **CoFe-Ox900** sont aux mêmes positions : le pic (311) est centré à 35,9°. Le paramètre de maille (a) est de 8,29 Å, intermédiaire entre les paramètres de maille des **Phase 1** et **Phase 2**. Les pics de diffraction sont revenus à la position des pics après traitement thermiques à **300**°C.

En résumé, entre **700** et **900**°C, la quantité de **Phase 2** augmente progressivement et devient finalement la phase unique. Les pics de la **Phase 1** diminuent jusqu'à disparaître totalement à **900**°C.

En augmentant la température, le paramètre de maille de la **Phase 2** diminue progressivement car cette phase s'enrichit en ions Co provenant de la **Phase 1**, réservoirs d'ion Co^{2+} et Co^{3+}. Ainsi, l'insertion d'ions Co^{3+} provenant de la **Phase 1** dans certains sites Oh de la **Phase 2** explique la diminution du paramètre de maille observée. Finalement, à **900**°C une seule phase est observée, avec un paramètre de maille intermédiaire entre ceux des phases thermodynamiquement stables Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$, indiquant la formation d'une nouvelle phase dont la composition chimique est vraisemblablement $Co_4Fe_{2,7}O_{8,9}$ (ou $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$), en faisant l'hypothèse que tous les ions initialement présents dans l'ABP se retrouvent dans cette phase.

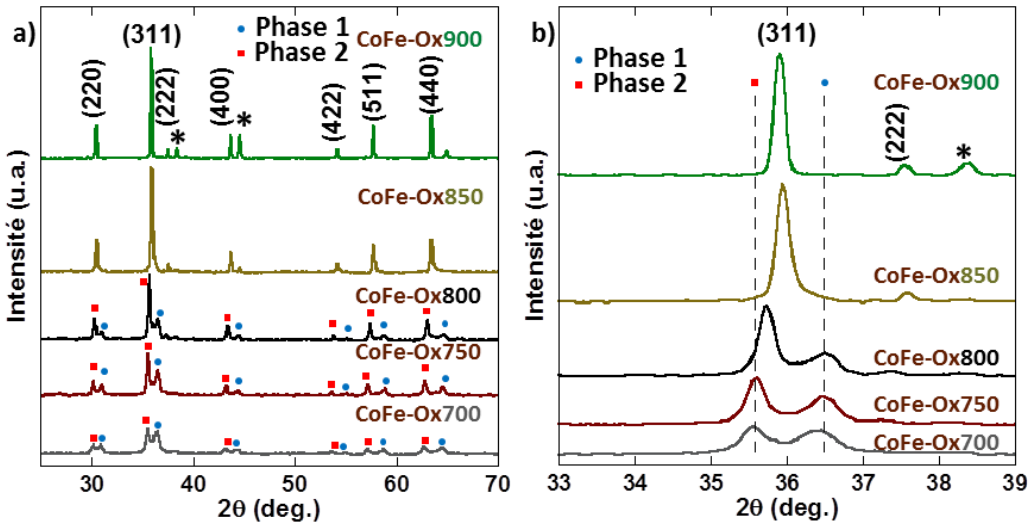


Figure 45 : *Diffractogrammes de **CoFe-Ox750**, **CoFe-Ox800**, **CoFe-Ox850** et **CoFe-Ox900** a) entre 30 et 70° puis b) agrandissement autour du pic (311) des structures spinelles. Les pics du support en aluminium sont marqués d'un astérisque (*) lorsqu'ils ont été observés.*

c) Conclusions

Le traitement thermique de **CoCo** conduit à la formation d'une structure spinelle Co_3O_4 bien cristallisée dès **250**°C. En fonction de la température de calcination, le taux de cristallinité et/ou la taille des cristallites augmente.

Le traitement thermique de **CoFe** conduit, dès **300**°C, à la décomposition de l'ABP et mène déjà à la formation d'une structure de type spinelle avec des pics larges. En fonction de la température du traitement thermique, le produit est formé d'une seule phase puis de deux phases avant de finalement être de nouveau composé d'une seule phase. La structure de la **Phase 1**, qui présente le paramètre de maille le plus court, est vraisemblablement proche de celle de l'oxyde Co_3O_4. C'est la phase majoritaire dans la gamme de température **400**-**600**°C. La **Phase 2** apparaît et sa quantité augmente en puisant des ions Co et surtout des ions Fe dans la **Phase 1** conduisant à une diminution de son paramètre de maille. A **700**°C, **CoFe-Ox700** est composé de deux phases proches des phases thermodynamiquement stables Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$. Lorsque la température augmente encore, la **Phase 2** devient la phase majoritaire. Au-delà de **700**°C, la proportion de la **Phase 2**

augmente, la **Phase 1** servant maintenant de réservoir d'ions Co pour former une phase unique vraisemblablement de composition chimique $Co_4Fe_{2,7}O_{8,9}$ (ou $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$). Le paramètre de maille de la **Phase 2**, qui était resté fixe entre **500**°C et **700**°C, diminue progressivement durant l'absorption de la **Phase 1** pour finir à une position intermédiaire entre les **Phase 1** et **Phase 2** à **700**°C.

4. Microscopie électronique à transmission

Cet outil a permis d'étudier la taille et de la forme des particules d'oxyde obtenues après traitements thermiques de **CoCo** et **CoFe**. Une étude MET-HR et EDX couplée a permis de relier structure et composition chimique dans le cas de **CoFe**.

a) Étude par MET

CoCo-Ox700 et **CoCo-Ox800** sont formés de Co_3O_4 bien cristallisé avec des pics de diffraction plus intenses et plus fins pour **CoCo-Ox800**. Une image MET représentative de chacun des deux échantillons est présentée Figure 46, ainsi que l'histogramme de distribution en taille des particules de **CoCo-Ox700** (Figure 46c). Dans les deux cas, les particules présentent des formes facettées. **CoCo-Ox700** (Figure 46a) est composé de particules de taille assez homogène allant de 40 à 70 nm pour la majorité d'entre elles, alors que la taille des particules observées pour **CoCo-Ox800** (Figure 46b) est beaucoup plus variable, allant de 50 à 350 nm. La taille des particules observée pour **CoCo-Ox700** correspond bien à la taille attendue pour la formation d'une particule d'oxyde Co_3O_4 (≈70 nm) à partir d'une particule d'ABP (≈ 150 nm). La décomposition de **CoCo** entraîne la formation de particules d'oxyde dont la taille est directement liée à la taille de la particule d'ABP initiale et qui frittent au cours du traitement thermique pour former de plus grosses particules.

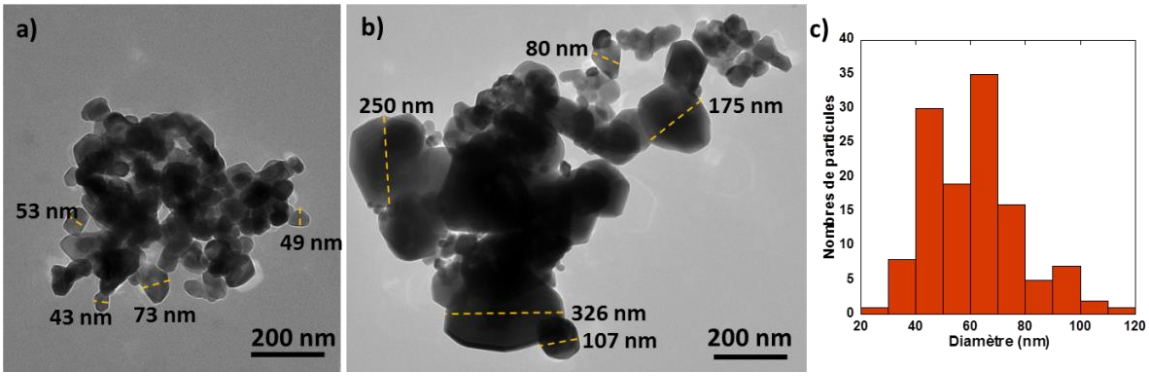


Figure 46 : *Images MET de a) CoCo-Ox700 et b) CoCo-Ox800. c) Histogramme de distribution en taille des particules de CoCo-Ox700.*

La DRX a montré que le traitement thermique de **CoFe** à **700**°C conduit à la formation de deux phases alors que celui à **900**°C conduit à la formation d'une seule phase. La Figure 47 présente un cliché MET de **CoFe-Ox700** et de **CoFe-Ox900** représentatifs de ces échantillons, ainsi que l'histogramme de distribution en taille des particules de **CoFe-Ox700** (Figure 47c). Les particules ont

une forme facettées dans les deux cas. Une très grande différence de taille est directement observable entre les particules de **CoFe-Ox700** (Figure 47a) et celles de **CoFe-Ox900** (Figure 47b). Les particules de **CoFe-Ox700** ont une taille maximale de 40 nm, ce qui est nettement inférieur à la taille attendue pour une particule d'oxyde formée à partir d'une particule d'ABP d'environ 250 nm. Cette taille de particules plus petite que celle attendue est probablement liée au phénomène de ségrégation de phases au sein de chaque particule. Les particules de **CoFe-Ox900** ont une taille allant de 100 à 350 nm, indiquant un frittage des particules au-dessus de **700**°C. Ce frittage des particules accompagne vraisemblablement la formation de la nouvelle phase oxyde observée par DRX.

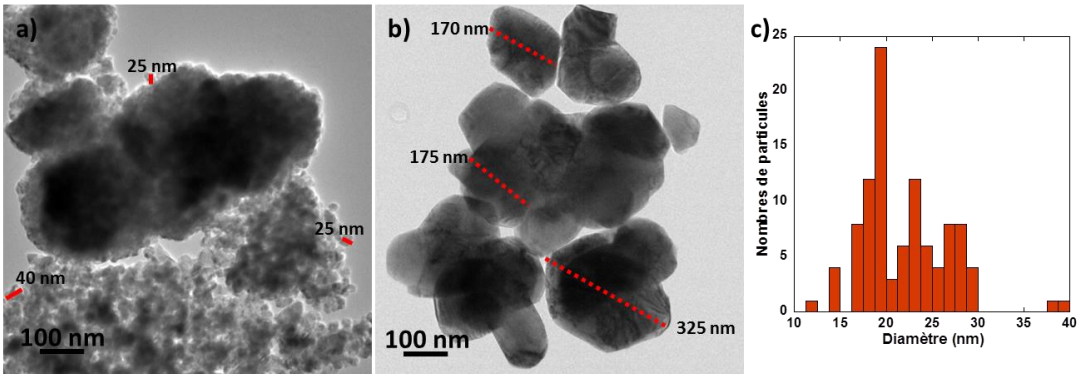


Figure 47 : *Images MET de a)* **CoFe-*Ox700*** *et b)* ***CoFe-Ox900****. c) Histogramme de distribution en taille des particules de* **CoFe-*Ox700***.

b) Analyse dispersive en énergie de particules formées à partir de CoFe

Une étude MET-HR couplée à une analyse dispersive en énergie (EDX) a été réalisée par Patricia Beaunier à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Ainsi, par EDX, le rapport Co/Fe a été mesuré pour une particule à la fois. Les Figure 48 et Figure 49 présentent les clichés MET-HR ainsi que les rapports Co/Fe déterminés par EDX donnés directement sur les zones sondées des clichés MET-HR respectivement pour **CoFe-Ox700** et **CoFe-Ox900** (taille de la sonde = 10 nm).

Les particules de l'échantillon **CoFe-Ox700** sont monocristallines et présentent des rapports Co/Fe variables allant de 4,9 (83/17) à 0,5 (33/66) (Figure 48). Le rapport Co/Fe = 0,5 est le rapport attendu pour la ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$. Le rapport Co/Fe = 4,9 est le rapport pour lequel un maximum de cobalt a pu être observé dans ces échantillons (dans **CoFe**, le rapport Co/Fe est de 1,48). La présence de fer est toujours observée dans chaque particule indiquant que l'on n'obtient jamais de particules d'oxyde Co_3O_4 pur mais bien une phase intermédiaire enrichie en fer. La distance interréticulaire de 4,68 Å mesurée sur la particule présentant le rapport Co/Fe = 4,9 (Figure 48, entourée en bleu foncé) est la distance attendue pour la famille de plans (111) de l'oxyde Co_3O_4. Pour toutes les autres particules observées sur la Figure 48, les distances interréticulaires mesurées correspondent plutôt à celles attendues pour l'oxyde $CoFe_2O_4$. Les distances interréticulaires des particules possédant un rapport Co/Fe jusqu'à une valeur de 2 présentent des plans plus proches de celles de l'oxyde $CoFe_2O_4$ que de l'oxyde Co_3O_4.

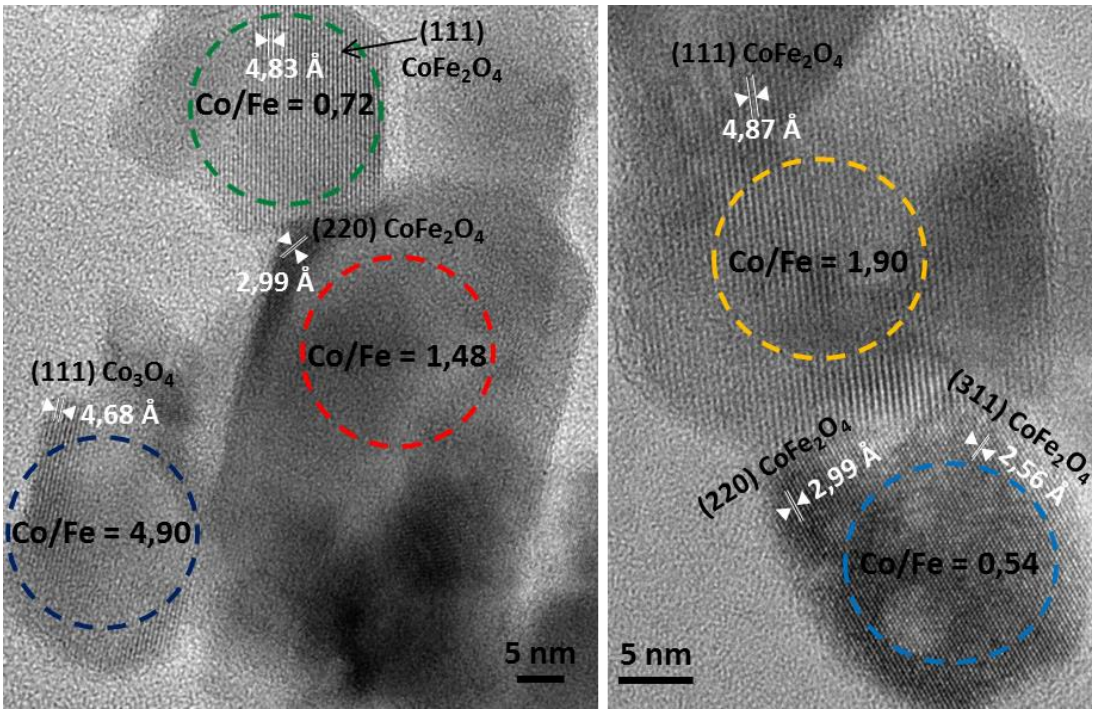


Figure 48 : *Images MET-HR et mesures EDX de* **CoFe-Ox700***.*

La Figure 49 présente un cliché MET- de **CoFe-Ox900** et un cliché à fort grossissement d'une particule, avec les résultats EDX donnés à l'intérieur des zones sondées pour trois particules (taille de la sonde = 10 nm). Les particules sont monocristallines et présentent des rapports Co/Fe beaucoup plus homogènes compris entre 1,3 (57/43) et 1,7 (63/37). Ces rapports Co/Fe sont plus proches du rapport Co/Fe de **CoFe** (1,48). Sur l'agrandissement, les plans observés présentent une distance interréticulaire de 4,75 Å pouvant être attribuée à la famille de plans (111) intermédiaire entre celles des plans (111), de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (distance interréticulaire de 4,67 Å) et de la ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$ (distance interréticulaire de 4,85 Å). Ces résultats confirment la formation observeé en DRX d'une phase unique intermédiaire entre les oxydes Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$.

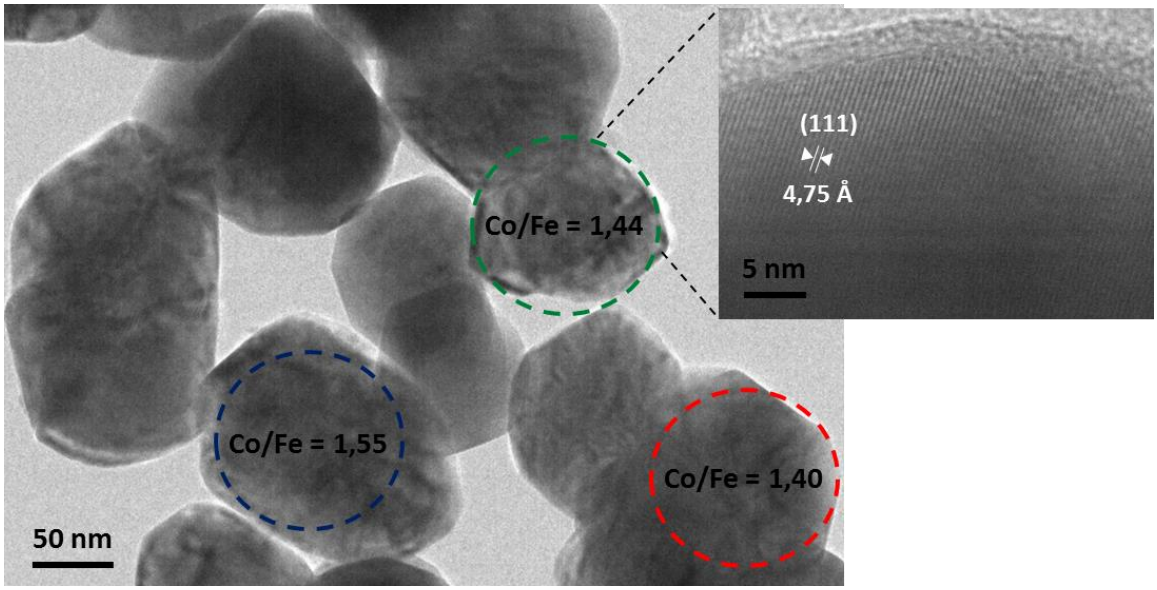


Figure 49 : *Images MET-HR et mesures EDX de* ***CoFe-Ox900****.*

Ces résultats indiquent la formation de petites particules au cours de la décomposition des ABPs jusqu'à **700**°C. Au-dessus de **700**°C, les particules frittent, conduisant à la formation de particules plus grosses et à la formation d'une phase unique d'oxyde.

5. Traitement thermique d'un mélange de sels métalliques

Une étude par DRX a également été réalisée sur des oxydes obtenus par traitement thermique d'un mélange de nitrate de Cobalt ($Co(NO_3)_2$) et de Fer ($Fe(NO_3)_3$) broyés afin d'étudier les phases d'oxydes formées en fonction de la température. Pour cela, les poudres de sels métalliques ont été broyées ensemble afin d'obtenir un mélange homogène dans des proportions semblables à la composition de l'ABP **CoFe** (4 Co pour 2,7 Fe) avant de subir le traitement thermique à **500**, **700**, **800** et **900**°C pendant 2 h. Les diffractogrammes des poudres ainsi formées sont présentés sur la Figure 50.

A **500**°C, les pics de diffraction correspondant à la structure spinelle Co_3O_4 sont bien définis alors qu'un seul pic de faible intensité pouvant être attribué à la famille de plans (311) de la structure spinelle $CoFe_2O_4$ est observé. Six autres pics de diffraction sont observés et peuvent être indexés pour come la phase α-Fe_2O_3 (hématite). A **700**°C, la phase α-Fe_2O_3 n'est pratiquement plus observée et les pics de diffraction de la structure spinelle $CoFe_2O_4$ sont maintenant bien visibles, avec des intensités comparables à celles de Co_3O_4. Enfin, jusqu'à **900**°C, les deux phases Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$ sont présentes avec des intensités comparables.

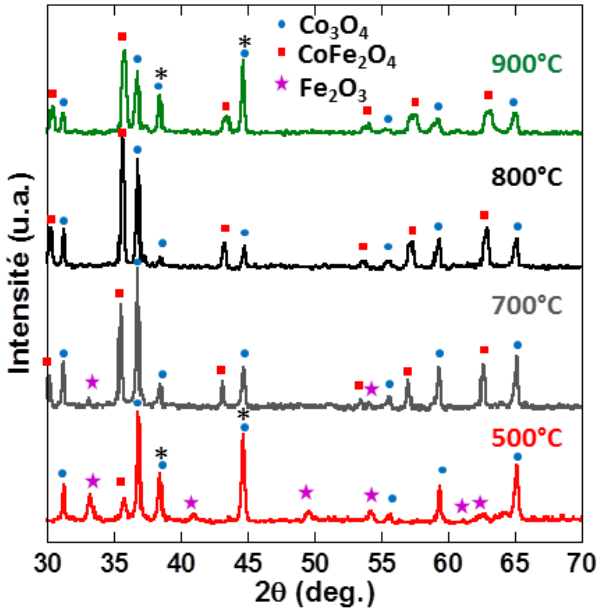


Figure 50 : *Diffractogrammes de CoFe/NO_3 calciné à **500**, **700**, **800** et **900**°C. Les pics du support en aluminium sont marqués d'un astérisque (*) lorsqu'ils ont été observés.*

Ainsi, nous observons que contrairement au traitement thermique de **CoFe**, des ségrégations de phases sont présentes sur tous les diffractogrammes. La phase α-Fe_2O_3 présente à **500**°C semble avoir servi de réservoir d'ions Fe pour la formation de la phase $CoFe_2O_4$.

6. Conclusions sur l'utilisation d'ABPs comme précurseurs d'oxyde

Le traitement thermique sous air d'ABP conduit à la formation d'oxydes avec un traitement thermique à des températures relativement basse (vers **250**°C). L'oxyde se forme dès la décomposition des ponts cyanures.

La calcination de **CoCo** conduit à la formation d'un oxyde de structure spinelle Co_3O_4. La taille des particules obtenues à **700**°C (environs 50 nm) indique qu'une particule d'oxyde correspond à la transformation d'une particule d'ABP.

Le traitement thermique de **CoFe** est plus complexe et se découpe en trois parties. Dans un premier temps, jusqu'à **500**°C, on observe la formation d'une phase mixte d'oxyde de structure spinelle désordonnée ou de petite taille proche de la structure spinelle Co_3O_4. Ensuite, entre **500** et **850**°C, la phase proche de la phase thermodynamiquement stable $CoFe_2O_4$ (**Phase 2**) cristallise et augmente en intensité en se servant la phase proche de la phase Co_3O_4 (**Phase 1**) comme réservoir d'ions Co. A **700**°C, l'intensité des deux phases (**Phase 1** et **Phase 2**) est d'intensité comparable. Enfin, on obtient une phase unique de composition $Co_4Fe_{2,7}O_{8,9}$ (ou $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$). La taille des particules obtenues à **700**°C (environs 25 nm) indique que la ségrégation de phases s'accompagne de la division des particules d'oxyde. Celles-ci sont toutes monocristallines et présentent des compositions chimiques variables en Co et en Fe. Au-dessus de **700**°C, les particules frittent, conduisant à la formation de la phase unique d'oxyde. Les particules obtenues sont aussi monocristallines et présentent toutes la même composition chimique. Ainsi, la calcination d'ABP bimétallique permet la formation d'oxyde mixte avec ou sans ségrégation de phase en fonction de la température choisie. Au contraire, pour les mêmes températures, il est impossible d'obtenir une phase unique en traitant thermiquement un mélange de sels métalliques.

III. ABPs précurseurs de métaux et d'alliages

Le traitement d'ABP sous atmosphère réductrice mène à la formation de métaux ou d'alliage métalliques. Les traitements thermiques ont été effectués en utilisant un mélange composé de 95% d'argon et de 5% de dihydrogène (Ar/5% H_2).

1. Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques

La Figure 51 présente les ATD/ATG de **CoCo** et **CoFe** effectuées sous Ar/5% H_2 avec une rampe de montée en température de 5°C/min.

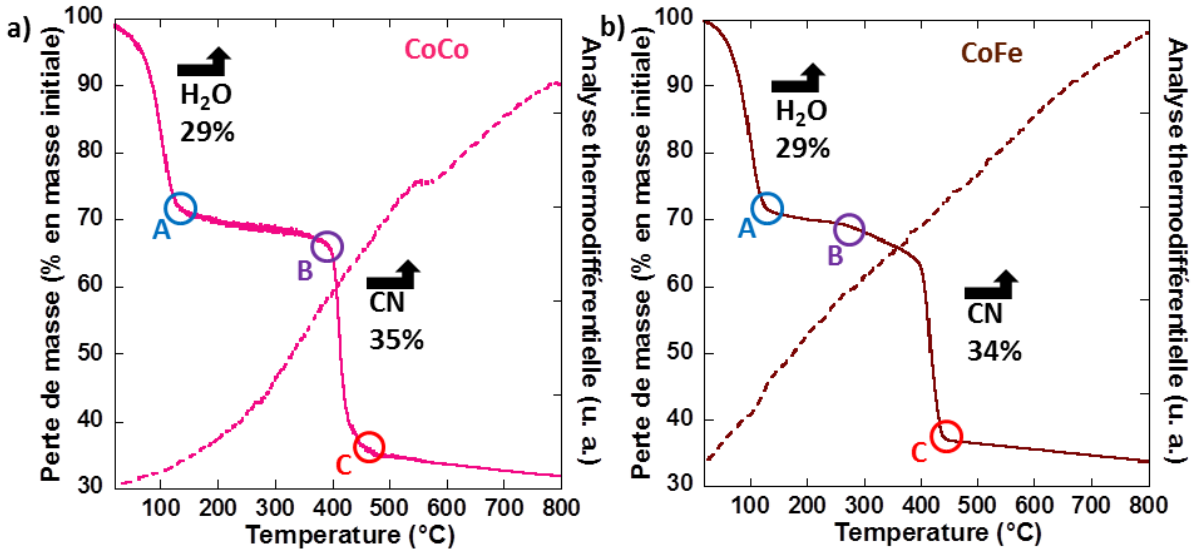


Figure 51 : *Courbes d'analyse thermique de a) **CoCo** et b) **CoFe**. Les courbes de perte de masse sont représentées en trait plein et les analyses thermodifférentielles en pointillé.*

Les courbes ATD sont très différentes de celles effectuées sous air. En effet, aucun pic exothermique associé à une importante perte de masse n'est observé.

Les courbes ATG de **CoCo** et **CoFe** sous atmosphère réductrice ont, au contraire, une allure très proche de celles obtenues sous atmosphère oxydante et peuvent également être découpées en 4 parties :

La dernière partie se situant après le point **C** est marquée par une légère décroissance de la masse. Au-dessus de cette température, le composé évolue peu. Il s'agit du produit obtenu après l'élimination des ponts CN et la formation de la phase Co métallique pour **CoCo** (paragraphe II.1). Pour **CoFe**, l'élimination des ponts cyanure conduit à la formation d'une phase métallique avec une composition globale $Co_4Fe_{2,7}$ (paragraphe II.1). Ce palier correspond à la perte de 78% et 77% de la masse initiale respectivement pour **CoCo** et **CoFe**. Ces pertes de masse correspondent bien aux valeurs attendues pour les transformations $K_{0,1}Co_4[Co(CN)_6]_{2,7} \bullet 20\ H_2O$ → Co métallique et $K_{0,1}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7} \bullet 18{,}9\ H_2O$ → $Co_4Fe_{2,7}$ métallique.

La première partie, qui s'arrête au point **A**, correspond pour **CoCo** et **CoFe**, à une de perte de masse de 29% de la masse initiale, identique à celle sous air. Cette première perte de masse correspond à l'élimination des molécules d'eau composant les ABPs. La valeur de cette perte de masse correspond bien à celle des molécules d'eau dans les formules de **CoCo** et **CoFe** obtenues par l'analyse élémentaire. Ainsi, la deuxième partie qui s'étend entre les points **A** et **B** correspond à un palier où **CoCo** et **CoFe** sont complètement déshydratés de formule chimique $K_{0,1}Co_4[Co(CN)_6]_{2,7}$ et $K_{0,1}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}$.

La troisième partie, qui va du point **B** au point **C**, correspond à une nouvelle perte de masse. Pour **CoCo**, la perte de masse représente 35% de la masse initiale et s'étend de 380 à 460°C. Cette

perte de masse est attribuée à l'élimination des ponts cyanures et à la formation du Co métallique. Pour **CoFe**, cette perte de masse peut se diviser, comme dans le cas du traitement sous air, en deux pertes de masse distinctes liées à la présence de deux types de paires autour des ponts cyanure induit par la présence d'un transfert de charge dans les enchainements Co^{II}-NC-Fe^{III} pour former Co^{III}-NC-Fe^{II} (cf. paragraphes II.1.a et II.2.a). La perte de masse représente 34% de la masse initiale et s'étend de 270 à 445°C. Plus précisément, la première partie de cette perte de masse s'étend de 270 à 380°C et la seconde de 380 à 445°C. Nous attribuons ces deux pertes de masse à l'élimination des ponts cyanures dans des enchaînements Co^{II}-NC-Fe^{III} pour la première et Co^{III}-NC-Fe^{II} pour la seconde (cf. paragraphe II.1).

2. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans cette partie, je vais présenter dans un premier temps l'étude par DRX de **CoCo** et de **CoFe** après un traitement thermique sous Ar/5% H_2 à **700**°C pendant 2 h afin de déterminer la phase obtenue. Je présente ensuite un suivi in-situ par DRX en température de la transformation de **CoCo** et **CoFe** en métal ou alliage. Pour cette étude, les ABPs sont chauffés sous argon uniquement, le dispositif ne permettant pas d'utiliser un flux avec du dihydrogène.

a) DRX après traitement thermique à 700°C sous Ar/5% H_2

La Figure 52 présente les diffractogrammes des poudres obtenues après calcination de **CoCo** et **CoFe** à **700**°C sous Ar/H_2. Ces échantillons seront par la suite appelés respectivement **CoCo-Red700** et **CoFe-Red700.**

Le diffractogramme de **CoCo-Red700** (Figure 52a) présente 3 pics de diffraction pouvant être indexés pour la structure cfc du Co métallique (**Annexe 5**). Le diffractogramme de **CoFe-Red700** (Figure 52b) possède également 3 pics de diffraction pouvant être indexés pour la structure cubique de l'alliage métallique CoFe. Les paramètres de maille obtenus sont pour **CoCo-Red700** de a = 3,54 ± 0,02 Å et pour **CoFe-Red700** de a = 2,84 ± 0,02 Å, ce qui est en accord avec les données de la littérature pour une structure Co métallique (3,55 Å) et des structures d'alliage CoFe (2,85 Å), Co_7Fe_3 (2,84 Å) ou Co_3Fe_7 (2,86 Å) (**Annexe 5**). Il est important de noter que **CoFe-Red700** ne présente aucune démixtion de phase contrairement à **CoFe-Ox700.** En appliquant la formule de Scherrer, la taille des cristallites est estimée à 32 nm pour **CoCo-Red700** et à 45 nm pour **CoFe-Red700**. Ces tailles correspondent à celles attendues pour la transformation d'une particule d'ABP en une particule monocristalline de métal ou d'alliage (diminution d'environ 93% du volume de l'ABP).

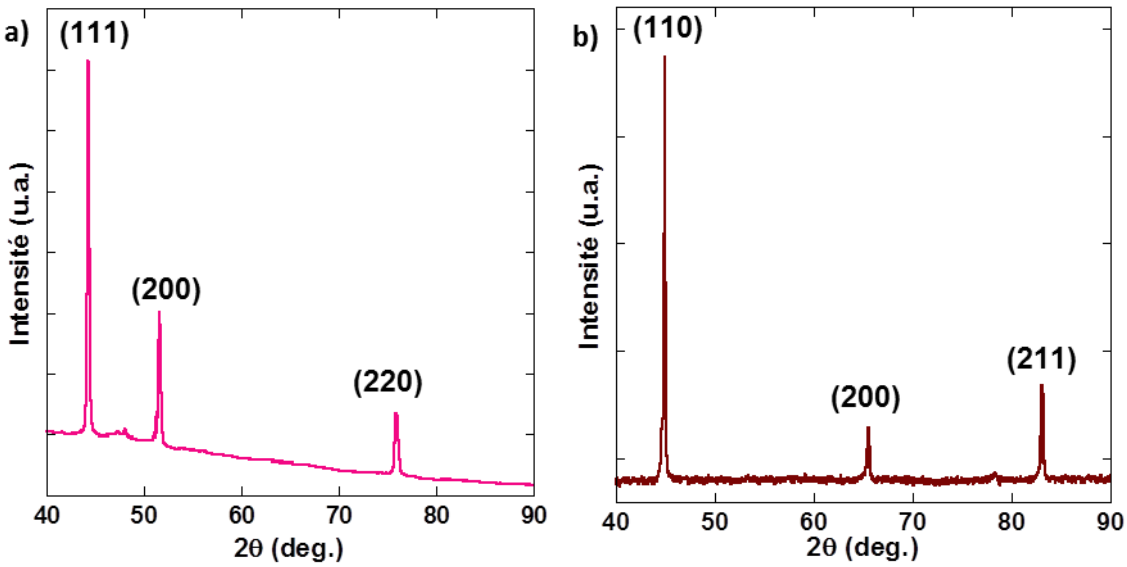


Figure 52 : *Diffractogrammes de rayons X de a) **CoCo-Red700** et b) **CoFe-Red700**.*

b) Etude de la calcination de CoCo et CoFe in-situ par DRX sous Ar

La transformation de **CoCo** et **CoFe** en métal ou en alliage a été suivie in-situ par DRX à l'aide d'un diffractomètre équipé d'une chambre haute température (HTK) sous un flux continu d'Argon.

La Figure 53a présente les diffractogrammes de **CoCo** enregistrés aux températures **20**, **100**, **200**, **250**, **300** et **400**°C pour des valeurs de 2Θ comprises entre 15 et 50°. La Figure 53b est l'agrandissement de ces diffractogrammes entre 15 et 20° sur la gamme autour du pic (200).

Les diffractogrammes présentés sur la Figure 53a montrent qu'à partir de **100**°C, les pics de diffraction (220), (400) et (420) de l'ABP perdent fortement en intensité. Le pic (200) est toujours présent jusqu'à **300**°C, bien que son intensité ait bien diminué, indiquant la persistance d'une partie de l'ABP CoCo à cette température. A **300**°C, deux pics sont apparus à 36 et 42° pouvant être indexés pour la structure cfc de l'oxyde CoO [91]. Ces deux pics attribués à l'oxyde CoO ainsi que le pic (200) de l'ABP disparaissent à **400**°C.

À **400**°C, 4 pics fins (marqué par un astérisque *) apparaissent et sont attribués au support en alumine, ce qui indique une forte réduction de la taille de l'échantillon ou l'apparition de craquelures laissant apparaître le support en dessous de l'échantillon. Un pic à 43,8° (marqué par un point vert ●) apparaît également et peut être indexé comme le pic (111) de la structure cfc du cobalt métallique. La Figure 53b permet d'étudier l'évolution de la raie (200) qui reflète la contraction de la maille de l'ABP avec une réduction du paramètre de maille (a) de 0,40 Å entre l'ABP à **20**°C et à **300**°C, ce qui est proche de celle observée sous air.

En résumé, dans ces conditions, la décomposition complète de **CoCo** s'effectue aux alentours de **300**°C pour former une phase oxyde CoO avant d'être complètement réduite en Co métallique à **400**°C.

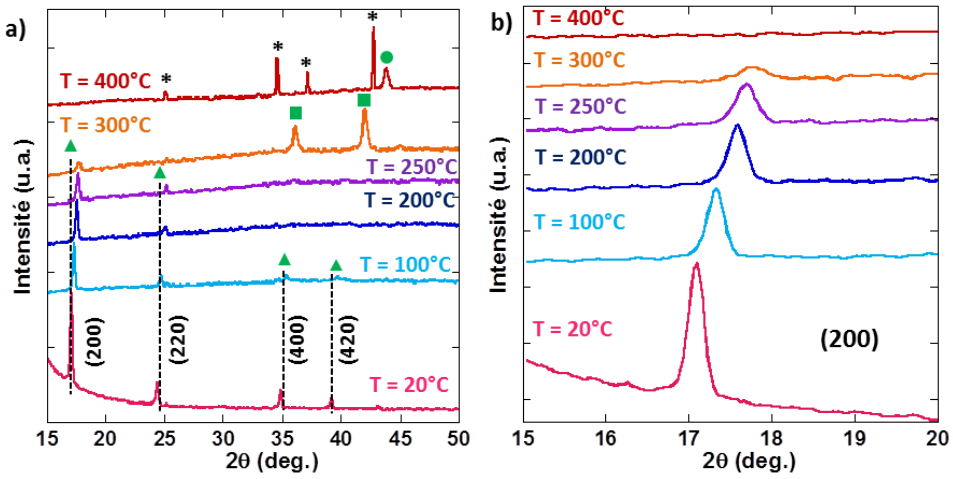


Figure 53 : *Diffractogrammes de CoCo à 20, 100, 200, 250, 300 et 400°C a) entre 15 et 50° et b) agrandissement du pic (200) de l'ABP sur la gamme 15-20°. Les pics du support en alumine sont marqués d'un astérisque (*), ceux de l'ABP CoCo par un triangle vert (▲) ceux de l'oxyde CoO par un carré vert (■) et ceux du Co métallique par un rond vert (●).*

Au-dessus de la température correspondant à l'apparition de la phase métallique (**400**°C), nous avons changé la gamme d'enregistrement des diffractogrammes. La Figure 54 présente les diffractogrammes de **CoCo** enregistrés sur la gamme 40 - 70° aux températures **400** et **700**°C afin de confirmer la structure du Co métallique à l'aide d'un deuxième pic. Sur le diffractogramme à **400**°C, le pic (111) du Co métallique à 2Θ = 43,83° est toujours présent et un pic apparaît aussi à 51°, correspondant au pic (200) du Co métallique et confirmant ainsi cette structure. A **700**°C, les pics (111) et (200) se décalent légèrement vers les plus petites valeurs de 2Θ, indiquant une dilatation de la maille. En utilisant la formule de Scherrer, des tailles de particules peuvent être estimées à 11 nm pour **CoCo** à **400**°C, ce qui est en désaccord avec la transformation d'une particule d'ABP en une particule de Co métallique, mais peut s'expliquer par un faible taux de cristallinité des particules à cette température. On retrouve cependant une taille de cristallite de 37 nm pour **CoCo** à **700**°C, ce qui est cette fois en accord avec la taille attendue pour la transformation d'une particule d'ABP en une particule de Co métallique.

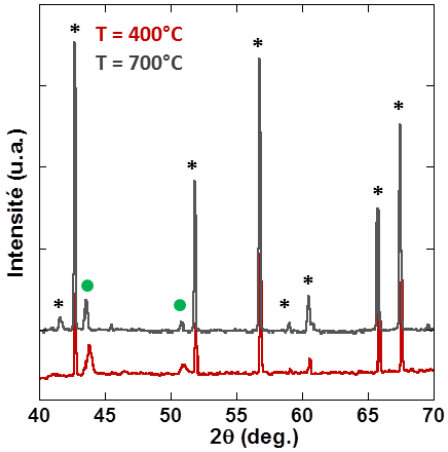


Figure 54 : *Diffractogrammes sous Ar de CoCo à 400 et 700°C entre 40 et 70°. Les pics du support en alumine sont marqués d'un astérisque (*) et ceux du Co métallique par un rond vert (●).*

La Figure 55a présente les diffractogrammes de **CoFe** enregistrés aux températures **20**, **100**, **150** et **175**°C pour des valeurs de 2Θ comprises entre 15 et 50°, et la Figure 55b l'agrandissement autour du pic (200) de ces diffractogrammes entre 15 et 20°.

La Figure 55a montre qu'à **100** et **150**°C, seul le pic (200) de l'ABP CoFe a conservé une forte intensité, alors que tous les autres pics se sont effondrés. A **175**°C, plus aucun pic de diffraction n'est visible. La disparition du pic (200) entre **150** et **175**°C indique la température de décomposition ou d'amorphisation de **CoFe**. La Figure 55b présente l'agrandissement autour du pic (200) de l'ABP CoFe. Un décalage du pic (200) vers les grandes valeurs de 2Θ est observé entre **20**°C et **150**°C, reflétant une diminution du paramètre de maille de 0,41 Å, ce qui est identique à **CoCo** entre **20**°C et **300**°C. La contraction du réseau de **CoFe** et la diminution de l'intensité des pics de diffraction à plus basse température que dans le cas de **CoCo** peuvent être liées à la présence du transfert de charge Co^{II}-NC-Fe^{III}→ Co^{III}-NC-Fe^{II} (cf. paragraphe II.3.c).

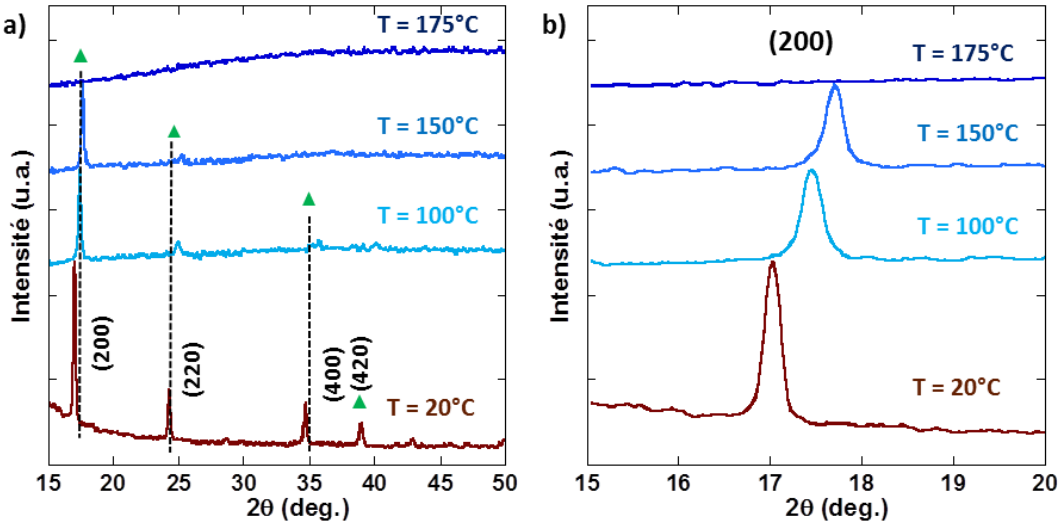


Figure 55 : *Diffractogrammes de **CoFe** à **20**, **100**, **150** et **175**°C a) entre 15 et 50° et b) agrandissement du pic (200) de l'ABP sur la gamme 15-20°. Les pics de l'ABP CoFe sont indiqués par un triangle vert (▲).*

La Figure 56 présente les diffractogrammes entre 40 et 70° de **CoFe** enregistrés aux températures **200**, **500** et **700**°C.

A **200**°C, le diffractogramme ne présente toujours pas de pic de diffraction, comme celui à **175**°C indiquant que la phase est toujours amorphe. Sur le diffractogramme à **500**°C, deux pics apparaissent à 44,55 et 64 ,88° pouvant être attribués respectivement aux pics (110) et (200) d'une structure cubique de type CoFe métallique. De plus, seuls deux pics du support peuvent être discernés à 66,8 et 67,6°. Toutefois, les pics du support à 42,7° (I = 94,6%), 51,8° (I = 46,2%) et 56,8° (I = 89,5%) ne sont pas observés alors que leur intensité est supérieure ou identique à celles des pics à 66,8 (I = 33,4%) et 67,6° (I = 50,5%) (**Annexe 4**), ce qui indique une évolution de l'échantillon au cours de l'acquisition. La présence des pics du support aux hautes valeurs de 2Θ, donc après une plus longue exposition de l'échantillon à **500**°C que pour les faibles valeurs de 2Θ, semble indiquer qu'une

contraction de l'échantillon et/ou que l'apparition de craquelures laissant apparaître le support en dessous de l'échantillon s'opère au cours de la mesure, expliquant ainsi l'absence des pics plus intenses du support avant 66°.

A **700**°C, des pics intenses pouvant être attribués au support sont présents. Les pics de diffraction attribués aux familles de plans (111) et (200) de la structure CoFe métallique sont toujours présents mais sont maintenant de faible intensité par rapport à ceux du support. De plus, les pics (111) et (200) de la structure CoFe métallique sont de plus faible intensité que ceux obtenus à **500**°C, ce qui peut s'expliquer par la forte contraction de l'échantillon à **700**°C.

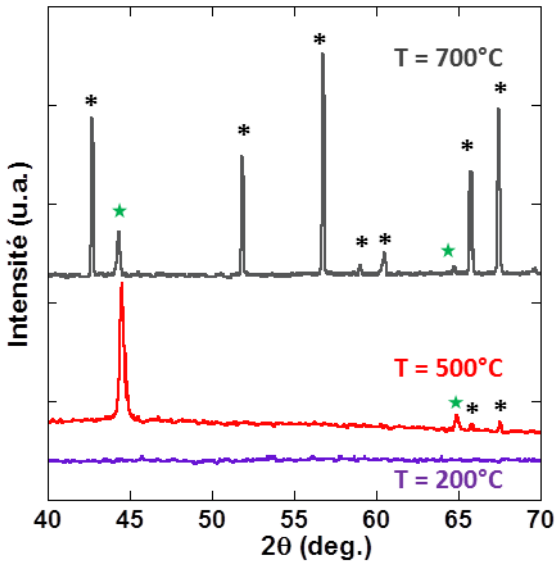


Figure 56 : *Diffractogrammes de **CoFe** à **200**, **500** et **700**°C entre 40 et 70°. Les pics du support en alumine son marqués d'un astérisque (*) et ceux correspondant au CoFe métallique par une étoile verte (★).*

3. Microscopie électronique à transmission

Ici, nous présentons les résultats de l'étude par MET et par MET-HR couplée à de l'EDX des échantillons **CoCo-Met700** et **CoFe-Met700**.

a) Images MET

La Figure 57 présente des clichés représentatifs de **CoCo-Met700**. Les particules ont des formes sphériques ou ovales. La distribution en taille est très variable, allant de 20 nm à 250 nm alors que la taille estimée par DRX était d'environ 30 nm. Les particules ont une taille plus importante que si elles provenaient de la transformation d'une seule particule d'ABP (sauf les plus petites), indiquant qu'il y a eu du frittage durant la formation des particules d'alliages. Les particules sont entourées d'une coquille moins contrastée, donc moins dense, faisant entre 5 et 10 nm d'épaisseur.

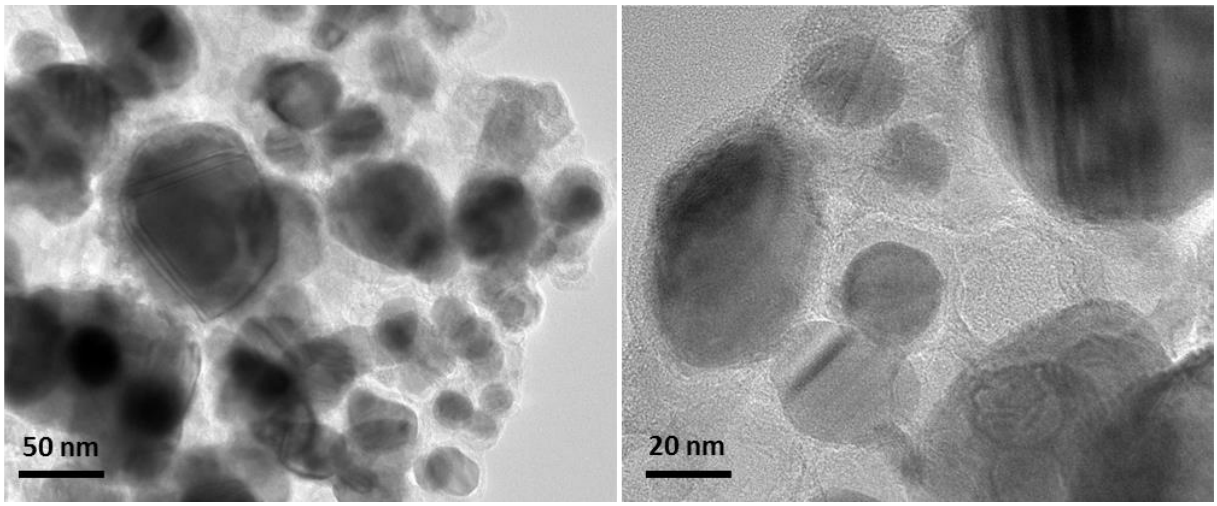


Figure 57 : *Images MET de CoCo-Met700.*

La Figure 58 présente des clichés représentatifs de **CoFe-Met700**. Les particules **CoFe-Met700** ressemblent à celles de **CoCo-Met700** avec une forme entre sphérique et pseudo-cubique et une distribution en taille variable allant de 20 nm et jusqu'à 250 nm alors que la taille estimée par DRX était d'environ 45 nm. Les plus petites particules ont une taille ont attendue pour des particules formée par la transformation d'une seule particule d'ABP. Toutefois, la présence de très grandes particules (environs 250 nm) indiquent qu'il y a eu du frittage durant la formation des particules d'alliages. Les particules sont également entourées d'une coquille moins contrastée, faisant entre 5 et 10 nm d'épaisseur.

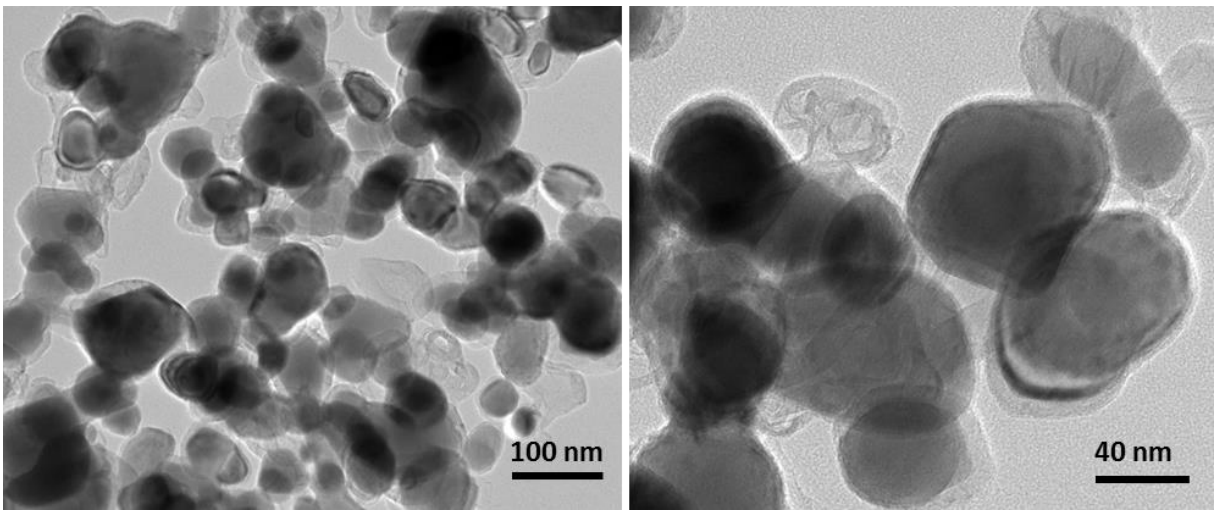


Figure 58 : *Images MET de CoFe-Met700.*

b) MET à haute résolution et analyse dispersive en énergie de CoFe

La Figure 59 présente un cliché MET-HR de **CoCo-Met700**, qui montre que les particules sont monocristallines avec des distances interréticulaires pouvant être attribué à la famille de plans (111) du Co métallique. Pour la coquille, nous trouvons une distance interréticulaire de 3,33 Å, qui correspond à la distance séparant deux plans de graphite (3,35 Å) [92-93].

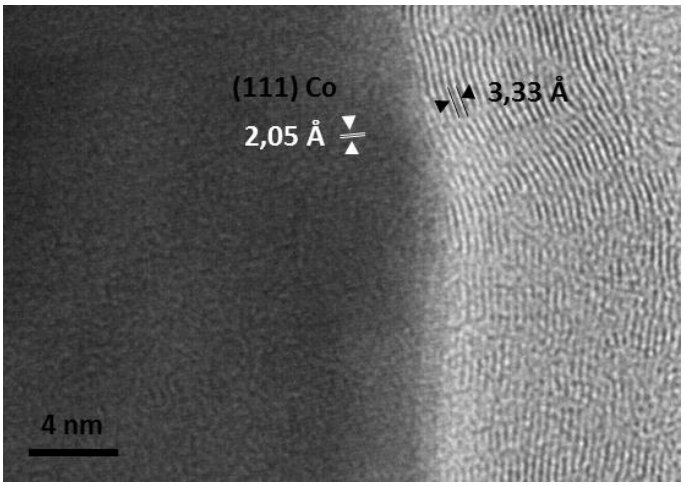


Figure 59 : *Image MET-HR de CoCo-Met700.*

La Figure 60 présente des clichés MET-HR de **CoFe-Met700** ainsi que les rapports Co/Fe mesurés par EDX dans les zones entourées. Les particules sont monocristallines et présentent toutes des rapports Co/Fe autour de 1,5, ce qui correspond bien au rapport Co/Fe présent dans **CoFe** (1,48). La distance interréticulaire mesurée sur le cliché de droite (2,02 Å) est la distance attendue pour la famille de plans (110) de l'alliage CoFe. La MET-HR permet encore une fois d'observer la coquille de graphite autour des particules de **CoFe-Met700**. Le traitement thermique de **CoFe** sous atmosphère réductrice conduit donc à la formation de particules d'alliage de composition chimique homogène correspondant au rapport Co/Fe dans l'ABP (1,48).

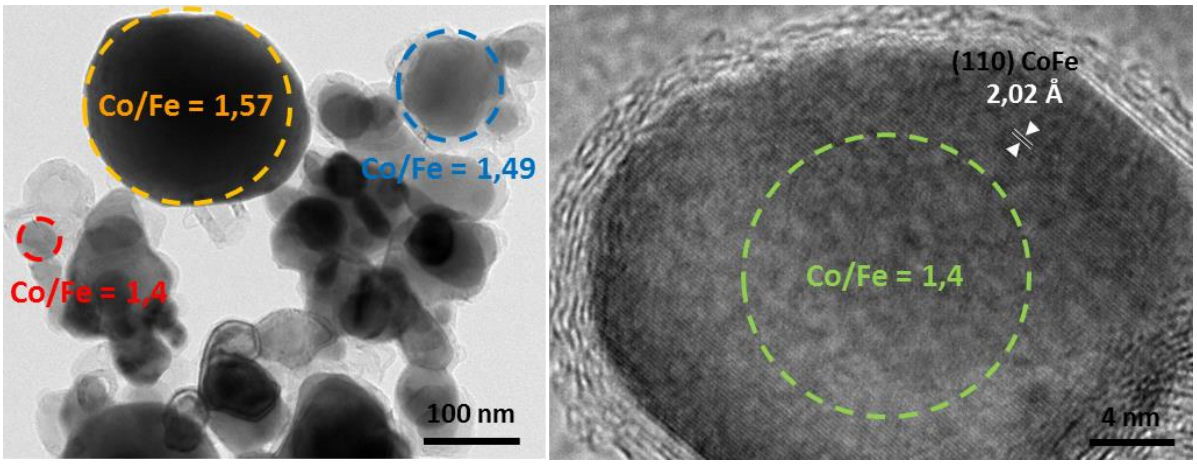


Figure 60 : *Images MET-HR et mesures EDX de CoFe-Met700.*

c) Conclusions

Le traitement thermique d'ABPs sous Ar/5% H_2 conduit à la formation de particules monocristallines de taille assez variable entre 20 et 250 nm, indiquant des phénomènes de frittage au cours du traitement thermique. Les particules sont toutes entourées d'une coquille de graphite. Aucune démixtion de phases n'est observée pour le produit formé à partir de **CoFe** et les particules présentent toutes un rapport Co/Fe correspondant à celui de l'ABP, ce qui indique la formation d'une phase mixte $Co_4Fe_{2,7}$.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la transformation d'ABPs monométallique **CoCo** et bimétallique **CoFe** en oxyde et alliage. Il a été montré qu'il est effectivement possible de former des particules d'oxydes et d'alliage métallique en se servant d'ABP comme précurseur.

L'ABP monométallique **CoCo** a été choisi dans un premier temps afin de d'étudier la transformation d'un système simple ne conduisant pas à une ségrégation de phases. La décomposition de **CoCo** sous atmosphère oxydante conduit à la formation de particules d'oxyde spinelle Co_3O_4 dès 250°C. Dans un premier temps, l'ABP subi une déshydratation conduisant à une modification structurale observable par DRX accompagnée d'une diminution du paramètre de maille. Ensuite s'opère la décomposition des ponts cyanures et la formation de la phase oxyde. Enfin, il y a augmentation de la cristallinité des particules ainsi que l'apparition de frittage au-delà de 700°C. Les particules obtenues sont monocristallines et présentent à **700**°C une grande homogénéité de taille. La décomposition de **CoCo** sous atmosphère réductrice conduit à la formation de particules de Co métallique dès 400°C. Les particules formées sont monocristallines et ont une taille assez variable, allant de 20 à plus de 250 nm.

Afin d'étudier un système bimétallique pour la formation d'oxyde mixte et d'alliage, le choix s'était porté sur l'ABP **CoFe**. **CoFe** est composé de 4 Co et 2,7 Fe par maille, ce qui le rend susceptible de présenter des ségrégations de phases. Ainsi, la transformation de **CoFe** sous atmosphère oxydante est complexe. En effet, en fonction de la température du traitement thermique, une ségrégation de phase est observée ou non et la décomposition de l'ABP conduit à la formation d'une ou deux phases d'oxydes spinelles. Entre la température où la décomposition des ponts cyanure s'effectue (vers 200°C) jusqu'à 500°C, une seule phase d'oxyde est formé. De 500°C à 850°C, deux phases d'oxydes spinelles, proches des phases thermodynamiquement stables Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$, sont présentes. A 900°C, il ne reste plus qu'une seule phase oxyde de composition chimique $Co_4Fe_{2,7}O_{8,9}$ intermédiaire entre les deux phases Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$. Ainsi, nous montrons la possibilité de former des oxydes mixtes à partir d'ABP bimétallique, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on traite thermiquement dans les même conditions un mélange de sels métalliques $Co(NO_3)_2$ et $Fe(NO_3)_3$. En contrôlant la température du traitement thermique, nous pouvons contrôler la ou les phases formées. Dans le cas du traitement thermique sous atmosphère réductrice, la présence de démixtion de phases n'a pas été observée et on a la formation de particules monocristallines de structure cubique (type CsCl) d'un alliage CoFe vraisemblablement de composition chimique $Co_4Fe_{2,7}$.

Les ABPs sont donc des précurseurs intéressant pour l'élaboration d'oxydes et d'alliages. Ils permettent la formation de phases thermodynamiquement stables et de structures particulières. Il est donc possible d'ajuster la phase oxyde ou alliage en ajustant la composition chimique de l'ABP.

Chapitre III

Nanocomposites ABP/SiO_2 précurseurs de nanocomposites Oxyde/SiO_2 et Alliage/SiO_2

Nous venons de présenter l'étude de la transformation de poudre d'ABPs en oxydes et en alliages métalliques. Nous allons maintenant nous intéresser à la transformation d'ABPs en oxydes et en alliages métalliques à l'échelle nanométrique. Pour cela, les ABPs ont été mis en forme grâce à l'utilisation d'une matrice solide mésostructurée. L'utilisation de monolithe mésoporeux va permettre de mener cette étude sur une quantité de matière plus importante que celle pouvant être obtenue en confinant des particules d'ABPs dans les nanoperforations d'un film mince. Comme pour les poudres d'ABP dans le chapitre précédent, nous avons traité thermiquement les nanocomposites ABP/SiO_2 sous atmosphères contrôlées afin d'étudier l'influence du confinement sur la transformation des particules d'ABPs.

Des études antérieures menées au laboratoire ont montré qu'il était possible d'obtenir des monolithes présentant une mésoporosité ordonnée et contenant des ions métalliques Co^{2+} répartis de façon homogène sur les parois internes (Chapitre I). La mésoporosité des monolithes de silice est utilisée comme nanoréacteur pour la formation des particules d'ABP qui prennent la forme de ce moule rigide [25, 61, 63, 83]. La méthode mise au point au laboratoire permet d'obtenir des nanocomposites ABP/SiO_2 sans formation de particules à l'extérieur de la porosité. Nous avons donc utilisé ces nanocomposites, dans lesquels les particules d'ABP sont de taille nanométrique, pour étudier la transformation de nanoparticules d'ABP en oxydes et alliages métalliques ayant une taille, une forme et une composition chimique contrôlées.

Les nanocomposites élaborés à partir de monolithes de silice mésoporeux peuvent être particulièrement intéressants dans de nombreux domaines tels que le magnétisme ou la catalyse. En effet, le grand nombre de mises en forme possibles aux échelles macro et nanométriques des monolithes les rendent particulièrement attractifs pour l'intégration directe dans des dispositifs mais également pour des études fondamentales (ex : effet de la taille et de la forme des particules…).

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et la caractérisation des nanocomposites ABP/SiO_2 contenant d'abord de l'ABP monométallique **CoCo** puis de l'ABP bimétallique **CoFe**. Nous présenterons ensuite l'étude de la transformation de l'ABP confiné en oxyde puis en alliage métallique par traitement thermique des nanocomposites, respectivement sous atmosphère oxydante (air) et sous atmosphère réductrice (Ar/5% H_2). Nous présenterons, pour les deux atmosphères, l'optimisation du traitement thermique et la caractérisation de ces systèmes. Compte tenu des problèmes potentiels de démixtion de phase qui peuvent avoir lieu lors de la transformation d'ABPs polymétalliques en oxyde et en alliage (Chap. II), nous avons choisi d'étudier dans un premier temps le nanocomposite ABP/SiO_2 contenant l'ABP **CoCo** afin de déterminer les conditions optimales de traitement thermique. Ensuite, nous avons étudié le nanocomposite ABP/SiO_2 contenant l'ABP **CoFe** en utilisant les conditions préalablement optimisées. L'optimisation du traitement thermique est nécessaire afin d'obtenir des nanocomposites présentant une organisation de la mésoporosité

parfaitement préservée mais également des particules bien confinées dans la porosité et donc ayant un diamètre limité par celui des pores. Dans le cas du traitement thermique sous air, nous avons choisi de comparer les nanocomposites Oxyde/SiO_2 obtenus à partir de la méthode que nous proposons, consistant à calciner des nanocomposites ABP/SiO_2, à ceux obtenus en utilisant une méthode couramment utilisée dans la littérature. Cette méthode consiste à imprégner un monolithe de silice mésoporeux sans cation Co^{2+} par des solutions de sels métalliques, ici du nitrate de cobalt ou un mélange de nitrates de cobalt et de fer, qui sont ensuite traités thermiquement dans les mêmes conditions.

I. Synthèse des nanocomposites ABP/SiO_2

Dans cette partie nous présentons l'élaboration et les caractérisations du monolithe mésoporeux contenant des ions Co^{2+} ainsi que des nanocomposites ABP/SiO_2. Deux types de nanocomposites ABP/SiO_2 ont été envisagés : un monolithe contenant l'ABP monométallique **CoCo** qui sera par la suite appelé **Mono CoCo**, et un monolithe contenant l'ABP bimétallique **CoFe** qui sera par la suite appelé **Mono CoFe**.

Le processus d'élaboration consiste en deux étapes : la synthèse d'un monolithe de silice mésoporeux de structure hexagonale 2D contenant le cation Co^{2+} suivie de son imprégnation avec une solution d'hexacyanométallate(III) (M^{3+} = Co^{3+} ou Fe^{3+}) afin de précipiter l'ABP à l'intérieur des pores (Chapitre I, paragraphe IV.2.b).

1. Synthèse et caractérisation des monolithes

Le monolithe de silice mésoporeux 2D-hexagonal contenant les ions Co^{2+} est élaboré par polymérisation du TMOS en présence de P123 (m_{P123}/m_{TMOS} = 0,6) en utilisant une solution aqueuse acide (pH = 1,4) contenant du nitrate de cobalt(II) ($n_{Co^{2+}}/n_{Si}$ = 1%) pour initier l'hydrolyse et la condensation [61]. Les ions Co^{2+} sont complexés par les fonctions –O– du P123, permettant ainsi de localiser les cations Co^{2+} dans les canaux formés par les micelles du copolymère à bloc. Les monolithes contenant les ions Co^{2+} ainsi obtenus sont roses, et leur spectre UV-Visible est caractéristique d'espèces Co^{2+} dans un environnement octaédrique (Oh) de type $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. La libération de la porosité se fait par décomposition thermique du P123 à 500°C. Après ce traitement thermique, les monolithes deviennent bleus. Ce changement de couleur est dû à une thermohydrolyse des espèces Co^{2+} (Oh) pour former des espèces tétraédriques (Td) de Co^{2+} hydroxylées de type $[Co(OH)_4]^{2-}$ [63]. Les ions Co^{2+} peu ou pas condensés sont répartis de façon homogène le long de la paroi des murs de silice. Ce composé sera par la suite appelé **Mono Co^{2+}**. Cette synthèse permet de former, de façon très reproductible, des xérogels présentant une organisation hexagonale avec insertion de cations répartis de façon homogène sur la paroi des pores.

Nous avons également utilisé des monolithes de silice mésoporeux 2D-hexagonal sans cation métallique élaborés suivant le même protocole mais en initiant l'hydrolyse et la condensation de la silice par une solution aqueuse acide (pH = 1,4) sans cation. Cette échantillon est appelé par la suite **Mono Vierge**. Ces monolithes sont utilisés comme monolithe de référence non modifié pour étudier l'effet du traitement thermique sur l'organisation de la porosité et comme monolithe de départ pour la synthèse des nanocomposites obtenus par imprégnation avec des sels métalliques.

L'organisation de la porosité des monolithes **Mono Co^{2+}** et **Mono Vierge** a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). **Mono Co^{2+}** a également été étudié par microscopie électronique en transmission (MET).

Les diffractogrammes aux petits angles de **Mono Co^{2+}** et **Mono Vierge** sont présentés sur la Figure 61. Les deux diffractogrammes présentent trois pics pouvant être attribués aux raies de diffraction (100), (110) et (200) d'une structure 2D-hexagonale (P6mm) [62]. Le paramètre de maille (a) de **Mono Co^{2+}** et **Mono Vierge** est de 9,6 ± 0,2 nm. En **Annexe 4** sont présentés les tableaux récapitulatifs des calculs des paramètres de maille extraits des études SAXS de **Mono Co^{2+}** et **Mono Vierge** mais également de toutes les mesures SAXS qui suivent dans ce chapitre.

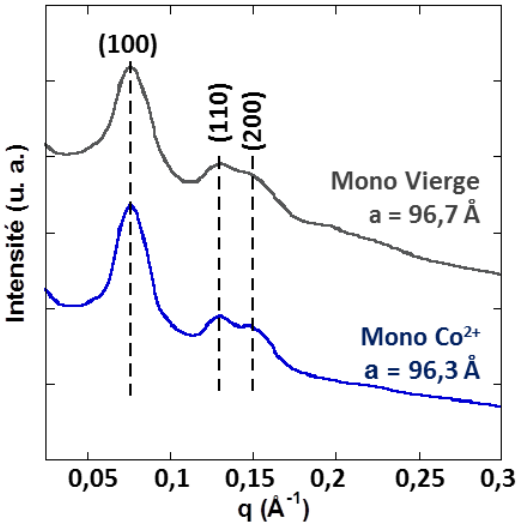


Figure 61 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de Mono Vierge et Mono Co^{2+}.*

Les clichés de microscopie électronique à transmission de **Mono Co^{2+}** ont été effectués sur des coupes microtomées de 70 nm d'épaisseur et sont représentés sur la Figure 62. Les images présentent des zones sombres correspondant aux murs de silice. L'image MET de la coupe transversale des monolithes présente une structure en « nid d'abeille » caractéristique d'une porosité 2D-hexagonale, visualisée sur la Figure 62a par les traits en pointillé rouge. **Mono Co^{2+}** présente des pores de 6 nm de diamètre et une distance interpores de 9 nm. L'image MET de la coupe longitudinale montre les pores cylindriques parallèles les uns par rapport aux autres, comme attendu pour une organisation de type 2D-hexagonale (Figure 62b).

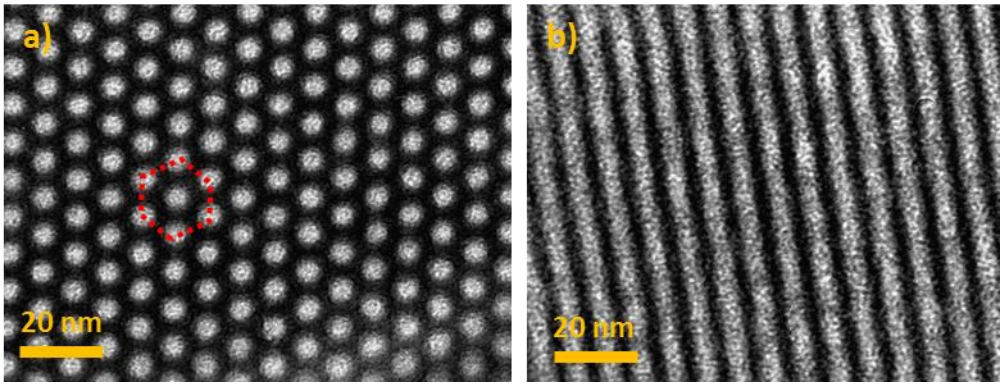


Figure 62 : *Clichés de microscopie électronique en transmission a) d'une section transversale et b) d'une section longitudinale de* ***Mono Co^{2+}****.*

2. Précipitation d'ABP dans les monolithes

Dans ce paragraphe, nous présentons la synthèse des nanocomposites ABP CoCo/SiO_2 et ABP CoFe/SiO_2 élaborés par imprégnation de **Mono Co^{2+}**. Ces nanocomposites sont ensuite caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infra-Rouge (IR) et MET.

a) Synthèses

Le monolithe bleu de Co^{2+} (Td), **Mono Co^{2+}**, est imprégné en utilisant la méthode du « double solvant » [84-86]. Ce procédé de précipitation de l'ABP dans les pores consiste en deux étapes : i) l'immersion de **Mono Co^{2+}** dans de l'hexane et ii) l'imprégnation du monolithe par un volume égale à 80% du volume poreux par une solution aqueuse acide d'hexacyanométallate $[M'(CN)_6]^{q-}$. La silice étant hydrophile, l'eau a plus d'affinité que l'hexane pour la porosité. L'hexane évite la condensation de l'eau atmosphérique à l'intérieur des pores, ce qui offre un libre accès aux solutions aqueuses d'imprégnation à l'intérieur de la mésoporosité. De plus, la non-solubilité des espèces $[M'(CN)_6]^{q-}$ et Co^{2+} dans l'hexane empêche tout phénomène de diffusion des espèces hors des pores et la formation de particules d'ABP à l'extérieur de la porosité. Dans des travaux précédents, l'équipe a montré que tous les ions Co^{2+} initialement ajoutés au sol sont transformés en ABP [63] et que les particules d'ABP sont entièrement confinées à l'intérieur de la porosité de la matrice de silice mésoporeuse [83]. La solution d'imprégnation est acidifiée afin de transformer les espèces de Co^{2+} (Td) hydroxylées, non réactives vis-à-vis des espèces $[M'(CN)_6]^{q-}$, en espèces $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (Oh) réactives permettant la formation des ABPs [61]. Pour **Mono CoCo**, l'imprégnation avec la solution contenant les espèces $[Co(CN)_6]^{3-}$ provoque un changement de couleur instantané : le monolithe bleu devient rose. Pour **Mono CoFe**, les espèces $[Co(CN)_6]^{3-}$ de la solution d'imprégnation sont remplacées par des espèces $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Le monolithe passe cette fois du bleu au marron instantanément. Les photographies de **Mono Co^{2+}**, **Mono CoCo** et **Mono CoFe** sont montrées sur la Figure 63.

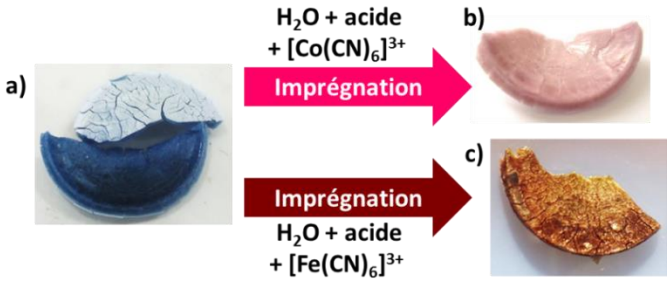


Figure 63 : *Photographies de a)* ***Mono Co***$^{2+}$*, b)* ***Mono CoCo*** *et c)* ***Mono CoFe****.*

b) Caractérisations

La Figure 64 présente les diffractogrammes de **Mono CoCo** et de **Mono CoFe** comparés respectivement à ceux des ABPs en poudre **CoCo** et **CoFe** enregistrés sur la gamme 15 – 70°. Les diagrammes de diffraction de **Mono CoCo** et **Mono CoFe** sont comparables. Ils présentent une pente dans la ligne de base entre 15 et 40° due au support en polyéthylène. Un large pic est observé entre 19 et 40° ainsi que des pics de faible intensité dont certains se superposent à cette large bande. Le large pic provient de la silice amorphe composant le monolithe. Les pics de diffraction principaux des ABPs **CoCo** et **CoFe** se retrouvent bien respectivement sur les diffractogrammes des échantillons **Mono CoCo** et **Mono CoFe**, confirmant la formation de particules possédant une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées caractéristiques des ABPs. Pour **Mono CoCo**, le paramètre de maille (a) obtenu vaut 10,23 ± 0,03 Å, ce qui est proche de celui de **CoCo** (10,21 ± 0,02 Å), et pour **Mono CoFe**, le paramètre de maille (a) obtenu vaut 10,30 ± 0,03 Å, ce qui est proche de celui de **CoFe** (10,31 ± 0,02 Å). La faible intensité des pics de l'ABP dans les deux cas s'explique par le faible rapport ABP/SiO_2. De plus, les pics correspondant aux ABPs dans les nanocomposites sont plus larges que ceux des ABPs en poudre, ce que nous attribuons à une réduction en taille des particules d'ABP et qui indique donc leur formation à l'intérieur de la porosité du monolithe.

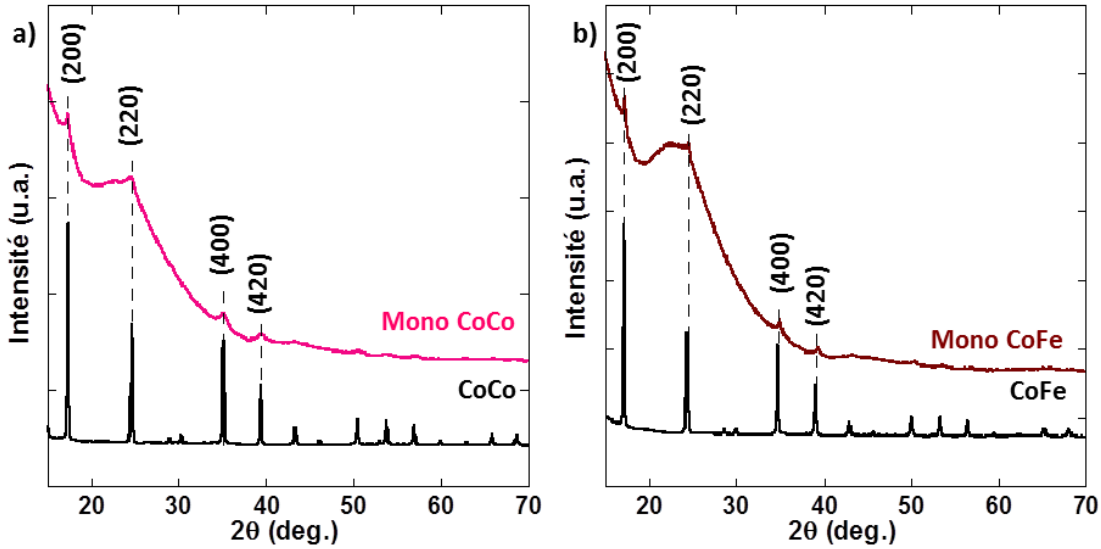


Figure 64 : *Diffractogrammes des rayons X de a)* ***Mono CoCo*** *et b)* ***Mono CoFe*** *comparés à ceux des ABPs en poudre correspondants.*

La Figure 65 présente les spectres IR de **Mono CoCo** et de **Mono CoFe**, comparés respectivement à ceux des ABPs **CoCo** et **CoFe** correspondants, dans la gamme de vibration des cyanures (entre 2100 cm^{-1} et 2250cm^{-1}). Ces spectres comportent une bande intense centrée à 2178 cm^{-1} pour **Mono CoCo** et à 2162 cm^{-1} pour **Mono CoFe**, respectivement attribuées à la vibration des CN dans des environnements Co^{III}-CN-Co^{II} et Fe^{III}-CN-Co^{II}. Ces bandes sont très proches de celles des ABPs en poudre correspondant, ce qui signifie que des ABPs sont bien formés dans les monolithes. Néanmoins, le petit décalage des bandes vers de plus grands nombres d'onde dans les monolithes indique l'effet de réduction en taille ou de confinement.

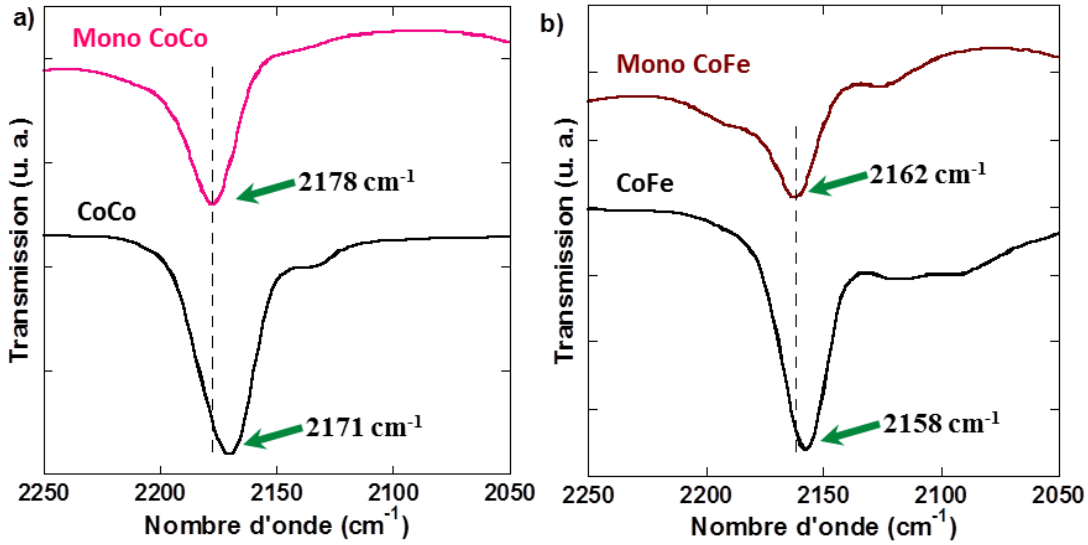


Figure 65 : *Spectres* IR de a) ***Mono CoCo*** et b) ***Mono CoFe*** *comparés à ceux des ABPs en poudre correspondants.*

Lors de l'étude MET, les images obtenues pour **Mono CoCo** et **Mono CoFe** n'ont pas permis d'observer de façon concluante les particules d'ABP. En effet, les particules d'ABP sans cation alcalin sont fragiles et se dégradent sous le faisceau d'électrons.

Comme les ABPs contenant des cations alcalins sont généralement plus robustes sous le faisceau d'électrons, un nanocomposite a été synthétisé suivant le même protocole que **Mono CoFe** mais en ajoutant des cations Rb^+ dans la solution d'imprégnation afin de former un nanocomposite contenant un ABP CoFe riche en ions Rb^+, appelé **Mono RbCoFe**. **Mono RbCoFe** a été étudié par MET classique et en haute résolution (MET-HR), et les clichés sont présentés sur la Figure 66. Aucune particule d'ABP **RbCoFe** n'est observée à l'extérieur des monolithes ce qui est en accord avec le confinement total des nanoparticules d'ABP [61]. Dans cet échantillon, nous pouvons apercevoir dans la porosité des lignes sombres qui indiquent la présence de l'ABP **RbCoFe**, vraisemblablement sous forme de nanofils (Figure 66a). La Figure 66b montre une coupe transversale avec des taches sombres dans certains pores, indiquant le remplissage de la porosité. Ainsi, nous pouvons voir que les particules d'ABP ne remplissent pas l'intégralité des pores. Les clichés MET-HR (Figure 66c et d) montrent que les particules sont monocristallines et la distance interréticulaire (Figure 66d) mesurée

sur la particule la plus à gauche, correspond à celle de la famille de plans (220) de l'ABP **RbCoFe** (en fonction de la particule, la famille de plans observée n'est pas toujours celle des plans (200)). Ces clichés montrent également que le diamètre des particules est limité par celui des pores.

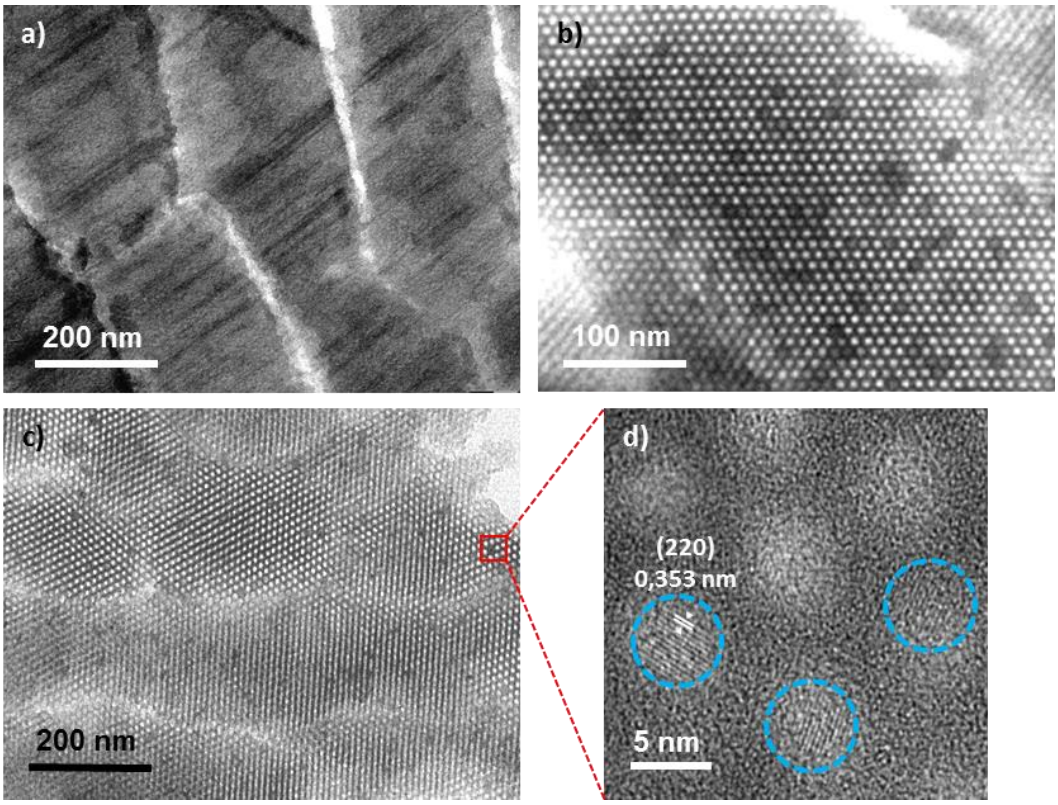


Figure 66 : *Clichés MET de **Mono RbCoFe** a) coupe longitudinale, b) coupe transversale et MET-HR c) faible grossissement et d) fort grossissement.*

De la même façon, nous avons synthétisé le nanocomposite **Mono RbCoCo** et la Figure 67 en présente un cliché MET. Il semblerait que, même avec l'insertion d'alcalin, l'ABP puisse subir des dommages sous le faisceau d'électron. Toutefois, les clichés MET indiquent que les particules se présentent également sous la forme de nanofils.

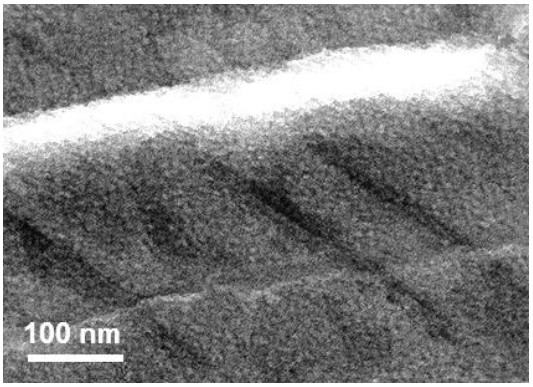


Figure 67 : *Cliché MET de **Mono RbCoCo**.*

Le seul paramètre différent étant la concentration en ions Rb^+, nous pouvons penser que les nanocomposites **Mono CoCo** et **Mono CoFe** sont très proches des nanocomposites **Mono RbCoCo** et **Mono RbCoFe** et donc composés de particules monocristallines d'ABP sous forme de nanofils bien

confinés à l'intérieur de la mésoporosité. Aucune particule d'ABP n'a été observée à l'extérieur de la porosité, quel que soit l'échantillon.

Nous allons maintenant présenter l'étude du le traitement thermique sous atmosphères contrôlées de ces nanocomposites. Les nanocomposites ABP/SiO_2 ont été traité thermiquement sous air pour élaborer des nanocomposite Oxyde/SiO_2 et sous Ar/5% H_2 pour élaborer des nanocomposite Métal/SiO_2 ou Alliage/SiO_2. Dans la suite de ce chapitre, nous commençons par présenter l'étude du traitement thermique sous atmosphère oxydante avant de présenter celle sous atmosphère réductrice.

II. Du nanocomposite ABP/SiO_2 au nanocomposite Oxyde/SiO_2

Nous avons dans un premier temps étudié le traitement thermique sous air de **Mono Vierge**, qui nous a servi d'échantillon de référence afin d'étudier le comportement de la silice mésoporeuse avec la température. Ensuite, comme le produit de la transformation de l'ABP **CoCo** en oxyde est plus simple que celui de l'ABP **CoFe** (Chap. II), nous avons commencé par étudier le traitement thermique sous air de **Mono CoCo** afin de déterminer les conditions de calcination. La présence de la matrice solide joue un rôle déterminant dans l'optimisation du traitement thermique car nous souhaitons conserver l'organisation de la porosité intacte. Afin de comparer la taille, la forme et la structure des particules formées en utilisant le traitement thermique optimisé sur les nanocomposite ABP/SiO_2, nous avons utilisé une méthode reportée dans la littérature pour confiner des particules d'oxyde dans la porosité de silice mésoporeuse. Cette méthode consiste à calciner, dans les conditions optimisées, un **Mono Vierge** préalablement imprégné par une solution aqueuse de nitrate de cobalt. Enfin, nous avons utilisé les résultats de ces études pour le traitement thermique sous air de **Mono CoFe** afin d'aller vers les oxydes mixtes. **Mono CoFe** calciné a également été comparer à un échantillon obtenu à partir de **Mono Vierge** imprégné par une solution mixte de nitrate de cobalt et de fer puis calciné dans les mêmes conditions.

1. Optimisation du traitement thermique du nanocomposite CoCo/SiO_2

Dans cette partie est présentée l'optimisation du traitement thermique de **Mono CoCo** afin de choisir les conditions de calcination pour la suite de l'étude. Je commencerai par présenter l'influence de la température du traitement thermique sur **Mono Vierge** et **Mono CoCo** par ATD/ATG, SAXS et MET. Le nanocomposite produit du traitement thermique optimisé a été caractérisé de manière plus approfondie.

a) Comportement thermique

Des photographies de **Mono CoCo** avant et après la calcination sont présentées sur la Figure 68. La couleur change du rose, caractéristique de l'ABP **CoCo**, au noir après la calcination sous air.

Figure 68 : *Photographies de **Mono CoCo** avant (gauche) et après (droite) traitement thermique sous air.*

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) des échantillons **Mono Vierge** et **Mono CoCo** ont été réalisées pour une montée en température de 5°C/min. Les résultats des mesures ATD/ATG de ces deux échantillons sont présentés sur la Figure 69.

Les deux composés présentent une première perte de masse commençant dès le début de la montée en température jusqu'à environ 110°C ; elle vaut 4,6% pour **Mono Vierge** et 13% pour **Mono CoCo**. Cette perte de masse est accompagnée d'un pic endothermique sur la courbe ATD. Cette perte de masse est attribuée à l'élimination d'eau. Pour **Mono Vierge**, l'eau provient de la condensation de l'eau atmosphérique à l'intérieur de la mésoporosité après la sortie des monolithes de l'étuve à 80°C. La perte de masse est plus significative pour **Mono CoCo**, qui a été immergé dans une solution aqueuse. **Mono CoCo** présente une seconde perte de masse entre 115°C et 330°C, qui vaut 4%. Elle est accompagnée d'un pic exothermique sur la courbe ATD centré à 302°C et est attribuée à la décomposition des ponts cyanures. Après la ou les pertes de masse, les courbes ATG des deux composés continuent de décroître légèrement jusqu'à 900°C dû à la poursuite de la condensation du polymère inorganique.

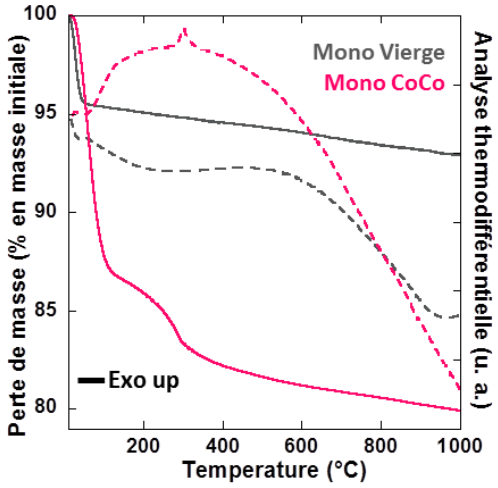


Figure 69 : *Analyses thermodifférentielles (traits pointillés) et thermogravimétriques (traits pleins) de **Mono Vierge** et **Mono CoCo** effectuées entre 20 et 1000°C sous air avec une montée de 5°C/min.*

Nous avons également comparé les analyses thermiques des échantillons **Mono CoCo** et **CoCo** (Figure 70). **CoCo** présente un pic exothermique marquant la décomposition des cyanures se situant à T_{exo}(**CoCo**) = 328°C alors que celui de **Mono CoCo** se situe à une température T_{exo}(**Mono CoCo**) = 302°C. Cette différence de température peut être expliquée par un effet de confinement de l'ABP dans la matrice de silice et/ou par un effet de réduction en taille des particules d'ABP dans le nanocomposite par rapport à celles constituant l'ABP en poudre.

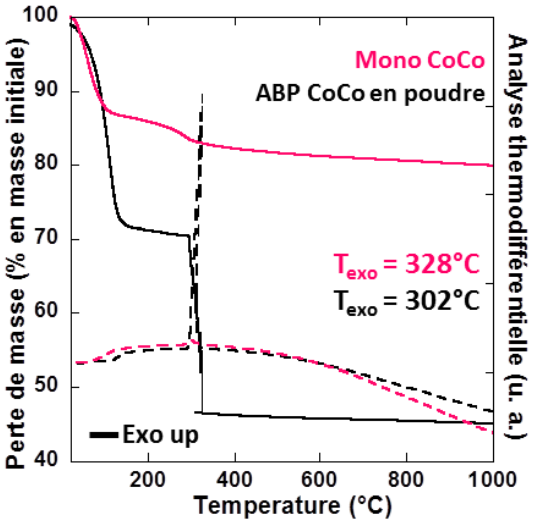


Figure 70 : *Courbes ATD (traits pointillés) et ATG (traits pleins) de **Mono CoCo** et de **CoCo** mesurées entre 20 et 1000°C sous air avec une montée de 5°C/min.*

Dans le Chapitre II, nous avons observé que la décomposition des cyanures et la formation d'oxyde était totale dès 300°C. Nous avons également observé que plus la température est élevée, plus les particules sont cristallines. Ainsi, dans le but d'obtenir des particules d'oxyde les mieux cristallisées possible, nous avons choisi de traiter thermiquement les nanocomposites aux températures les plus élevées possibles. Toutefois, le traitement thermique doit également préserver l'organisation du monolithe de silice. Ainsi, nous avons commencé par étudier l'effet d'un traitement thermique à **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C sur l'organisation de **Mono Vierge** puis sur l'organisation de **Mono CoCo** et enfin sur les particules formées dans le monolithe.

Afin d'étudier l'effet de la température du traitement thermique sur l'organisation de la silice ainsi que sur les particules d'ABP **CoCo** confinées à l'intérieur de la porosité, un palier de 2 h a été choisi pour chaque température de calcination et la vitesse de montée en température est de 5°C/min, qui est une vitesse de traitement thermique standard utilisée en chimie du solide et celle déjà utilisée dans l'étude ATD/ATG.

b) Effet de la température du traitement thermique sur Mono Vierge

L'effet de la température de traitement thermique sur l'organisation de la porosité a été étudié par SAXS et par MET. Les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles de l'échantillon **Mono Vierge** calciné sous air à **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C durant 2 h sont montrés sur la Figure 71.

Les diffractogrammes de **Mono Vierge** calciné de **600**°C à **800**°C présentent trois pics pouvant être indexés comme les pics de diffraction des familles de plans (100), (110) et (200) d'une organisation 2D-hexagonale, ce qui prouve la préservation de l'organisation après le traitement thermique. Un léger décalage des pics vers les grandes valeurs de q après le traitement thermique

indique une contraction du réseau hexagonal dû à la poursuite de la condensation du polymère inorganique.

A **900**°C, le diffractogramme présente des différences significatives indiquant une modification importante de la mésoporosité mais que nous n'avons pas étudiée plus précisément.

Enfin, après un traitement thermique à **1000**°C, tous les pics de diffraction ont disparu traduisant la perte totale de l'organisation de la mésoporosité.

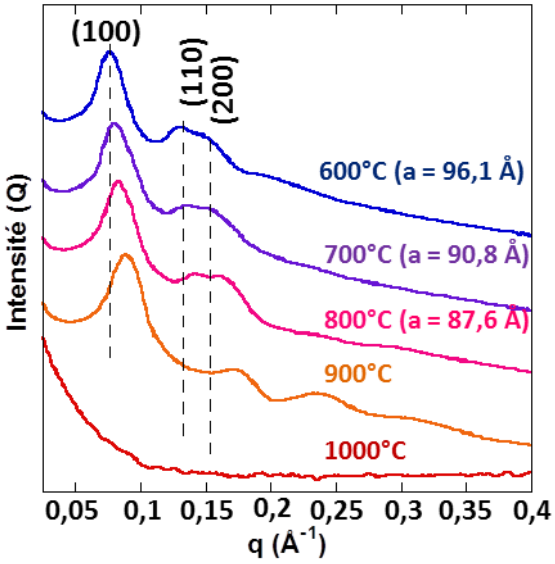


Figure 71 : *Diffractogrammes des rayons X à petits angles de* ***Mono Vierge*** *traité thermiquement sous air à* **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C *pendant 2 h.*

La Figure 72 présente les clichés MET représentatifs de **Mono Vierge** calciné à **900**°C pendant 2 h. Nous pouvons voir que la silice ne supporte pas ce traitement thermique et perd son organisation, avec seulement quelques rares zones conservant l'organisation 2D-hexagonale.

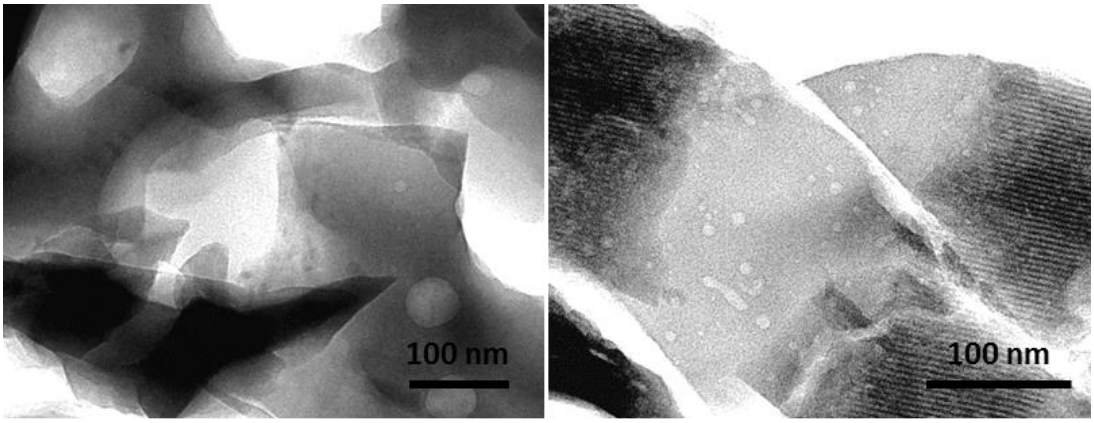


Figure 72 : Clichés *MET de* ***Mono Vierge*** *calciné à* ***900****°C.*

Au-delà de **800**°C, la mésoporosité des monolithes de silice subit donc des dégradations conduisant à la perte partielle de l'organisation. Nous allons maintenant étudier le traitement thermique sous air du nanocomposite **Mono CoCo**.

c) Effet de la température du traitement thermique sur Mono CoCo

Par la suite, les échantillons **Mono CoCo** après traitement thermiquement sous air sont appelés **Mono CoCo-OxX00** (X = 6, 7, 8, 9 ou 10) pour **Mono CoCo** calciné sous atmosphère **Ox**ydant à **X00**°C pendant 2 h.

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles de **Mono CoCo-Ox600**, **Mono CoCo-Ox700**, **Mono CoCo-Ox800**, **Mono CoCo-Ox900** et **Mono CoCo-Ox1000** sont présentés sur la Figure 73. Ils ressemblent à ceux obtenus pour **Mono Vierge** mais avec cette fois une modification de l'organisation dès **800**°C au lieu de **900**°C. On remarque également que pour chaque température, le paramètre de maille (a) calculé est plus petit que pour **Mono Vierge** après le même traitement thermique.

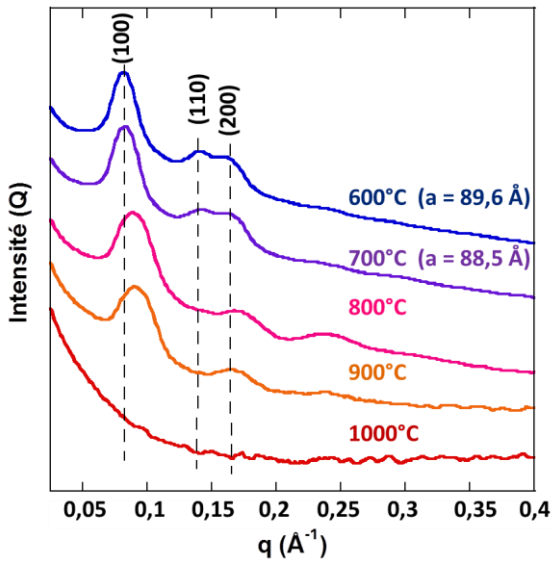


Figure 73 : *Diffractogrammes des rayons X à petits angles des échantillons Mono CoCo-Ox600, Mono CoCo-Ox700, Mono CoCo-Ox800, Mono CoCo-Ox900 et Mono CoCo-Ox1000.*

Mono CoCo-Ox600 et de **Mono CoCo-Ox700** présentent tous deux un diffractogramme caractéristique d'une organisation 2D-hexagonale. La Figure 74 présente des clichés MET représentatifs de ces échantillons ainsi que les histogrammes de distribution en taille des particules associés. La silice présente bien une organisation 2D-hexagonale. Sur les clichés MET, nous pouvons voir des zones grises qui correspondent à la silice mésostructurée et des points noirs pouvant être attribués aux particules d'ABP calcinées. Aucune particule n'a été observée à l'extérieur de la porosité. Les particules sont sphériques, isolées les unes des autres et alignées le long des mésopores. La répartition des particules dans la masse du monolithe n'est pas homogène, ce qui découle de la répartition non homogène des particules d'ABP avant la calcination. L'organisation des particules en chapelets provient vraisemblablement des nanofils d'ABP qui se sont décomposés et contractés durant le traitement thermique. Les histogrammes de distribution en taille des particules de **Mono CoCo-Ox600** et **Mono CoCo-Ox700** réalisés sur une centaine de particules montrent que

dans les deux cas, la taille des particules est centrée à 5 nm avec une distribution très étroite entre 3 et 6 nm, ce qui correspond bien à la taille des pores de la silice.

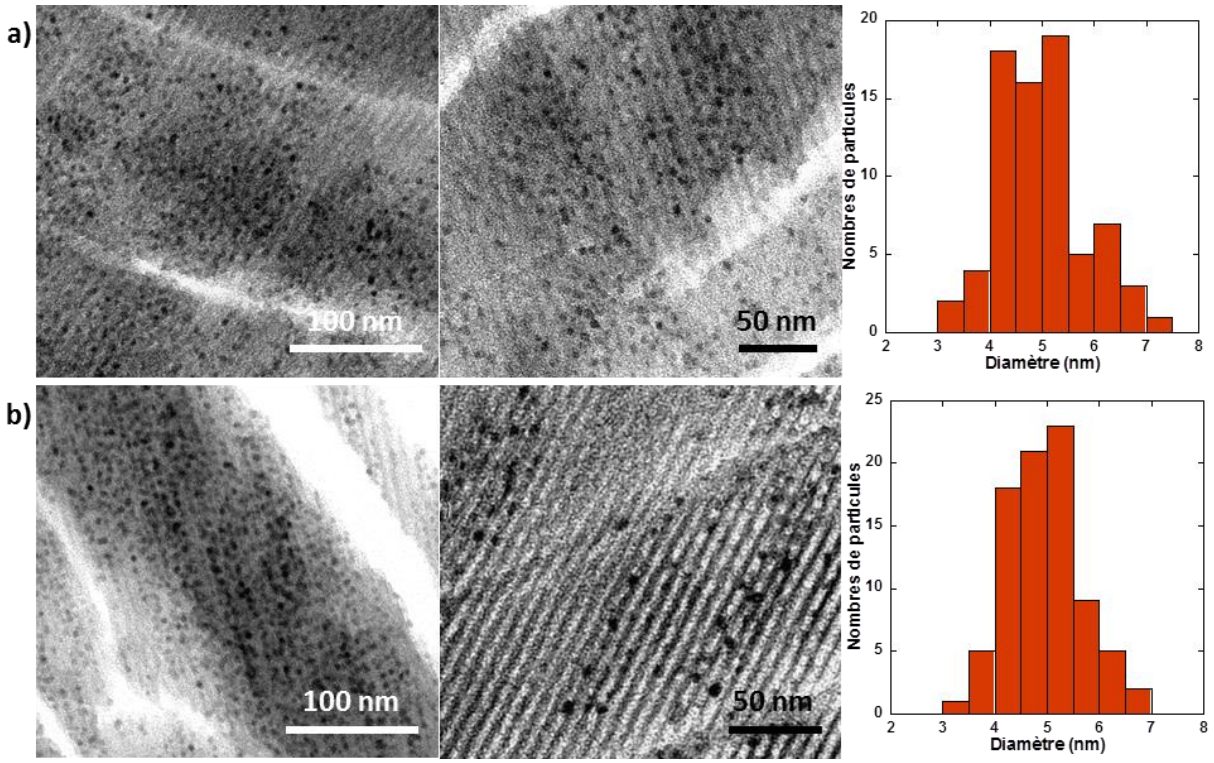


Figure 74 : *Clichés MET et histogramme de distribution en taille des particules pour a)* ***Mono CoCo-Ox600*** *et b)* ***Mono CoCo-Ox700****.*

Les clichés MET de **Mono CoCo-Ox800** (Figure 75), dont le diffractogramme est différent de ceux de **Mono CoCo-Ox600** et **Mono CoCo-Ox700**, montrent que la grande majorité de la silice conserve son organisation 2D-hexagonale avec des particules alignées le long de la porosité (Figure 75a), bien confinées et de taille limitée par le diamètre de la porosité (Figure 75b). La taille des particules (Figure 75d) est encore centrée autour de 5 nm avec une distribution étroite entre 3 et 6 nm identique à celles de **Mono CoCo-Ox600** et de **Mono CoCo-Ox700**. Toutefois, nous pouvons trouver des zones où la silice a perdu son organisation 2D-hexagonale (Figure 75c). Nous pouvons voir que la silice est alors ponctuée de tâches claires et sphériques d'environs 5 à 12 nm qui peuvent correspondre aux emplacements de particules d'oxydes plus grosses ayant été éliminées lors de la microtomie ou à une porosité résiduelle.

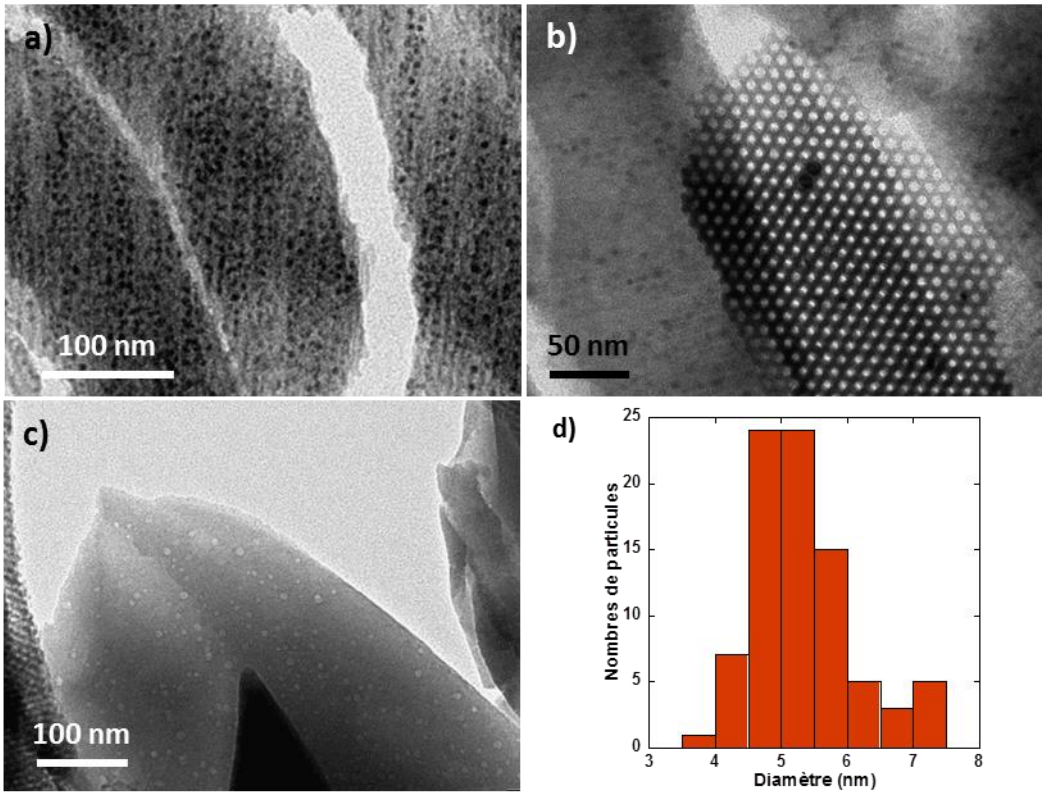


Figure 75 : a-c) clichés *MET représentatifs et d) histogramme de distribution en taille des particules de* ***Mono CoCo-Ox800***.

Des clichés MET représentatifs de **Mono CoCo-Ox900** sont présentés sur la Figure 76. Les clichés MET indiquent que la majorité de la silice a perdu toute organisation (Figure 76a et b). Des tâches noires sont visibles et correspondent à des particules d'oxyde piégées dans la silice. Ces particules présentent une distribution en taille comprise entre 6 et 12 nm (Figure 76d) avec quelques rares particules pouvant atteindre 20 nm de diamètre. Cette augmentation en taille des particules lorsque la température de traitement thermique augmente indique vraisemblablement l'intervention de phénomènes de diffusion à l'état solide.

Quelques rares zones conservent l'organisation 2D-hexagonale mais semblent vides de particules (Figure 76c).

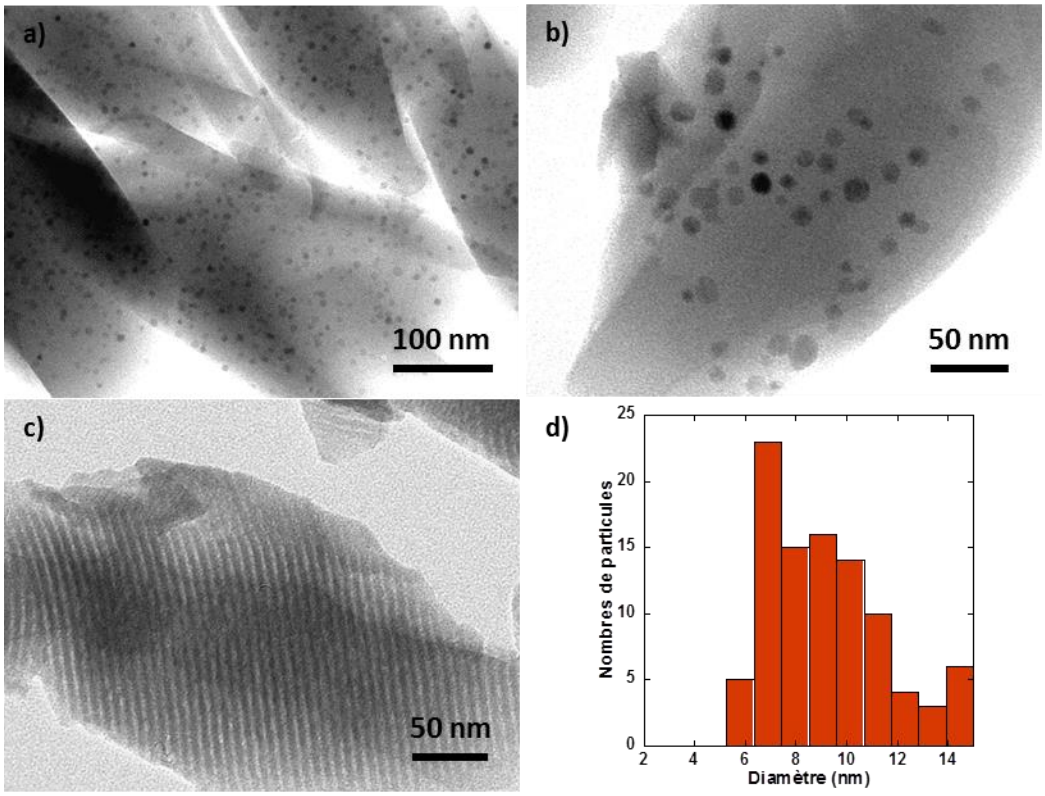


Figure 76 : *a-c) Clichés MET représentatifs et d) histogramme de distribution en taille des particules de* ***Mono CoCo-Ox900****.*

Des clichés MET représentatifs de **Mono CoCo-Ox1000** sont présentés sur la Figure 77. Il est important de préciser qu'après le traitement thermique à 1000°C, le monolithe est d'une couleur bleu électrique très proche de celle de **Mono Co^{2+}**. Les clichés MET de **Mono CoCo-Ox1000** présentent des blocs compacts de silice sans aucune porosité ni particule visible. Les ions Co semblent avoir diffusé et s'être dispersés dans la silice faisant disparaître les particules d'oxydes.

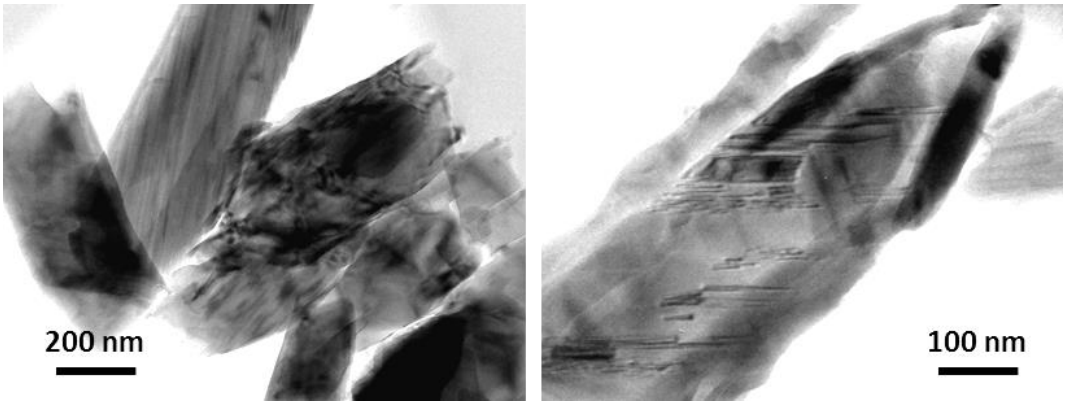


Figure 77 : Clichés *MET de l'échantillon* ***Mono CoCo-Ox1000****.*

Le diffractogramme de **Mono CoCo-Ox1000** est présenté sur la Figure 78a. Il montre la cristallisation de la silice par l'apparition de pics fins. Ces pics s'indexent pour une structure tétragonale de la α-cristobalite. De plus, le spectre UV-visible de **Mono CoCo-Ox1000** (Figure 78b) est comparable à celui de **Mono Co^{2+}**. Ils présentent une bande multiple centrée à 580 nm et attribuée à la transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ de l'ion Co^{2+} dans un environnement Td.

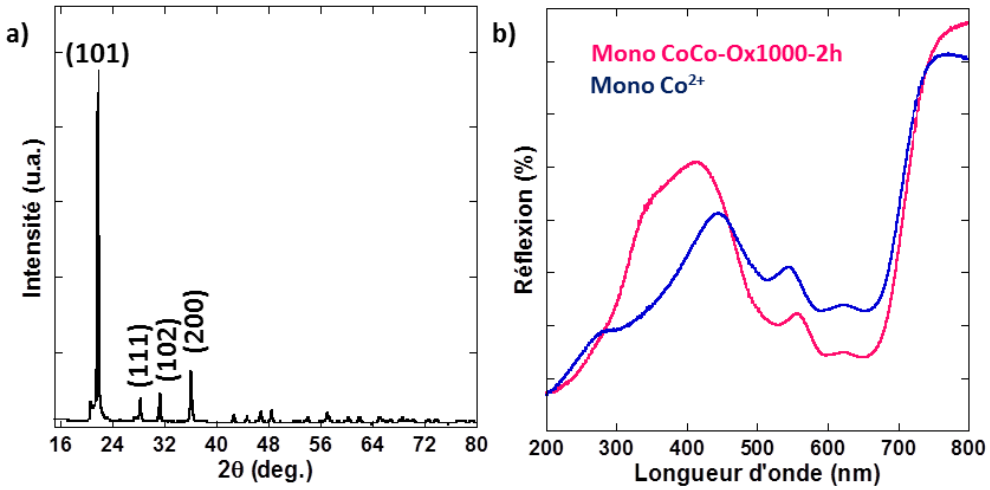


Figure 78 : *a) Diffractogramme des rayons X de **Mono CoCo-Ox1000** et b) spectres UV-Visible de **Mono CoCo-Ox1000** et **Mono Co^{2+}**.*

Ces résultats indiquent qu'un traitement thermique au-delà de **700**°C conduit à la perte d'une partie, voire de la totalité, de l'organisation de la porosité et à la cristallisation de la silice en cristobalite. Cette cristallisation semble être favorisée en présence de cations Co qui pourraient catalyser cette transformation.

Une étude de la durée du palier des traitements thermiques a également été réalisée pour les températures de **600** et **700**°C. Ainsi, des traitements thermiques avec un palier de 10 h et de 24 h à **600** et **700**°C ont été effectués. Toutefois, les résultats ont montrés que la matrice de silice commence à se modifier, et ce de façon plus prononcée autour des particules d'oxydes.

Lors des calcinations avec un palier de 2 h, les monolithes de silice mésoporeux résistent très bien au traitement thermique sous air jusqu'à **700**°C. Des particules sphériques sont formées et bien confinées à l'intérieur de la porosité. La taille des particules est limitée par le diamètre des pores. A partir de **800**°C, une perte partielle de l'organisation de la silice est observée ainsi que la formation de particules d'oxydes de diamètre supérieur à celui des pores. Il a donc été décidé d'utiliser le traitement thermique à **700**°C avec un palier de 2 h afin d'avoir la température la plus élevée sans perte de l'organisation de la mésoporosité et permettant d'obtenir des particules d'oxyde les mieux cristallisées possible.

2. Caractérisation du nanocomposite produit du traitement thermique optimisé

Cette partie est consacrée à la caractérisation de l'échantillon choisi précédemment, à savoir **Mono CoCo-Ox700**. Afin de déterminer la structure et la composition chimique des particules formées, il a été caractérisé en détail par DRX, spectroscopie IR et MET-HR.

a) Diffraction des rayons X

Mono CoCo-Ox700 a été étudié par DRX afin de déterminer la phase cristalline de l'oxyde formée dans les pores. Son diffractogramme est comparé à celui de l'ABP CoCo calciné dans les mêmes conditions (**CoCo-Ox700**) sur la Figure 79. Le diffractogramme de **CoCo-Ox700** présente des pics de diffraction pouvant être indexés selon le groupe de symétrie *Fd3m* comme attendu pour la structure spinelle de l'oxyde Co_3O_4, avec un paramètre de maille a = 8,09 ± 0,02 Å, lui aussi en accord avec le paramètre de maille de Co_3O_4 (Chap. II).

Le diffractogramme de **Mono CoCo-Ox700** présente quatre larges pics aux mêmes positions que ceux de **CoCo-Ox700**, ce qui indique la formation de particules de structure spinelle Co_3O_4 après le traitement thermique sous air de **Mono CoCo**. Les pics de diffractions sont moins intenses et plus larges que ceux de **CoCo-Ox700**, ce qui est en accord avec i) une quantité de Co_3O_4 plus petite dans **Mono CoCo-Ox700** que dans **CoCo-Ox700** (le nanocomposite contient environ 4% en masse de Co_3O_4) et ii) la taille plus petite des particules obtenues par transformation de l'ABP **CoCo** confiné à l'intérieur des mésopores de la matrice de silice. La formule de Scherrer permet d'estimer une taille approximative des particules proche de 5 nm, ce qui est en accord avec la taille déterminée à partir des clichés MET (Figure 74b).

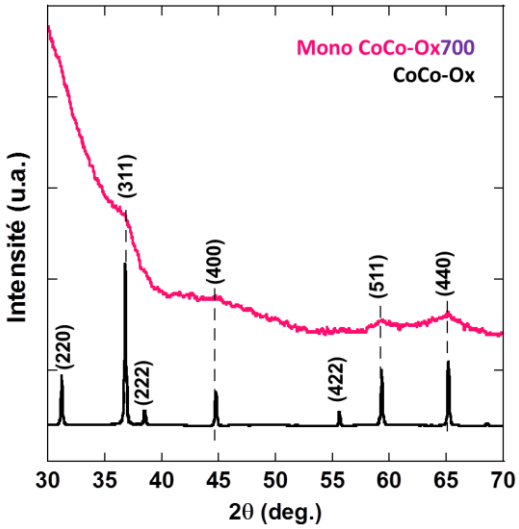


Figure 79 : *Diffractogrammes des rayons X de* ***Mono CoCo-Ox700*** *et* ***CoCo-Ox700****.*

b) Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre IR de **Mono CoCo-Ox700** après dissolution de la matrice de silice par une solution de soude concentrée est comparé à celui de l'ABP **CoCo** calciné dans les mêmes conditions (**CoCo-Ox700**) entre 500 et 2500 cm^{-1} sur la Figure 80. Il est nécessaire d'éliminer la silice afin de concentrer les particules d'oxydes et ainsi pouvoir un spectre IR des particules formées. De plus, la solution de soude ne modifie pas la nature chimique des particules d'oxydes. L'absence de bande dans la gamme de vibration des cyanures (1950 - 2100 cm^{-1}) indique la décomposition totale des ponts cyanures des

ABPs. La bande à 1620 cm^{-1} sur les deux spectres correspond à une bande de vibration des molécules d'H_2O. La large bande autour de 1100 cm^{-1} sur le spectre de **Mono CoCo-Ox700** est due à la silice résiduelle [1]. Les spectres présentent deux mêmes bandes d'absorption à 564 cm^{-1} (ν_1) et 670 cm^{-1} (ν_2) attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons Co-O dans la structure spinelle, ce qui confirme la formation de l'oxyde spinelle Co_3O_4 dans **Mono CoCo-Ox700** [88].

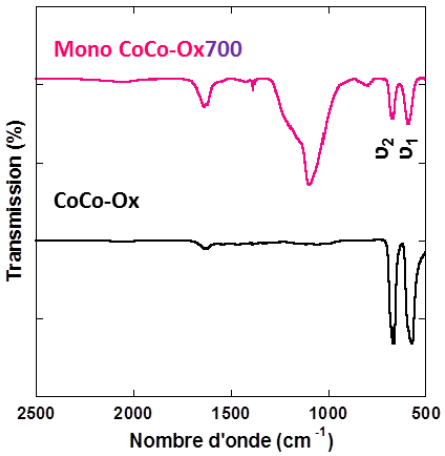


Figure 80 : *Spectres IR de **CoCo-Ox700** et de **Mono CoCo-Ox700** après dissolution de la matrice de silice.*

c) Microscopie électronique à transmission haute résolution

La Figure 81 présente deux clichés MET-HR de deux particules de **Mono CoCo-Ox700**. Ces clichés indiquent que les particules formées après calcination à **700**°C sont monocristallines. La distance moyenne mesurée entre deux plans réticulaires successifs valent 0,283 nm et 0,245 nm, ce qui correspond respectivement aux plans (220) et (311) de la structure spinelle de l'oxyde Co_3O_4.

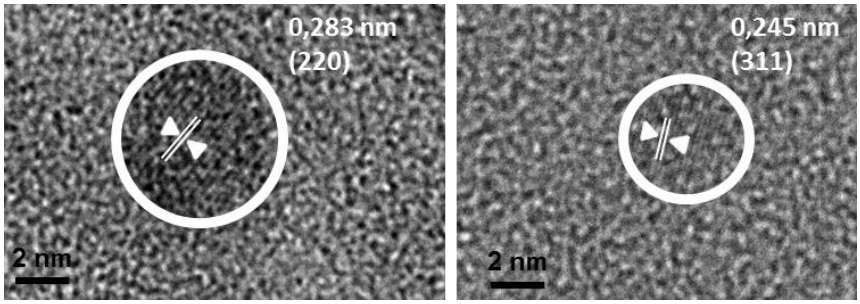


Figure 81 : *Clichés MET-HR de **Mono CoCo-Ox700**.*

d) Conclusion

Le traitement thermique de **Mono CoCo** sous air conduit à la formation de nanocomposite Co_3O_4/SiO_2 sous forme de nanoparticules monocristallines sphériques d'environ 5 nm de diamètre et alignées le long des mésopores.

Nous allons maintenant comparer **Mono CoCo-Ox700** à un nanocomposite obtenu par la voie de synthèse habituellement utilisée dans la littérature. Ce nanocomposite a été obtenu par imprégnation de **Mono Vierge** avec une solution aqueuse de nitrate de cobalt de façon à obtenir le même rapport Co/Si que dans **Mono CoCo** puis calciné sous air à **700**°C avec un palier de 2 h.

3. Elaboration de nanocomposites Oxyde/SiO_2 à partir de sel de nitrate de cobalt

Une méthode répandue dans la littérature pour confiner des oxydes dans des silices mésoporeuses consiste à imprégner la silice avec une solution de sel métallique. Une solution aqueuse de nitrate de cobalt(II) est préparée de façon à obtenir, après imprégnation de **Mono Vierge**, un monolithe de silice avec 4,2% en masse de cobalt comparable à la teneur en Co de **Mono CoCo**. **Mono Vierge** est immergé dans l'hexane et imprégné par la solution de nitrate de cobalt(II). Après trois rinçages de 10 secondes avec de l'eau distillée et un séchage rapide sous air chaud (au sèche-cheveux), nous obtenons un monolithe rose que nous appellerons par la suite **Mono Co/NO_3**. **Mono Co/NO_3** est alors traité thermiquement sous air suivant les conditions préalablement optimisées pour **Mono CoCo** (**700**°C pendant 2 h avec une rampe de chauffage de 5°C/min). Nous obtenons alors **Mono Co/NO_3-Ox700**. Nous avons caractérisé **Mono Co/NO_3-Ox700** par SAXS, DRX et MET.

a) Diffraction des rayons X aux petits angles

La Figure 82 présente les diffractogrammes aux petits angles de **Mono Co/NO_3-Ox700**. Les pics de diffraction (100), (110) et (200) de l'organisation 2D-hexagonale sont bien conservés après la calcination avec un léger décalage vers les grandes valeurs de q. Le paramètre de maille (a) est de 9,3 ± 0,2 nm.

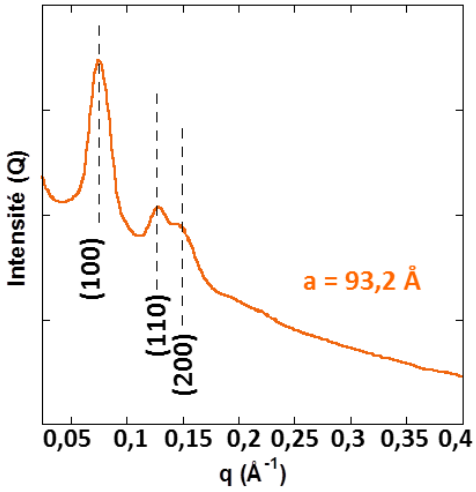
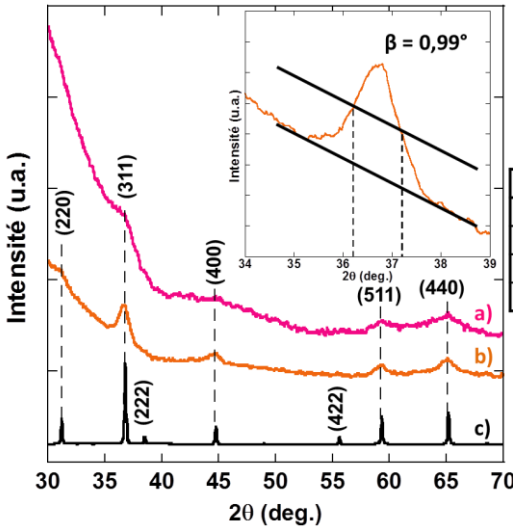


Figure 82 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono Co/NO_3-Ox700**.*

b) Diffraction des rayons X

La Figure 83 présente le diffractogramme de **Mono Co/NO_3-Ox700** comparé à ceux de **Mono CoCo-Ox700** et de **CoCo-Ox700** ainsi que le tableau résumant les différents paramètres extraits pour chaque pic avec 2Θ = position du pic, d_{hkl} = distance interréticulaire en Å, a = paramètre de maille (a) en Å, β = largeur à mi-hauteur du pic en rad et L = estimation de la taille des cristallites en nm.

Le diffractogramme de **Mono Co/NO_3-Ox700** présente cinq larges pics aux mêmes positions que ceux de **CoCo-Ox700**. Ils sont également attribués à la structure spinelle de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (groupe d'espace *Fd3m*). Les pics de diffraction sont plus intenses et moins larges que ceux de **Mono CoCo-Ox700**, alors que les deux nanocomposites présentent le même rapport de Co/Si, mais plus larges et moins intenses que ceux de **CoCo-Ox700**. La formule de Scherrer permet d'évaluer la taille des particules aux alentours de 7-8 nm. Les domaines cristallins dans **Mono Co/NO_3-Ox700** sont plus étendus que dans **Mono CoCo-Ox700**, ce qui est en accord avec les clichés MET ci-dessous (Figure 84) montrant des nanobâtonnets d'oxyde de cobalt.



Pic hkl	2Θ	d_{hkl} (Å)	a (Å)	β (°)	L (nm)
311	36,81	2,40	8,09	0,99	8,5
400	44,77	1,97	8,09	1,06	8,1
511	59,31	1,49	8,09	1,20	7,6
440	65,20	1,35	8,09	1,35	7,0

Figure 83 : *Diffractogrammes des rayons X des échantillons a) **Mono CoCo-Ox700**, b) **Mono Co/NO_3-Ox700** et c) **CoCo-Ox700**. Tableau récapitulatif des paramètres importants extrait pour **Mono Co/NO_3-Ox700**.*

c) Microscopie électronique à transmission

Mono Co/NO_3-Ox700 a été étudié par MET et MET-HR, et les clichés sont montrés Figure 84. La silice conserve son organisation 2D-hexagonale après le traitement thermique. Aucune particule n'a été observée à l'extérieur du monolithe. La répartition des particules n'est pas homogène dans toute la mésoporosité, des zones très riches en particules comme des zones sans particules peuvent être observées. Les particules confinées dans la mésoporosité forment des nanobâtonnets pouvant aller jusqu'à plus de 70 nm de long et dont la largeur épouse parfaitement le diamètre des pores, à savoir 5 nm. Une coupe transversale (Figure 84c) permet d'observer la structure en nid d'abeille, caractéristique de la structure 2D-hexagonale partiellement remplie de particules bien confinées à l'intérieur des pores parallèles et qui en remplissent l'intégralité du diamètre des pores. Sur l'image obtenue par MET-HR (Figure 84d), les particules sont monocristallines et une distance interréticulaire de 0,245 nm, correspondant au plan (311) de la structure spinelle de l'oxyde Co_3O_4, a pu être mesurée pour la particule repérée par un cercle blanc. La Figure 84e présente un cliché MET-HR d'un nanobâtonnet sur sa longueur, qui est entièrement monocristallin (soit sur plus de 50 nm de longueur), et une distance interréticulaire de 0,288 nm correspondant au plan (220) de la structure

spinelle de l'oxyde Co_3O_4 a été mesurée. La forme des particules semble indiquer qu'après l'imprégnation par la solution aqueuse de nitrate de cobalt, des cristaux de nitrate de cobalt formant de longs bâtonnets de $Co(NO_3)_2$ se sont formés en épousant la forme de la porosité. Les particules d'oxydes ont un diamètre moyen de 5 nm de diamètre, ce qui indique que la taille des particules est limitée par la taille des pores. Quelques long bâtonnet sont observés, mais également des assemblages de bâtonnets d'environ 7-8 nm de long, en accord avec l'estimation de taille obtenue par DRX.

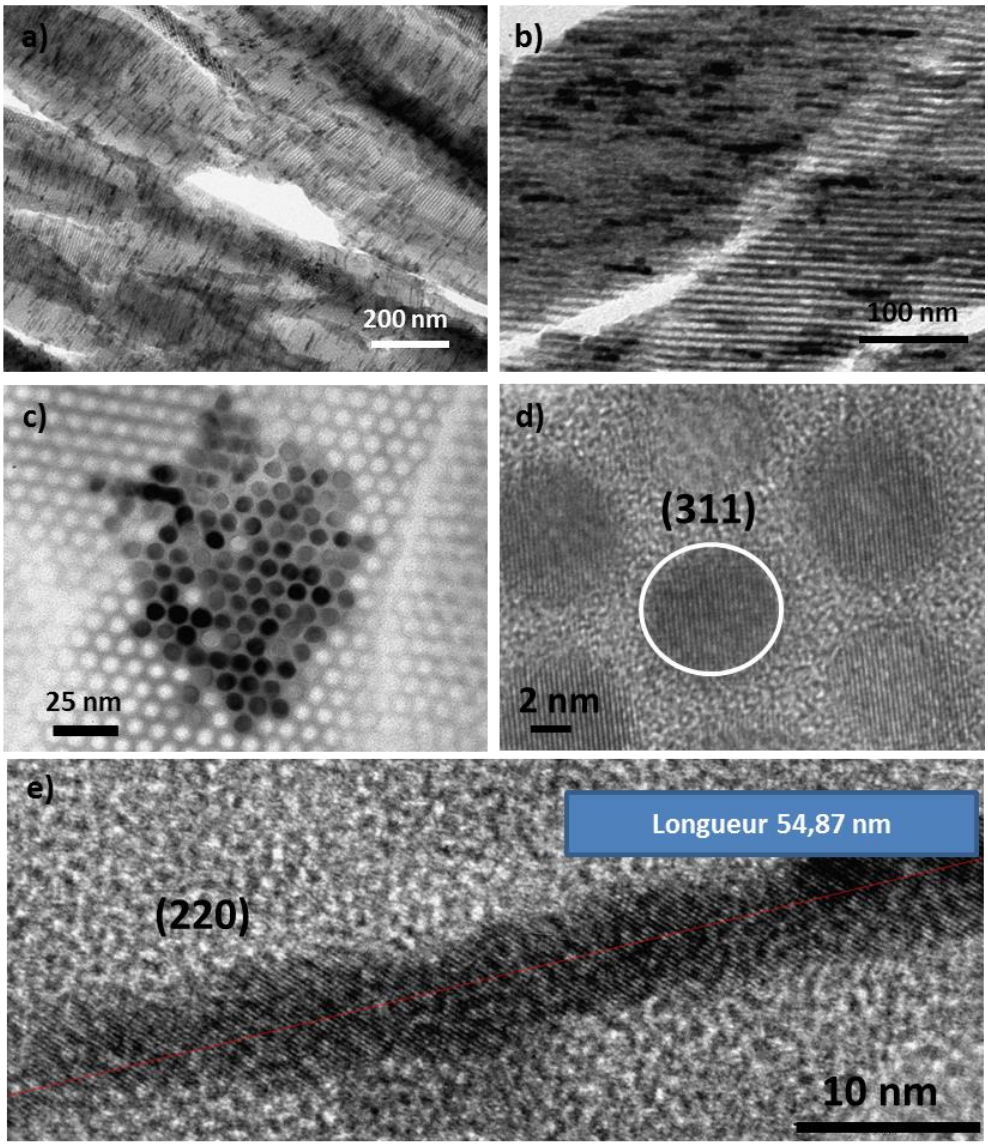


Figure 84 : Clichés a-c) *MET et d-e) MET-HR de* ***Mono Co/NO_3-Ox700****.*

d) Conclusion

La synthèse de nanocomposites Oxyde/SiO_2 à partir de **Mono Co/NO_3** permet de former, comme dans le cas de **Mono CoCo**, des particules d'oxyde spinelle Co_3O_4. Ces particules d'oxydes sont, dans les deux cas, bien confinées dans la porosité de silice mésoporeuse.

Toutefois, une différence importante est observée concernant la taille et la forme des particules formées à partir de ces deux méthodes de synthèse. La méthode que nous proposons, qui consiste à partir d'un nanocomposite ABP/SiO_2, conduit à la formation de nanoparticules sphériques monocristallines présentant une grande homogénéité de taille (5 nm). Au contraire, la méthode consistant à imprégner un **Mono Vierge** par une solution de sels métalliques conduit à la formation de nanobâtonnets monocristallins de taille variable pouvant aller jusqu'à plus de 70 nm de long. Ainsi, la nouvelle méthode que nous proposons présente l'avantage d'élaborer des nanocomposites Oxyde/SiO_2 avec un bon contrôle de la taille des particules.

4. Vers l'élaboration de nanocomposites oxydes mixtes/SiO_2

L'utilisation d'ABPs comme précurseurs d'oxydes a pour but l'obtention d'oxydes mixtes avec des propriétés magnétiques intéressantes. Toutefois, les phases obtenues ne sont pas toujours simples et des démixtions de phases peuvent avoir lieu, rendant la synthèse et la caractérisation de ces systèmes très délicates. Ici, nous présentons l'étude du traitement thermique de **Mono CoFe** sous air. Nous avons utilisé le traitement thermique optimisé sur **Mono CoCo**. Les échantillons ont a été étudiés par ATD/ATG, SAXS, DRX et MET.

a) Comportement thermique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) avec une vitesse de montée de 5°C/min de **Mono CoFe** sont présentées Figure 85, où elles sont comparées à celle de **CoFe**.

L'élimination de l'eau, qui à la fois remplit la porosité de la silice et est contenue dans les particules d'ABP, est responsable de la première perte de masse (11%) et s'effectue jusqu'à 115°C. La seconde perte de masse, attribuée à la décomposition des ponts cyanures, s'étend entre 115°C et 310°C avec une perte de masse de 4% et est accompagnée d'un pic exothermique sur la courbe ATD centré à 282°C. Après cette seconde perte de masse, la courbe continue de décroitre légèrement jusqu'à 900°C à cause de la condensation de la matrice.

Nous observons dans la gamme de température correspondant à la décomposition des cyanures des comportements analogues entre l'ABP **CoFe** et **Mono CoFe** marqués par une double perte de masse. La courbe ATD de **CoFe** présente deux pics exothermiques à $T_{exo1\text{-}CoFe}$ = 256°C et à $T_{exo2\text{-}CoFe}$ = 318°C. Pour **Mono CoFe**, seul le pic exothermique le plus intense est observé à la température $T_{exo\text{-}Mono\ CoFe}$ = 282°C. Cette différence de température peut être expliquée soit par un effet de confinement de l'ABP dans la matrice de silice, soit par un effet de réduction en taille de l'ABP confiné par rapport à l'ABP en poudre, comme pour **Mono CoCo**.

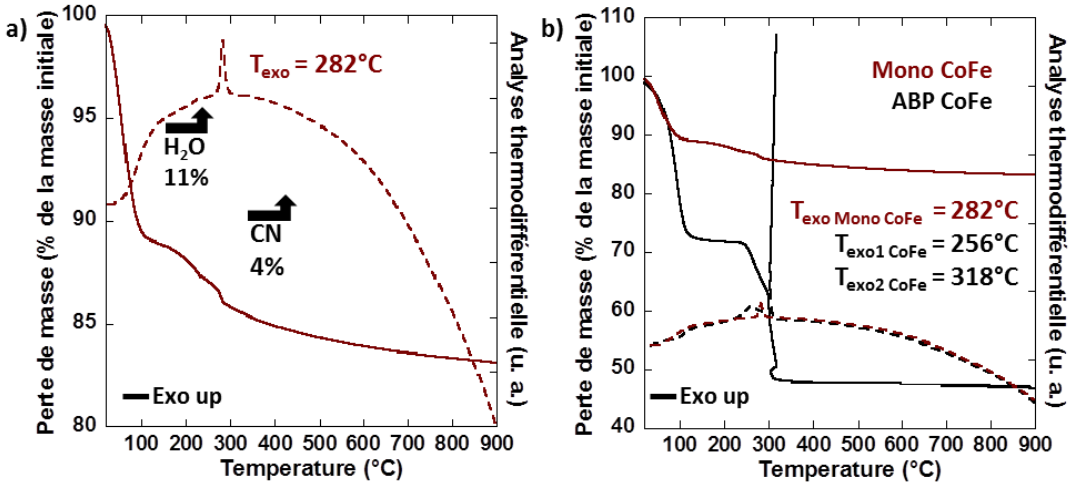


Figure 85 : *Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques sous air avec une montée de 5°C/min de a)* ***Mono CoFe*** *et b) comparaison avec* ***CoFe****.*

Le comportement thermique de **Mono CoFe** est comparable à celui de **Mono CoCo**. C'est pourquoi, nous avons utilisé le traitement thermique optimisé pour **Mono CoCo**, avec une montée en température de 5°C/min jusqu'à **700**°C et un palier de 2 h à cette température. Ce composé est appelé **Mono CoFe-Ox700**.

b) Caractérisation du produit du traitement thermique optimisé

Nous présentons ici les résultats de l'étude de **Mono CoFe-Ox700** par SAXS, DRX et MET.

Diffraction des rayons X aux petits angles

L'organisation de la porosité de **Mono CoFe-Ox700** a été étudiée par SAXS (Figure 86). Le diffractogramme de **Mono CoFe-Ox700** présente, comme pour **Mono CoCo**, les trois pics indexés pour les plans (100), (110) et (200) d'une organisation 2D-hexagonale. Un léger décalage des pics vers les grandes valeurs de q après le traitement thermique indique une contraction du réseau hexagonal dû à la condensation du polymère inorganique.

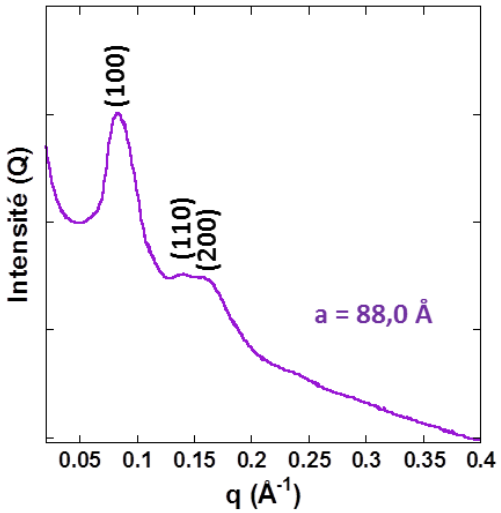


Figure 86 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de* ***Mono CoFe-Ox700****.*

Diffraction des rayons X

Mono CoFe-Ox700 a été étudié par DRX afin de déterminer la phase cristalline de l'oxyde formé dans les pores. Les diffractogrammes de **CoFe-Ox700** (Chap. II) et de **Mono CoFe-Ox700** sont présentés sur la Figure 87.

Le diffractogramme de **CoFe-Ox700** présente des pics de diffraction pouvant être indexés pour deux phases de structure spinelle avec des paramètres de maille différents relativement proches de ceux des structures spinelles Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$. Toutefois, il ne s'agit pas de structure purement Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$ (Chap. II). Dans le Chapitre II, nous avons appelé ces phases : **Phase 1** pour la structure spinelle proche de Co_3O_4 (plus petit paramètre de maille) et **Phase 2** pour la structure spinelle proche de $CoFe_2O_4$ (plus grand paramètre de maille). Le paramètre de maille (a) obtenu est de 8,19 $\pm$ 0,02 Å pour la **Phase 1** et de 8,38 $\pm$ 0,02 Å pour la **Phase 2**.

Le diffractogramme de **Mono CoFe-Ox700** présente quatre larges pics également indexés pour une structure spinelle. Les pics de diffractions sont moins intenses et plus larges que ceux de **CoFe-Ox700**. Ces pics de diffraction larges de **Mono CoFe-Ox700** peuvent être une enveloppe de pics correspondant à plusieurs phases. Dans l'hypothèse de pics élargis par la taille des domaines cristallins, la formule de Scherrer permet d'estimer une taille approximative des particules inférieure à 5 nm. Toutefois, il nous a été impossible de déterminer exactement dans **Mono CoFe-Ox700** la phase formée. En effet, les pics correspondant aux familles de plans (311) et (400) sont situé exactement entre les pics des **Phase 1** et **Phase 2** du **CoFe-Ox700**, alors que le pic attribué à la famille de plans (511) est fortement décalé vers les grandes valeurs de 2Θ, au-delà du pic de la **Phase 1**, et enfin, le pic de la famille de plans (440) est centré entre les pics des **Phase 1** et **Phase 2** (plus proche de la **Phase 1**). Les résultats fournis par MET et DRX semble indiquer qu'il n'y a pas de ségrégation de phases.

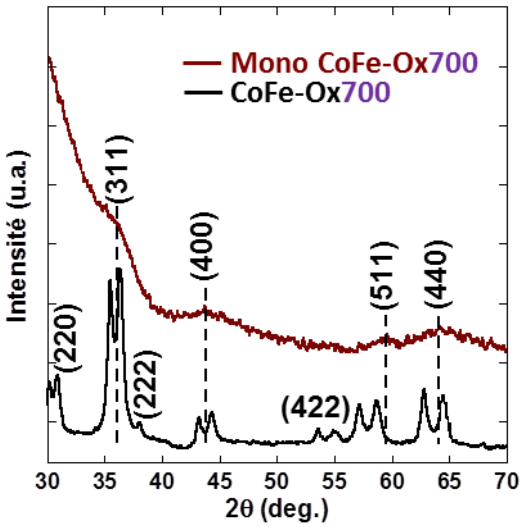


Figure 87 : *Diffractogrammes des rayons X de **Mono CoFe-Ox700** et **CoFe-Ox700**.*

Microscopie électronique à transmission

La Figure 88 présente les résultats MET de **Mono CoFe-Ox700**. Les Figure 88a et Figure 88b confirment qu'après le traitement thermique à **700**°C, la silice conserve son organisation 2D-hexagonale. Aucune particule n'a été observée à l'extérieur du monolithe. Les images de **Mono CoFe-Ox700** sont semblables à celles obtenues pour **Mono CoCo-Ox700** : une répartition des particules non homogène dans toute la mésoporosité, avec des particules alignées le long de la porosité hexagonale et une distribution en taille fine centrée autour de 4,5 nm de diamètre, ce qui correspond bien au diamètre de la porosité (Figure 88e). La Figure 88b montre la structure en nid d'abeille de la structure 2D-Hexagonale. La Figure 88c présente le cliché d'une particule d'oxyde observée par MET-HR : la particule a un diamètre de 5,4 nm et est monocristalline. La distance moyenne mesurée entre les plans réticulaires, estimé à 0,242 nm, peut correspondre à celle de la famille de plans (311) de la structure spinelle inverse de l'oxyde $CoFe_2O_4$ ou aux plans (311) de la structure spinelle de l'oxyde Co_3O_4. Toutefois, une analyse dispersive en énergie (EDX) de la particule, présentée sur la Figure 88(d), montre la présence des deux métaux de l'ABP **CoFe**, dans un rapport conforme à celui de l'ABP. D'autres mesures EDX, réalisées sur plusieurs particules et à différents endroits de l'échantillon, montrent toujours cette conservation du rapport Co/Fe environ égal à 1,5, ce qui est le rapport attendu pour une particule formé à partir d'un ABP **CoFe** (1,48). Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de démixtion de phase durant le traitement thermique et que l'oxyde formé est donc de structure spinelle de composition $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$.

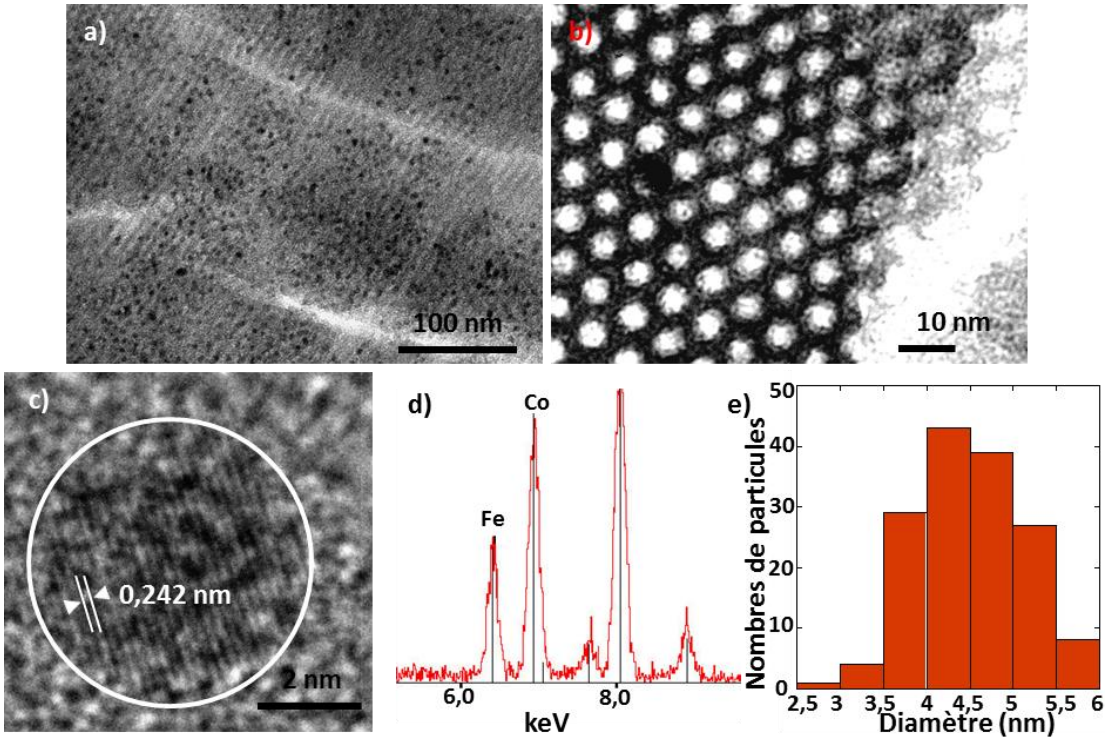


Figure 88 : *Clichés MET de **Mono CoFe-Ox700** pour une coupe a) longitudinale et b) transversale. c) Cliché MET-HR d'une particule d'oxyde, d) analyse dispersive en énergie (EDX) d'une particule d'oxyde et e) histogramme de distribution en taille des particules.*

Conclusion

Le traitement thermique de **Mono CoFe** sous air conduit à la formation de nanocomposite $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4/SiO_2$ présentant des nanoparticules monocristallines sphériques d'environ 5 nm de diamètre et alignées le long des mésopores. Le traitement thermique en milieu confiné semble favoriser la formation de phase unique d'oxyde mixte.

c) Elaboration de nanocomposites Oxyde mixte/SiO_2 à partir de sels de nitrate de cobalt et de fer

Un monolithe mésoporeux de silice vierge est imprégné comme précédemment pour **Mono Co/NO_3**, mais avec une solution d'imprégnation contenant un rapport 1 : 1 $Co(NO_3)_2$ / $Fe(NO_3)_3$ à 0,21 mol.L^{-1}. Nous obtenons ainsi un monolithe orange clair que nous appelons par la suite **Mono CoFe/NO_3**. Nous avons synthétisé **Mono CoFe/NO_3** afin de savoir si, comme pour **Mono CoCo**, les particules d'oxydes formées sont différentes de celles obtenues à partir d'ABP, en particulier la composition chimique et la structure de l'oxyde mixte formé après la calcination de **Mono CoFe/NO_3** et de **Mono CoFe**.

Mono CoFe/NO_3 a été traité thermiquement sous air à **700**°C pendant 2 h avec une rampe de montée en température de 5°C/min. Le composé obtenu est appelé **Mono CoFe/NO_3-Ox700**.

Diffraction des rayons X aux petits angles

L'organisation de la porosité de **Mono CoFe/NO_3-Ox700** a été étudiée par SAXS (Figure 89). Le diffractogramme de **Mono CoFe/NO_3-Ox700** présente les trois pics indexés pour les plans (100), (110) et (200) d'une organisation 2D-hexagonale.

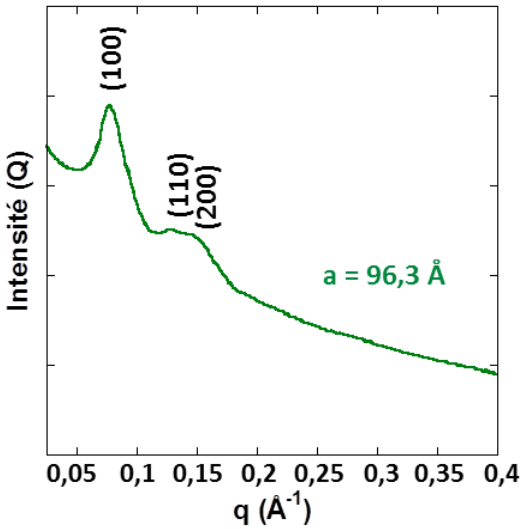
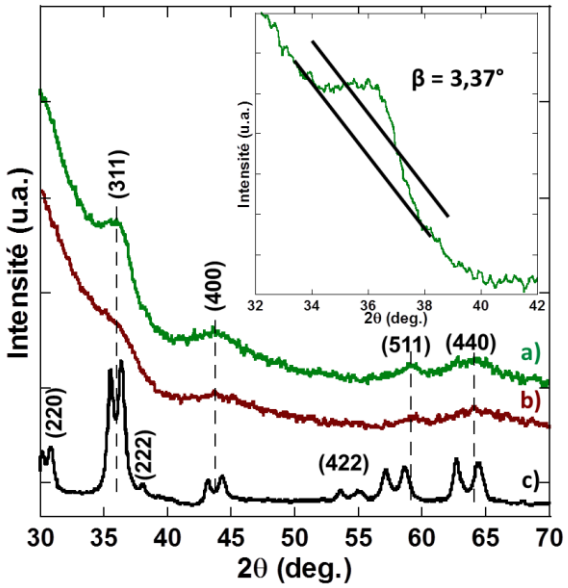


Figure 89 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono CoFe/NO_3-Ox700**.*

Diffraction des rayons X

La Figure 90 présente le diffractogramme de **Mono CoFe/NO_3-Ox700**, comparé à ceux de **Mono CoFe-Ox700** et de **CoFe-Ox700** ainsi que le tableau résumant les différents paramètres extraits pour chaque pics (position en 2Θ, distance interréticulaire d_{hkl}, paramètre de maille a, largeur à mi-hauteur β et estimation de la taille des cristallites L).

Le diffractogramme de **Mono CoFe/NO_3-Ox700** présente quatre larges pics attribués à une structure spinelle. Les pics de diffraction de **Mono CoFe/NO_3-Ox700** sont aux mêmes positions que ceux de **Mono CoFe-Ox700**. La formule de Scherrer permet d'évaluer la taille des particules aux alentours de 2 -3 nm (tableau de la Figure 90).



Pic hkl	2Θ	d_{hkl} (Å)	a (Å)	β (°)	L (nm)
311	36,11	2,44	8,24	3,37	2,5
400	43,78	2,02	8,26	4,55	1,9
511	58,89	1,50	8,14	3,10	2,9
440	64,00	1,38	8,22	4,58	2,0

Figure 90 : *Diffractogrammes des rayons X des échantillons a) **Mono CoFe/NO_3-Ox700**, b) **Mono CoFe-Ox700** et c) **CoCo-Ox700**.Tableau récapitulatif des paramètres extraits pour **Mono CoFe/NO_3-Ox700**.*

Microscopie électronique à transmission

Mono CoFe/NO_3-Ox700 a été étudié par MET et les clichés sont montrés Figure 91. La silice supporte bien le traitement thermique et conserve son organisation 2D-hexagonale. Aucune particule n'a été observée à l'extérieur du monolithe. La répartition des particules n'est pas homogène dans toute la mésoporosité, des zones très riches en particules comme des zones sans particules peuvent être observées. Les particules confinées dans la mésoporosité forment soit des particules sphériques de 5 nm de diamètre, soit des petits nanobâtonnets de 5 nm de diamètre et de 10 à 20 nm de long ; il est toutefois difficile de voir si ces nanobâtonnet ne sont pas plutôt formés de plusieurs particules. Les particules observées sont plus grandes que les estimations de taille obtenues par DRX. Le diamètre des particules est bien limité par le diamètre des pores.

L'histogramme de distribution en taille des particules a été obtenu en mesurant les particules sur la longueur du pore. Ainsi, la majorité des particules ont une longueur centrée autour de 5 nm et

correspondent donc à des particules sphériques. Les particules plus grandes sont donc les nanobâtonnets.

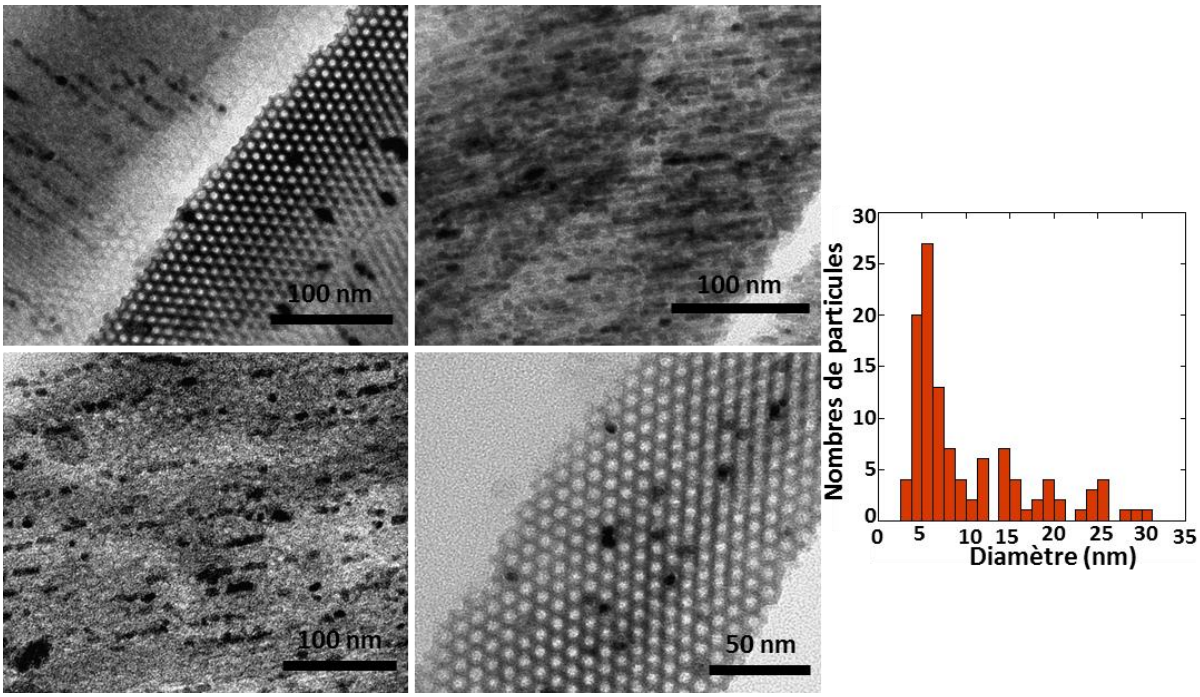


Figure 91 : *Clichés MET et MET-HR de l'échantillon* ***Mono CoFe/NO_3-Ox700****, ainsi que l'histogramme de distribution en taille des particules.*

Les clichés MET-HR de deux particules ainsi qu'une étude EDX de ces particules sont présentés Figure 92. Plusieurs distances interréticulaires sont observées pour une même particule, ce qui indique que les particules sont polycristallines et est en accord avec la DRX. Des distances interréticulaires de 0,285 nm (famille de plans (220) de la structure spinelle de l'oxyde Co_3O_4), 0,246 nm et 0,250 nm (famille de plans (311) des structures spinelles des oxydes Co_3O_4 ou $CoFe_2O_4$) et 0,209 nm (famille de plans (400) de la structure spinelle de l'oxyde $CoFe_2O_4$) ont été mesurées. Ces deux structures ayant des distances interréticulaires très proches, il est difficile par MET-HR de déterminer la phase d'oxyde obtenue. De plus, nous savons que nous pouvons obtenir des phases intermédiaires entre Co_3O_4 et $CoFe_2O_4$, ce qui rend l'analyse encore plus délicate.

Les analyses EDX des particules montrent que les rapports Co/Fe varient fortement entre les différentes particules de l'échantillon. Toutes ces mesures vont dans le sens d'une démixtion de phases. Cette démixtion de phases peut avoir eu lieu lors du traitement thermique ou bien lors de la cristallisation des sels de nitrates métalliques.

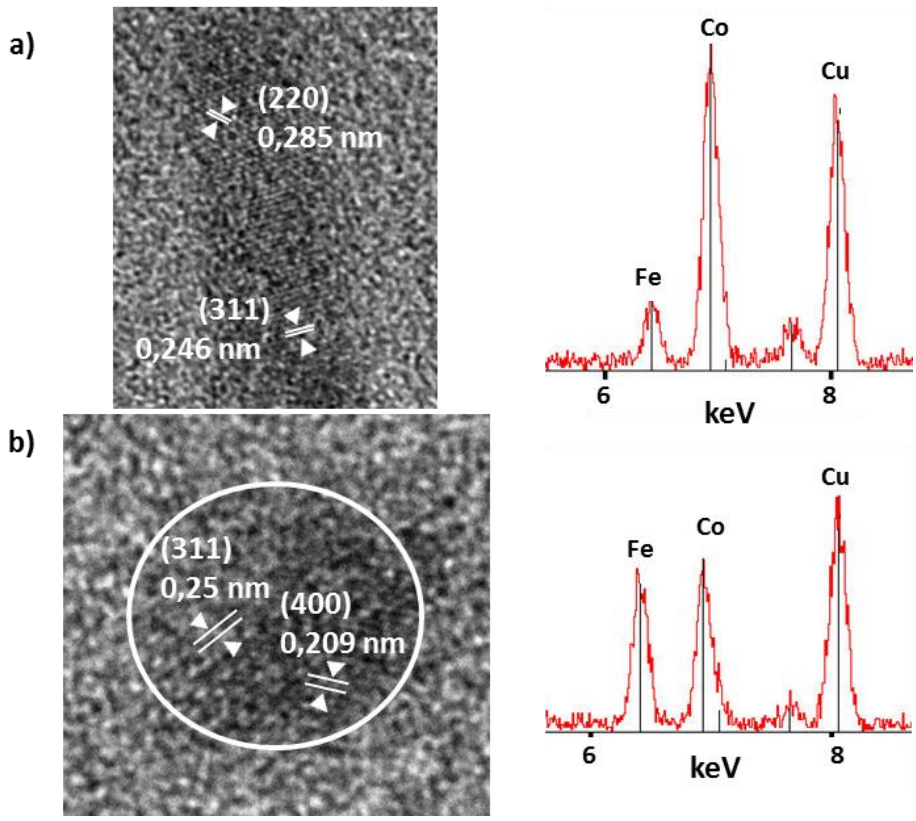


Figure 92 : Clichés *MET-HR et spectres EDX de la particule correspondante a) pour un nanobâtonnet et b) pour une particule sphérique de* ***Mono CoFe/NO_3-Ox700****.*

Conclusion

Les particules formées dans **Mono CoFe/NO_3-Ox700** ont des tailles et formes variables. Les plus grandes forment des nanobâtonnets allant jusqu'à 20 nmdonc beaucoup plus petits que ceux formés dans **Mono Co/NO_3-Ox700**, et polycristallines. Les petites particules ont une forme sphérique avec un diamètre proche de 5 nm, limité par celui des pores. De plus, ces particules sont toutes bien cristallisées mais polycristallines. Enfin, les particules présentent un rapport Co/Fe variable.

5. Conclusions sur l'élaboration des nanocomposites Oxyde/SiO_2

Nous venons de montrer une méthode originale permettant d'élaborer et de mettre en forme des particules d'oxydes monocristallines à l'échelle nanométrique. Pour cela, nous avons utilisé des monolithes de silice mésoporeux pour confiner des particules d'ABP. Ces nanocomposites ABP/SiO_2 ont alors été traités thermiquement sous air afin de décomposer les particules d'ABP et former des particules d'oxydes dans la porosité dont le diamètre est limité par celui des pores.

Le traitement thermique a été optimisé à partir du nanocomposite CoCo/SiO_2 (**Mono CoCo**) afin d'étudier un système simple, pour lequel aucun phénomène de ségrégation de phases n'est possible. L'optimisation du traitement thermique avait pour but de déterminer les conditions menant à l'élaboration de nanocomposites Oxyde/SiO_2 avec une organisation de la silice parfaitement

préservée et des particules bien confinées dans la porosité (de taille limitée par le diamètre des pores) et les mieux cristallisées possible. Nous avons ainsi pu démontrer que la température du traitement thermique est limitée par l'évolution de la matrice de silice qui perd son organisation et conduit à la formation de particules plus grosses que le diamètre des pores. Nous avons également eu la surprise d'observer, après le traitement thermique à **1000**°C, un monolithe redevenu bleu, formé de silice cristallisée en cristobalite et surtout dans lequel les ions Co ont diffusé, ne laissant plus aucune trace de la présence de particules. Le traitement thermique choisi à **700**°C conduit à la formation de particules sphériques monocristallines d'oxyde de cobalt Co_3O_4 de structure spinelle ayant une taille homogène d'environ 5 nm.

Une fois le traitement thermique optimisé, nous avons alors étudié un système bimétallique : le nanocomposite CoFe/SiO_2 (**Mono CoFe**). Nous avons observé que les particules formées ont la même forme et la même taille que celles obtenues dans le cas de **Mono CoCo**. Ainsi, nous obtenons des particules sphériques de taille homogène avec un diamètre d'environ 5 nm. Ces particules sont monocristallines et aucune ségrégation de phases ne s'opère durant le traitement thermique. Le rapport Co/Fe des particules formées est identique à celui présent dans **CoFe**, indiquant que la phase spinelle obtenue est une phase métastable à l'échelle macroscopique de formule chimique $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$. Nous avons donc montré ici qu'il est possible d'élaborer des nanocomposites Oxyde Mixte/SiO_2 composés de particules de taille, de forme et de composition chimique homogènes et contrôlées.

Enfin, nous avons comparé les nanocomposites Co_3O_4/SiO_2 et $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4/SiO_2$, que nous avons élaboré par traitement thermique de **Mono CoCo** et **Mono CoFe**, à des nanocomposites Oxyde/SiO_2 élaborés à partir d'une méthode répandue dans la littérature consistant à traiter thermiquement des nanocomposites obtenus par imprégnation de sels métalliques. Cette méthode conduit à la formation de particules d'oxyde présentant une forme et une taille variable. En effet, l'échantillon **Mono Co/NO_3-Ox700** est composé de nanobâtonnets longs de plus de 50 nm, pouvant aller jusqu'à 100 nm, et dont le diamètre de 5 nm épouse parfaitement celui des pores. Ces nanobâtonnets sont monocristallins et de structure spinelle Co_3O_4. Par contre, l'échantillon **Mono CoFe/NO_3-Ox700** présente un mélange de particules sphériques de 5 nm de diamètre et de petits nanobâtonnets de longueur maximum de 20 nm. Toutes les particules sont polycristallines et les nanobâtonnets semblent plutôt constitués de plusieurs particules frittées. De plus, les analyses EDX montrent que les particules présentent un taux Co/Fe variable.

La méthode d'élaboration d'oxydes à partir des nanocomposites ABP/SiO_2 permet donc d'obtenir des particules sphériques homogènes en taille alors que la méthode des sels métalliques conduit à la formation de particules de taille et forme aléatoire, allant de la particule sphérique au long nanobâtonnet. Dans les deux cas, le diamètre des particules est déterminé par celui des pores.

De plus, dans le cas des oxydes mixtes, l'utilisation des nanocomposites ABP/SiO_2 permet de former des particules ayant toutes la même composition chimique alors que les particules formées à partir d'un mélange de nitrate de cobalt et de fer présentent des rapports Co/Fe variables.

La méthode de synthèse de nanocomposite Oxyde mixte/SiO_2 que nous proposons, comparée à celle des sels métalliques, permet donc un meilleur contrôle de la structure, de la composition chimique et de la morphologie des particules. Ces trois paramètres sont particulièrement importants pour l'élaboration de matériaux à propriétés magnétiques ajustées.

III. Du nanocomposite ABP/SiO_2 aux nanocomposite Métal/SiO_2

Dans la partie précédente, nous avons montré que la méthode que nous proposons conduit à un meilleur contrôle de la forme, de la taille et de la composition chimique des particules, et c'est pourquoi nous avons éliminé la méthode des sels métalliques. Dans cette partie, nous présentons uniquement l'étude du traitement thermique des nanocomposites ABP/SiO_2 sous atmosphère réductrice afin de transformer les particules d'ABP en métal ou en alliage métallique. Nous commençons par étudier le traitement thermique de **Mono CoCo** avant de nous intéresser au traitement thermique de **Mono CoFe**.

1. Optimisation du Traitement thermique du nanocomposite CoCo/SiO_2

a) Analyses thermiques (étude ATG)

L'ATG sous Ar/5% H_2 de **Mono CoCo** seule et comparée à celle de **CoCo** sont présentées sur la Figure 93. La vitesse de montée en température est de 5°C/min.

La première perte de masse peut être attribuée à la perte des molécules d'eau contenues dans l'ABP et dans les pores du monolithe. Cette perte de molécules d'eau se termine pour **Mono CoCo** à 111°C et représente 16% de la masse initiale. Contrairement à **CoCo** en poudre, le palier est moins marqué et la seconde perte de masse démarre presque directement après la fin de la perte des molécules d'eau.

La seconde zone peut être attribuée à l'élimination des ponts cyanures et à la formation des particules métalliques. Cette perte de masse correspond pour le **Mono CoCo** à 5% de la masse et s'étend de 150°C jusqu'à 400°C. Cette étape s'effectue à plus basse température que pour **CoCo**, ce qui peut être attribué à la réduction en taille des particules et/ou à un effet du confinement.

La dernière zone est caractérisée par une perte de masse de pente de plus en plus douce. La perte de masse de **Mono CoCo** atteint 23% de la masse initiale à 1000°C. Cette dernière perte de masse peut être attribuée à la poursuite de la condensation de la matrice.

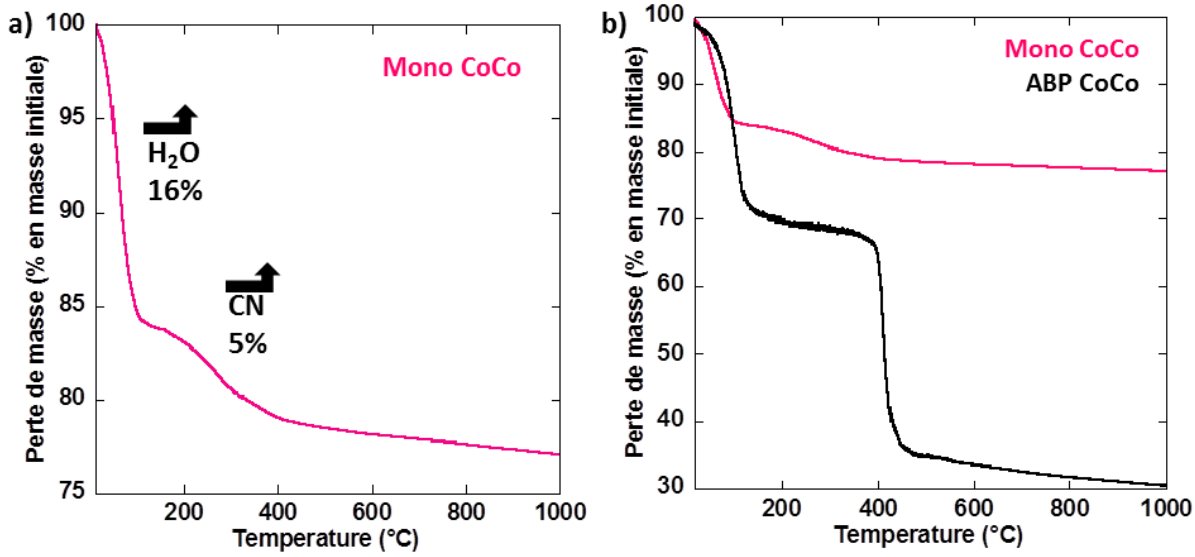


Figure 93 : *Analyses thermiques sous Ar/5% H_2 de a) **Mono CoCo** et b) **Mono CoCo** comparé à **CoCo**.*

L'élimination des ponts cyanures dans le nanocomposite semble totale dès 400°C, aussi avons-nous choisi d'effectuer la même étude en température que celle menée sous air. Ainsi, nous avons commencé par étudier l'effet d'un traitement thermique à **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C sur l'organisation de **Mono Vierge** puis sur l'organisation de **Mono CoCo** et enfin sur les particules formées dans le monolithe.

Le traitement thermique aux différentes températures est réalisé avec une vitesse de montée en température de 5°C/min et un palier de 2 h à température.

b) Effet de la température du traitement thermique sur Mono Vierge

L'effet du traitement thermique sur l'organisation de la porosité des monolithes de silice a été suivi par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). Les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles de **Mono Vierge** calciné à **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C sous atmosphère réductrice Ar/5% H_2 durant 2 h sont montrés sur la Figure 94

Les diffractogrammes de **Mono Vierge** calciné sous Ar/5% H_2 montrent que la silice supporte mieux le traitement thermique dans ces conditions que sous air. En effet, les diffractogrammes conservent les trois pics pouvant être indexés comme les pics de diffraction (100), (110) et (200) d'une organisation 2D-hexagonale jusqu'à **900**°C. Il faut monter jusqu'à **1000**°C pour observer une perte partielle de l'organisation indiquée par une modification du diffractogramme comme nous avions pu l'observer pour le traitement sous air à **900**°C.

Les diffractogrammes de **Mono Vierge** calciné sous Ar/5% H_2 et sous air à **600**°C ont un paramètre de maille (a) identique. A **700**°C, **800**°C et **900**°C, une contraction de la matrice est observée. Il est intéressant de noter que le paramètre de maille (a) de **Mono Vierge** calciné sous Ar/5% H_2 à **900**°C correspond seulement à celui de **Mono Vierge** calciné sous air à **700**°C.

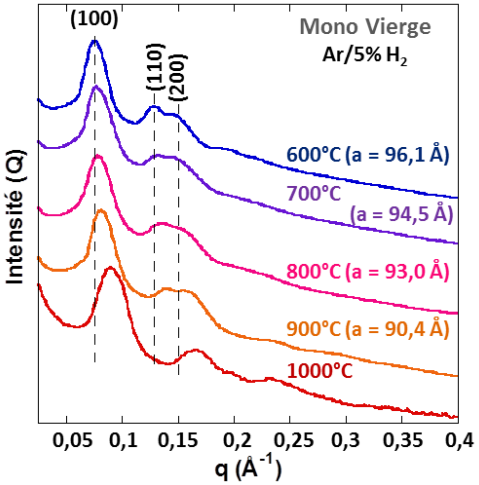


Figure 94 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de **Mono Vierge** traité thermiquement sous Ar/5% H_2 à **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C pendant 2 h.*

La Figure 95 montre des clichés MET représentatif de **Mono Vierge** traité thermiquement sous Ar/5% H_2 à **900**°C pendant 2 h. La silice présente une organisation 2D-hexagonale intacte après cette calcination sous atmosphère réductrice confirmant les résultats obtenus par SAXS. Les pores ont un diamètre de 5 nm.

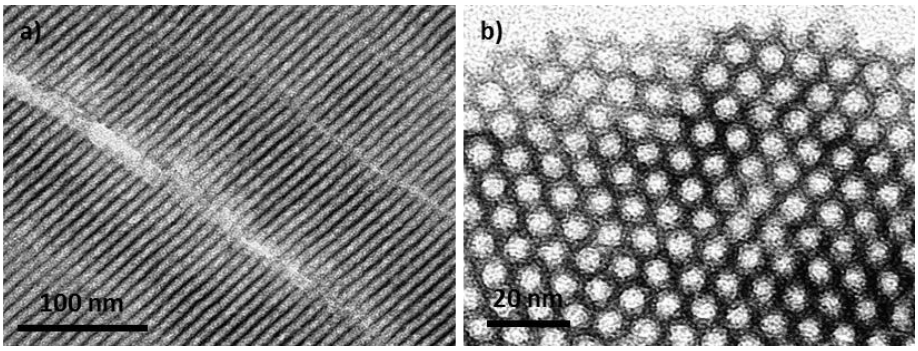


Figure 95 : *Clichés MET de **Mono Vierge** calciné sous Ar/5% H_2 à **900**°C pendant 2 h d'une a) coupe longitudinale et b) coupe transversale.*

Le monolithe de silice mésoporeux résiste donc à un traitement thermique à température plus haute sous atmosphère réductrice (jusqu'à **900**°C) que sous atmosphère oxydante (jusqu'à **800**°C). Nous allons maintenant étudier le comportement thermique de **Mono CoCo**.

c) Effet de la température du traitement thermique sur Mono CoCo

Par la suite, les échantillons **Mono CoCo** après traitement thermique sous Ar/5% H_2 prendront l'appellation **Mono CoCo-RedX00** (X = 6, 7, 8, 9 ou 10) pour **Mono CoCo** calciné sous atmosphère **Red**uctrice à **X00**°C pendant 2 h. Nous avons une nouvelle fois étudié l'effet de la température du traitement thermique à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C sur l'organisation de la matrice et la morphologie des particules présentes dans celle-ci. Les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles de **Mono CoCo** calciné à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C durant 2 h sont présentés sur la Figure 96.

Les diffractogrammes de **Mono CoCo** calciné sous Ar/5% H_2 à **600** et **700**°C présentent trois pics pouvant être indexés comme les pics de diffraction (100), (110) et (200) d'une organisation 2D-hexagonale. À **800**°C, une modification de l'allure du diffractogramme indique un changement dans l'organisation 2D-Hexagonale. La présence d'ABP semble avoir provoqué la modification structurale de la silice à plus basse température.

Dès **900**°C, tous les pics de diffraction ont disparu, signifiant que l'organisation de la mésoporosité a disparu.

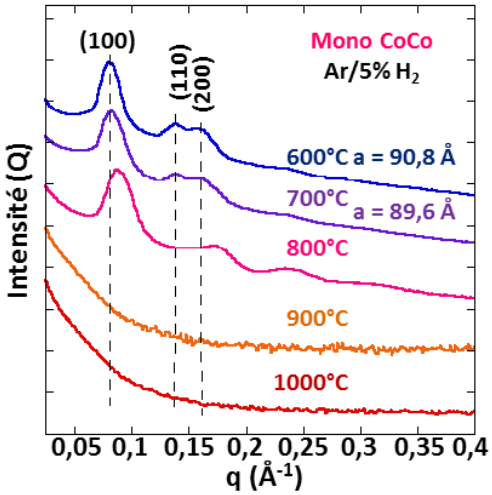


Figure 96 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de **Mono CoCo** traité thermiquement sous Ar/H_2 à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C pendant 2 h.*

La Figure 97 présente les clichés MET obtenus pour **Mono CoCo** calciné à **700**°C sous Ar/5% H_2 durant 2 h. Peu de particules sont observables sur l'ensemble de l'échantillon. Toutefois, les particules observées ont un diamètre nettement supérieur à celui de la porosité.

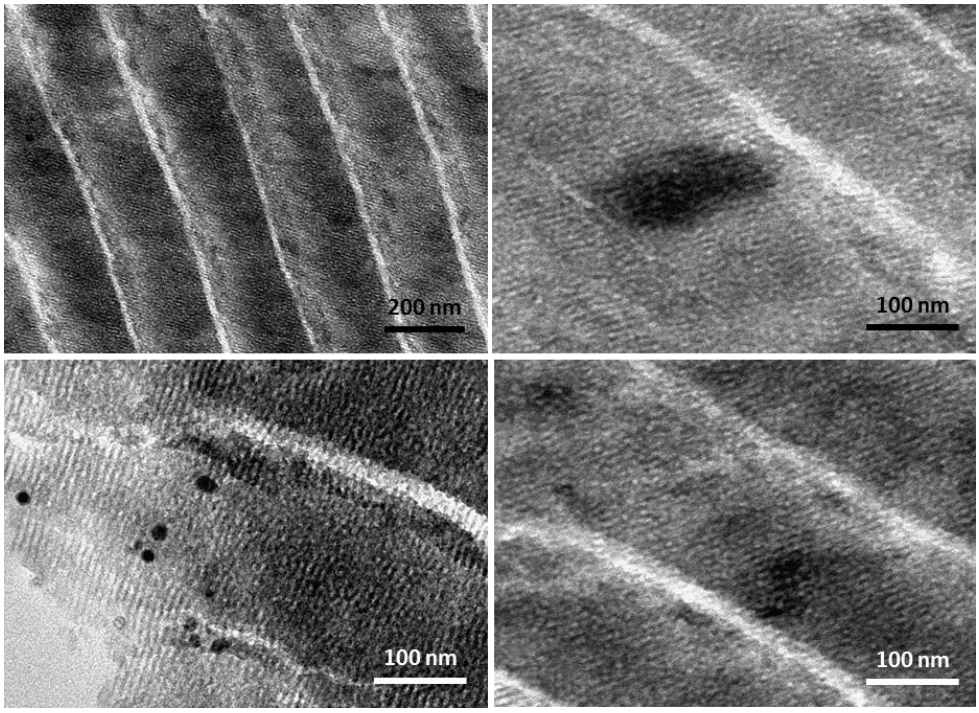


Figure 97 : *Clichés MET de **Mono CoCo-Red700**.*

Un traitement thermique direct des nanocomposites ABP/SiO_2 sous atmosphère réductrice ne permet donc pas de confiner la transformation de l'ABP en métal dans les pores. Ainsi, en s'inspirant de la littérature [94-95] et de l'étude du traitement thermique sous air, nous avons choisi d'effectuer un prétraitement thermique sous atmosphère oxydante (air) pour avoir des nanoparticules d'oxyde qui seront par la suite réduites en métal ou en alliage par un nouveau traitement thermique, cette fois sous atmosphère réductrice (Ar/5% H_2).

d) Comportement en température après un prétraitement thermique sous air

Nous avons réalisé une pré-oxydation par traitement thermique sous air à **500**°C pour décomposer les particules d'ABP **CoCo** sans marquer de palier à cette température (appelé par la suite traitement **500°C flash**) pour former l'échantillon **Mono CoCo-Ox500f**. Nous étudierons ensuite l'effet du traitement thermique sous Ar/5% H_2 sur **Mono CoCo-Ox500f**.

Prétraitement thermique 500°C flash

Le prétraitement sous atmosphère oxydante à **500**°C a été choisi pour deux raisons : les analyses ATD/ATG montrent que l'ABP est complètement décomposé à cette température et la libération de la porosité de la matrice a été réalisée à cette température. On peut donc penser que la silice évolue peu au cours du traitement thermique à cette température.

La Figure 98 présente le diffractogramme de **Mono CoCo-Ox500f** comparé à celui de **CoCo-Ox700**. Le diffractogramme de **Mono CoCo-Ox500f** présente des pics de diffraction larges et de faible intensité pouvant être indexés pour une structure spinelle Co_3O_4. Ce diffractogramme est proche de celui de **Mono CoCo-Ox700** (Figure 79).

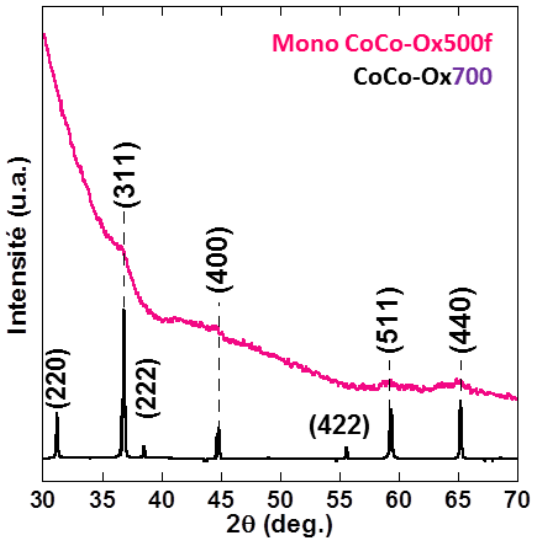


Figure 98 : *Diffractogrammes des rayons X de **Mono CoCo-Ox500f** et **CoCo-Ox700**.*

La Figure 99 présente un cliché MET représentatif de **Mono CoCo-Ox500f** ainsi que l'histogramme de la distribution en taille des particules présentes dans l'échantillon. La silice présente une organisation 2D-hexagonale parfaitement préservée. De plus, les particules formées sont sphériques avec une distribution en taille centrée autour de 5,3 nm.

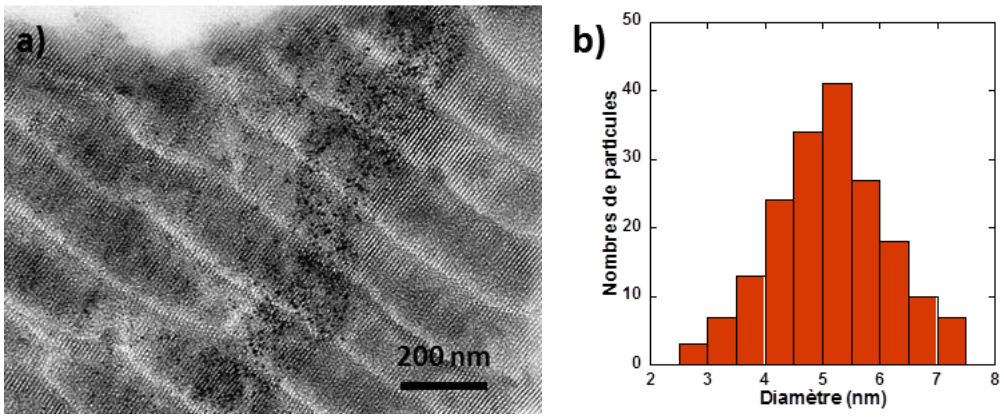


Figure 99 : a) *Cliché MET et b) histogramme de distribution en taille tailles des particules de* ***Mono CoCo-Ox500f****.*

Mono CoCo-Ox500f contient des particules sphériques d'oxyde spinelle Co_3O_4 bien cristallisées d'environ 5 nm de diamètre. Cet échantillon ressemble fortement à **Mono CoCo-Ox700**, ce qui semble indiquer qu'il y a peu d'évolution des particules d'oxyde entre **500** et **700**°C.

Je vais maintenant présenter l'effet du traitement sous Ar/5% H_2 de **Mono CoCo-Ox500f** à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C sur l'organisation de la silice afin de choisir les températures optimales pour élaborer les nanocomposite Co métallique/SiO_2.

Effet de la température de la calcination sous atmosphère réductrice

La Figure 100 présente les diffractogrammes SAXS obtenus après traitement thermique de **Mono CoCo-Ox500f** sous Ar/H_2 à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C durant 2 h.

Les diffractogrammes de **Mono CoCo-Ox500f** calciné sous Ar/5% H_2 sont semblables à ceux de **Mono CoCo** calciné directement sous Ar/5% H_2 (Figure 100). L'organisation 2D-hexagonale après traitement à **600** et **700**°C est conservée. À **600**°C, le paramètre de maille correspond à celui de **Mono CoCo**. À **700**°C, la contraction du réseau silicique est un peu plus importante que dans le cas d'une calcination sous air ou sous Ar/5% H_2 sans pré-oxydation.

Comme précédemment, à **800**°C, la perte partielle de la porosité est indiquée par la modification du diffractogramme. La présence d'ions Co semble, encore une fois, provoquer la modification structurale à plus basse température et ceux peu importe que les ions Co soient sous forme d'ABP ou d'oxyde. Enfin, dès **900**°C la perte de l'organisation est totale.

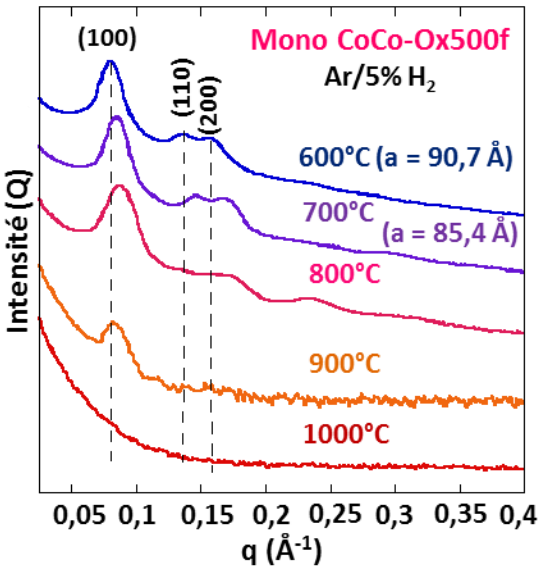


Figure 100 : *Diffractogrammes des rayons X à petits angles de **Mono CoCo-Ox500f** traité thermiquement sous Ar/5% H_2 à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C pendant 2 h.*

Ainsi, nous avons choisi le traitement thermique à **700**°C pour la suite de l'étude. L'échantillon est appelé **Mono CoCo-Ox500f-Red700**.

Caractérisation des particules formées

Le diffractogramme des rayons X de **Mono CoCo-Ox500f-Red700** enregistré entre 30 et 80° est présenté sur la Figure 101. Sur la gamme entre 38 et 50°, deux pics sont visibles : un pic large centré à 42,5° et un pic plus fin centré à 44,18°. Le pic large ne peut être attribué qu'à un pic (200) d'une phase de type sel gemme de l'oxyde de cobalt (II) CoO. Toutefois, l'absence d'autres pics correspondant à cette phase ne permet pas d'être catégorique dans son attribution. Le pic fin peut être indexé comme le pic (111) de la phase cubique du cobalt métallique. La présence de cette phase est confirmée par la présence d'un autre petit pic à 75,95° correspondant au pic (220) du cobalt métallique. Les paramètres de maille (a) obtenus pour ces deux phases sont de 0,425 ± 0,02 nm pour le CoO et de 0,355 ± 0,02 nm pour le Co, en accord avec les fiches de données pour ces structures.

La présence d'une phase CoO peut s'expliquer soit par la formation de particules de CoO au cours du traitement thermique, soit par une oxydation de la surface des particules de Co métallique pour former des particules cœur-coquille. Cette deuxième hypothèse semble être plus probable au vu de la largeur plus importante du pic du CoO [96].

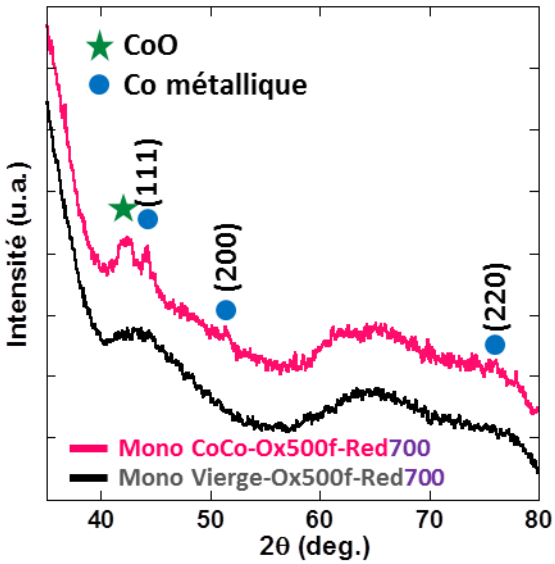


Figure 101 : *Diffractogrammes des rayons X de* **Mono CoCo-Ox500f-Red700** et **Mono Vierge-Ox500f-Red700**.

La Figure 102 présente les clichés MET représentatifs de **Mono CoCo-Ox500f-Red700** ainsi que l'histogramme de dispersion en taille des particules formées. La porosité de la silice est bien organisée et contient dans la porosité des particules sphériques. L'histogramme de dispersion en taille des particules présente une distribution fine entre 3 et 5,5 nm centrée autour de 4,3 nm, en accord avec la taille déterminée par DRX, indiquant une légère diminution en taille des particules après le traitement thermique sous Ar/H_2.

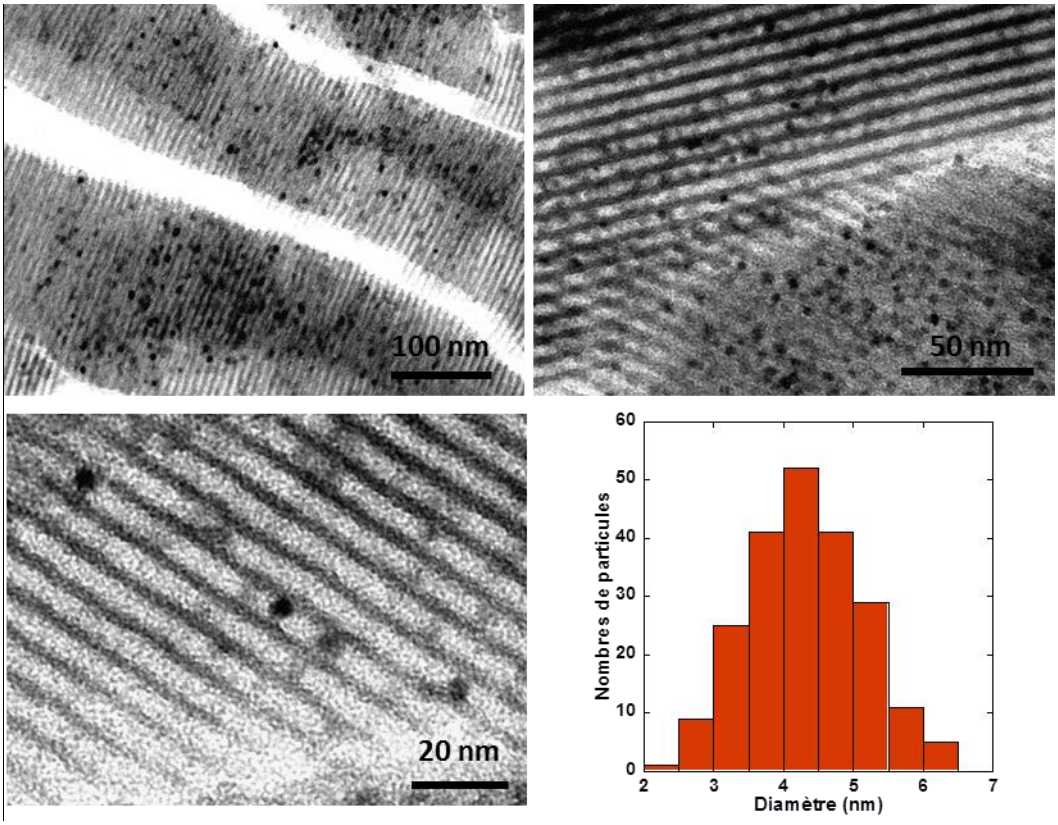


Figure 102 : *Clichés MET de* ***Mono CoCo-Ox500f-Red700*** *et histogramme de distribution en taille des particules.*

Un cliché MET-HR d'une particule est présenté sur la Figure 103. Le cliché montre que la particule est monocristalline et la distance interréticulaire mesurée correspond à celle de la famille de plans (200) du Co métallique.

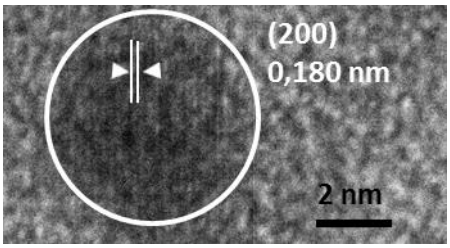


Figure 103 : *Cliché MET-HR de **Mono CoCo-Ox500f-Red700**.*

Le prétraitement thermique sous air à 500°C sans palier permet d'obtenir, après le second traitement thermique sous Ar/5% H_2 à **700**°C, des nanocomposites sans perte partielle de la porosité et avec la formation de nanoparticules d'environs 4,5 nm de diamètre bien confinées. Il est toutefois difficile d'identifier avec certitude par DRX les phases obtenues.

e) Conclusion sur l'élaboration de nanocomposite Co/SiO_2

Le traitement thermique de **Mono CoCo** directement sous Ar/5% H_2 ne permet pas de former des particules métalliques bien confinées dans la porosité. En effet, très peu de particules sont observées, laissant penser qu'une diffusion des ions cobalt dans la silice s'effectue au cours du traitement thermique. Il est donc nécessaire de passer par une étape de pré-oxydation afin de décomposer les ABPs et de former des particules d'oxydes. Après cette pré-oxydation, le traitement thermique sous atmosphère réductrice est effectué et mène à la formation de particules monocristallines de cobalt métallique sphériques et homogènes en taille. Il semble également que les particules présentent une oxydation de surface, suggère par la présence de CoO déduit de la DRX.

2. Vers l'élaboration de nanocomposite Alliage CoFe/SiO_2

Pour l'élaboration de nanocomposite Alliage/SiO_2, le même traitement thermique en deux temps que celui présenté ci-dessus a été appliqué à **Mono CoFe**. Ainsi, **Mono CoFe** a été pré-oxydé au cours d'un traitement **500°C flash** sous air avant de subir le second traitement thermique sous Ar/5% H_2 à **700**°C pendant 2 h. Cet échantillon est appelé **Mono CoFe-Ox500f-Red700**.

a) Caractérisation du nanocomposite réduit à 700°C

La Figure 104 présente le diffractogramme obtenu par SAXS de **Mono CoFe-Ox500f-Red700**. Il présente les trois pics indexés pour les plans (100), (110) et (200) d'une organisation 2D-hexagonale avec un paramètre de maille a = 9,0 $\pm$ 0,2 nm.

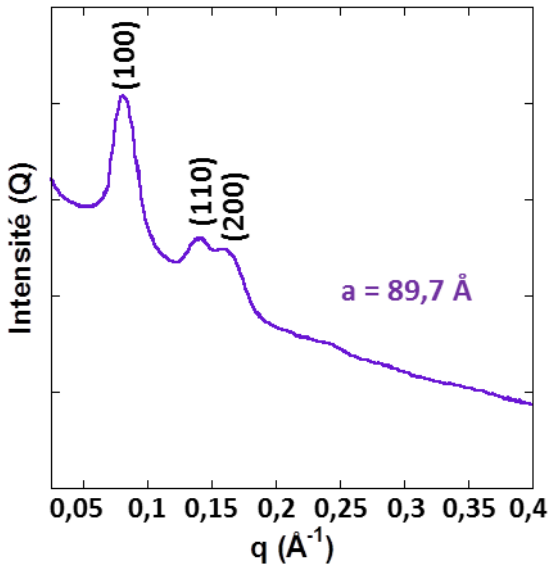


Figure 104 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono CoFe-Ox500f-Red700**.*

La Figure 105 présente le diffractogramme de **Mono CoFe-Ox500f-Red700** comparé à celui de **CoFe-Red700**. Le diffractogramme de **Mono CoFe-Ox500f-Red700** présente les trois mêmes pics de diffractions que celui **CoFe-Red700** pouvant être indexés pour les familles de plans (111), (200) et (220) de la structure cubique du CoFe métallique. En utilisant la formule de Scherrer, il est possible d'estimer la taille des particules aux alentours de 19 nm. Au pied du pic (111), un pic large est également présent, pouvant correspondre à une particule d'alliage ayant une taille inférieur à 5 nm.

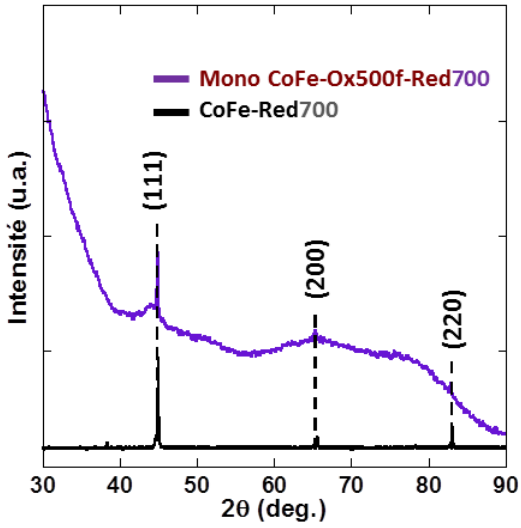


Figure 105 : *Diffractogrammes des rayons X de **Mono CoFe-Ox500f-Red700** et **CoFe-Red700**.*

La Figure 106 présente un cliché MET représentatif de **Mono CoFe-Ox500f-Red700** ainsi que la distribution en taille des particules. Le cliché MET permet d'observer que l'organisation de la silice n'a pas été modifiée par ce traitement thermique. De plus, les particules métalliques ont une taille supérieure à celle des pores avec une distribution en taille homogène entre 6 et 16 nm. La taille des particules observé par MET est bien dans la gamme de taille estimé par DRX (environ 19 nm).

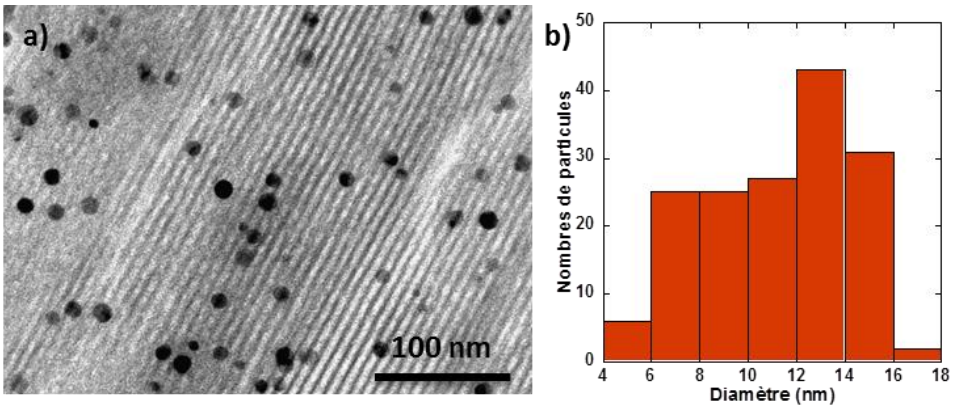


Figure 106 : *a) Cliché MET d'une coupe longitudinale et b) histogramme de distribution en taille des particules de* ***Mono CoFe-Ox500f-Red700****.*

Mono CoFe-Ox500f-Red700, synthétisé à partir de **Mono CoFe** suivant les conditions optimisées pour **Mono CoCo**, présente donc des particules ayant un diamètre beaucoup plus important que celles formées dans **Mono CoCo-Ox500f-Red700**. Le traitement thermique de **Mono CoFe** sous atmosphère réductrice nécessite donc un ajustement. Nous avons donc choisi de diminuer la température du traitement thermique sous atmosphère réductrice à **600**°C afin d'observer l'effet de la température.

b) Caractérisation du nanocomposite réduit à 600°C

Mono CoFe-Ox500f a été traité thermiquement sous Ar/5% H_2 à **600**°C pendant 2 h. Cette échantillon est appelé **Mono CoFe-Ox500f-Red600**. La Figure 107 présente le diffractogramme obtenu par SAXS de **Mono CoFe-Ox500f-Red600**. Il présente les trois pics indexés aux plans (100), (110) et (200) d'une organisation 2D-hexagonale avec un paramètre de maille a = 9,2 ± 0,2 nm.

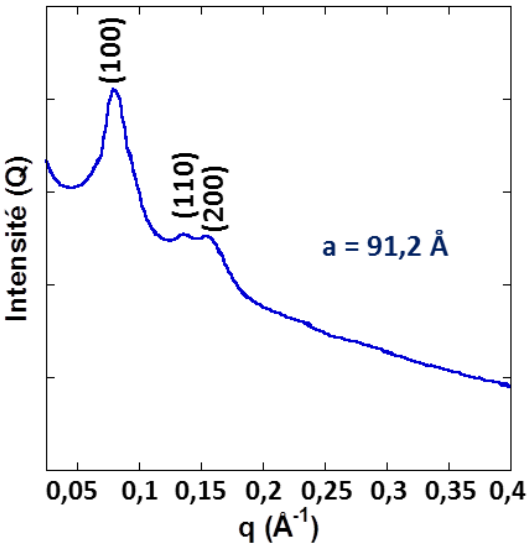


Figure 107 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de* ***Mono CoFe-Ox500f-Red600****.*

La Figure 108 présente le diffractogramme de **Mono CoFe-Ox500f-Red600** comparé à ceux de **Mono CoFe-Ox500f-Red700** et **CoFe-Red700**. Le diffractogramme de **Mono CoFe-Ox500f-Red600**

présente les trois pics de diffraction indexés aux plans (111), (200) et (220) de la structure cubique CoFe métallique. Le pic (111) de **Mono CoFe-Ox500f-Red700** est plus fin et plus intense que celui de **Mono CoFe-Ox500f-Red600**. En utilisant la formule de Scherrer, il est possible d'estimer la taille des particules aux alentours de 11 nm pour **Mono CoFe-Ox500f-Red600**, alors qu'on avait obtenu 19 nm pour **Mono CoFe-Ox500f-Red700**. Les particules sont donc plus petites mais elles sont quand même plus grosses que la porosité de la matrice. De plus, un petit pic de diffraction attribué au pic (200) de l'oxyde CoO est maintenant visible, comme pour **Mono CoCo-Ox500f-Red700**.

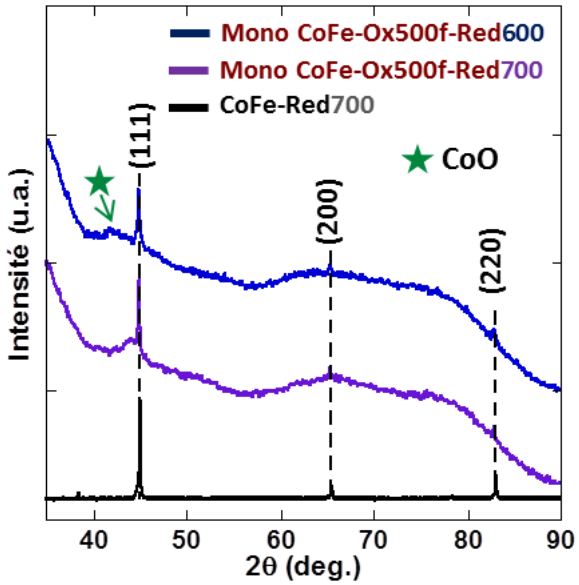


Figure 108 : *Diffractogrammes des rayons X de **Mono CoFe-Ox500f-Red600**, comparé à ceux de **Mono CoFe-Ox500f-Red700** et **CoFe-Red700**.*

Les clichés MET et MET-HR de **Mono CoFe-Ox500f-Red600** et la distribution en taille des particules contenues dans l'échantillon sont présentés sur la Figure 109. La silice conserve son organisation. Les particules sont alignées le long des pores comme après le traitement sous air. Les particules présentent une distribution en taille fine centrée vers 4,3 nm. La taille des particules observées par MET est deux fois plus petite que l'estimation obtenue par DRX, ce qui suggère que quelques particules de plus grosse taille doivent être présentes dans l'échantillon. Toutefois, l'important est de noter que par MET et DRX, une nette diminution de la taille des particules est observée pour **Mono CoFe-Ox500f-Red600** par rapport à **Mono CoFe-Ox500f-Red700**.

La Figure 109c présente le cliché MET-HR d'une particule de 5,2 nm de diamètre monocristalline. La distance interréticulaire mésurée peut correspondre à celle de la famille de plans (110) d'une phase CoFe métallique.

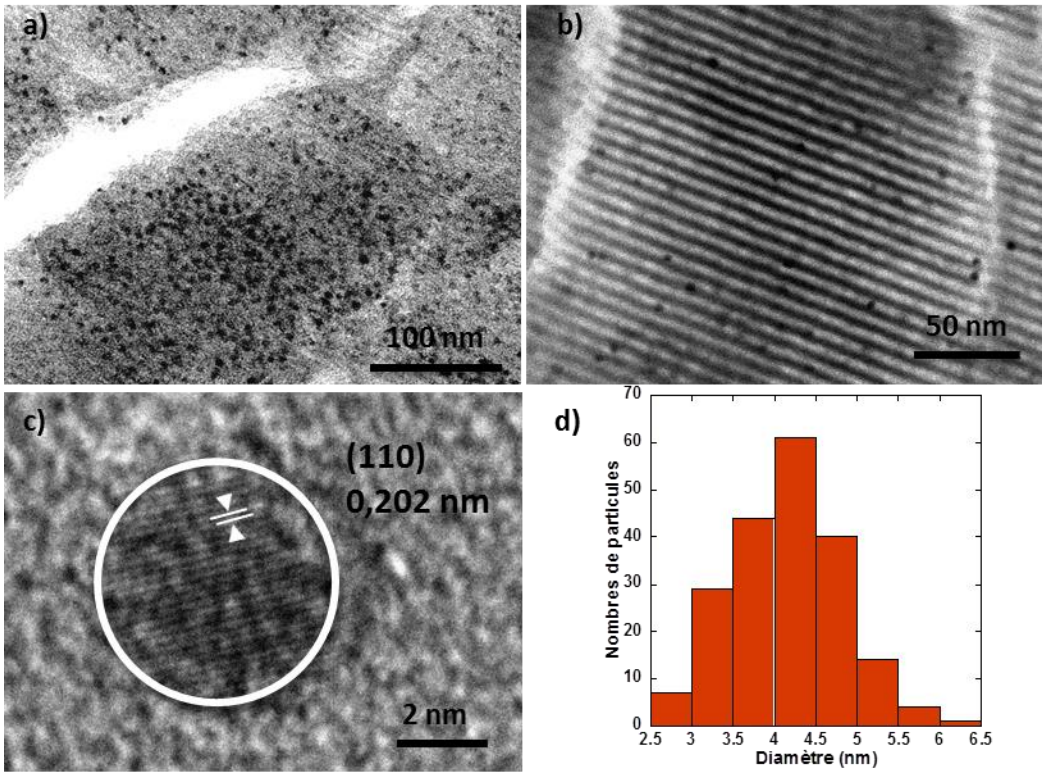


Figure 109 : *a-c) Clichés MET et d) histogramme de distribution en tailles des particules de* ***Mono CoFe-Ox500f-Red600****.*

Le nanocomposite obtenu par traitement thermique de **Mono CoFe-Ox500f** sous Ar/5% H_2 à **600**°C conduit donc à la formation d'une majorité de particules monocristallines d'alliage CoFe d'environ 4,5 nm. La composition chimique de ces particules est difficile à déterminer et ne nous permet donc pas de déterminer le rapport Co/Fe des particules formées. Toutefois, dans le chapitre II, nous avons montré qu'aucune ségrégation de phases n'est observée dans le cas du traitement thermique sous Ar/5% H_2 de **CoFe**, ce qui laisse penser que nous n'avons pas de ségrégation de phases non plus pour les particules d'ABP confiné.

c) Conclusion sur les nanocomposites Alliage/SiO_2

Il a été possible de synthétiser des nanocomposites Alliage CoFe/SiO_2 présentant une majorité de particules monocristallines d'alliage Co_xFe_y d'environ 4,3 nm de diamètre. Pour cela, il a fallu diminuer la température du traitement thermique sous Ar/5% H_2 à **600**°C. Effectivement, en utilisant les conditions de calcination mise au point pour **Mono CoCo**, donc avec un prétraitement oxydant à **500**°C et un second traitement réducteur sous Ar/5% H_2 à **700**°C avec un palier de 2 h, les particules formées sont plus grosses que les pores, alors que nous savons qu'après l'étape de pré-oxydation, la taille des particules d'oxydes est limitée par celle des pores. Toutefois, il n'a pas été possible de déterminer la composition précise des particules.

3. Conclusions sur l'élaboration des nanocomposites Métal/SiO_2

Nous avons montré dans cette partie que la méthode que nous proposons permet d'obtenir et de mettre en forme des particules métalliques monocristallines à l'échelle nanométrique. Pour cela, les nanocomposites ABP/SiO_2 ont subi un premier traitement thermique sous air, afin de décomposer les particules d'ABP et former des particules d'oxyde, avant de subir un second traitement thermique sous Ar/5% H_2 permettant de réduire les particules d'oxyde et de former des particules métalliques dans la porosité, avec un diamètre limité par celui des pores.

Comme dans la partie précédente, le traitement thermique a été optimisé à partir du nanocomposite **CoCo**/SiO_2 (**Mono CoCo**). La température du traitement thermique est, une nouvelle fois, limitée par l'évolution de la porosité de la silice. Le premier traitement thermique de **Mono CoCo** a été réalisé directement sous Ar/5% H_2 en utilisant la même rampe que celle optimisée pour la calcination sous air (**700**°C avec un palier de 2 h). Toutefois, ces conditions ne permettent pas de former des nanoparticules de Co métallique bien confinées dans la porosité. Un prétraitement thermique sous atmosphère oxydante à **500**°C sans palier a donc été effectué avant le traitement thermique sous Ar/5% H_2 à **700**°C pendant 2 h. Le traitement à **700**°C sous atmosphère réductrice de **Mono CoCo-Ox500f** a permis d'obtenir des particules nanométriques sphériques et monocristallines de Co métallique homogènes en taille, avec probablement une couche superficielle de CoO autour des particules de Co métallique.

Dans le cas de **Mono CoFe**, le traitement thermique sous Ar/5% H_2 à **700**°C après l'étape de préoxydation à **500**°C conduit à la formation de particules plus grosses que la porosité. Toutefois, les particules obtenues par réduction à **600**°C pendant 2 h sont bien confinées, et la grande majorité d'entre elles présente un diamètre d'environ 4 nm. Les particules d'alliage obtenues à partir de **Mono CoFe-Ox500f** présentent des pics de diffraction indexés pour une structure cubique de l'alliage CoFe.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à élaborer des nanocomposites Oxyde/SiO_2 ainsi que des nanocomposites Métal/SiO_2 présentant des particules sphériques homogènes en taille et bien confinées à l'intérieur de la mésoporosité des monolithes de silice. L'originalité de cette méthode consiste à partir d'un nanocomposite ABP/SiO_2 comme précurseur pour l'élaboration d'un nanocomposite ordonnée Oxyde/SiO_2 ou Métal/SiO_2. Le point de départ est l'élaboration de monolithe de silice mésoporeux contenant des ions Co^{2+} qui vont permettre de faire précipiter en une seule étape d'imprégnation les ABPs dans la porosité de façon bien maitrisée. Puis, en traitant thermiquement ces nanocomposites ABP/SiO_2 sous atmosphère contrôlée, nous élaborons ces nanocomposites Oxyde/SiO_2 et Métal/SiO_2. Nous montrons qu'il est possible de synthétiser de tels nanocomposites en utilisant des ABPs monométalliques mais également bimétalliques, conduisant ainsi à la formation de particules d'oxyde mixte et d'alliage de composition chimique ajustable.

Nous montrons également que la méthode répandue dans la littérature, qui consiste à imprégner un monolithe de silice mésoporeux avec une solution de sels métalliques pour le traiter thermiquement sous air afin d'élaborer des nanocomposites Oxyde/SiO_2 ne permet pas, contrairement la méthode originale que nous proposons, la formation de particule de taille contrôlée et homogène.

Chapitre IV
Organisation des particules d'oxydes et d'alliages sur une surface

L'organisation de nanoparticules magnétiques sur une surface est un enjeu majeur pour l'augmentation de la capacité de stockage des pistes magnétiques. L'utilisation d'un substrat présentant des nanoperforations perpendiculaires à sa surface et bien organisées doit permettre de confiner, d'organiser et d'isoler les unes par rapport aux autres des particules magnétiques. Nous allons dans ce chapitre, montrer la faisabilité d'une approche purement bottom-up pour l'élaboration de tels systèmes. Pour cela, nous allons présenter l'élaboration de nanocomposites Oxyde/Film nanoperforé (Oxyde/TiO_2) et de nanocomposites Alliage/Film nanoperforé (Alliage/TiO_2) par traitement thermique sous atmosphère contrôlée de nanocomposites Analogue du bleu de Prusse/Film nanoperforé (ABP/TiO_2). La faisabilité de l'élaboration de nanocomposites ABP/TiO_2 avait été montrée par Sophie Lepoutre *et al.* [34], et ce travail a été présenté dans le chapitre Bibliographique.

Dans ce chapitre, nous présentons la formation d'ABP CoFe sans cation alcalin en utilisant le mode opératoire mis au point par Sophie Lepoutre (pour des ABPs RbCoFe) [34] ainsi que les premières études concernant le traitement thermique de ces films. Toutefois, les résultats obtenus en modifiant un paramètre de la synthèse (dans notre cas l'absence de cations Rb^+ lors de la formation de l'ABP CoFe) étant différents de ceux présentés par S. Lepoutre, nous avons dû optimiser cette synthèse. Nous présentons donc l'optimisation de la synthèse de particules d'ABP dans les nanoperforations grâce à l'étude de chaque étape de la synthèse. Cela va permettre de déterminer l'impact de chacune de ces étapes sur la structure du nanocomposite. Enfin, nous présentons le traitement thermique sous air et sous Ar/5% H_2 des nanoparticules d'ABP confinés dans les nanoperforations permettant de transformer les particules d'ABP en oxyde et en alliage.

I. Formation de nanocomposites Oxyde/TiO_2 et Alliage/TiO_2 à partir de nanocomposites ABP/TiO_2

Dans cette partie, je présente la simple adaptation de la synthèse mise au point par S. Lepoutre [34] pour confiner dans les nanoperforations l'ABP CoFe sans cation alcalin. Je présente les nanocomposites obtenus ainsi que les premiers résultats de traitement thermique sous atmosphère oxydante et sous atmosphère réductrice pour transformer l'ABP en oxyde et en alliage dans les nanoperforations.

1. Méthode de synthèse (méthode S. Lepoutre)

La synthèse des nanocomposites ABP/TiO_2 nécessite cinq étapes [34] :

La première étape est le dépôt d'une couche d'or de 20 nm d'épaisseur sur un substrat de silicium, couche qui permet par la suite de différencier chimiquement la surface du film nanoperforé et le fond des perforations.

La deuxième étape consiste à déposer par dip-coating une solution d'éthanol contenant des espèces moléculaires de titane et des micelles de copolymères à blocs qui vont s'auto-assembler lors de l'évaporation du solvant pour former une couche hybride organique-inorganique nanostructurée. Le premier copolymère à blocs choisi est constitué d'une chaînes de polybutadiène (Pb) avec un poids molaire MW_{PB} = 22000 $g.mol^{-1}$ et d'une chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) avec un poids molaire MW_{PEO} = 18000 $g.mol^{-1}$ (Pb(22000)-b-PEO(18000)), afin de former des nanoperforations d'environ 50 nm de diamètre.

La troisième étape consiste en un traitement thermique sous une lampe IR à 450°C durant 5 min. Ce traitement produit la décomposition de la partie organique et la cristallisation du dioxyde de titane, ce qui permet d'obtenir la couche nanoperforée (Figure 110).

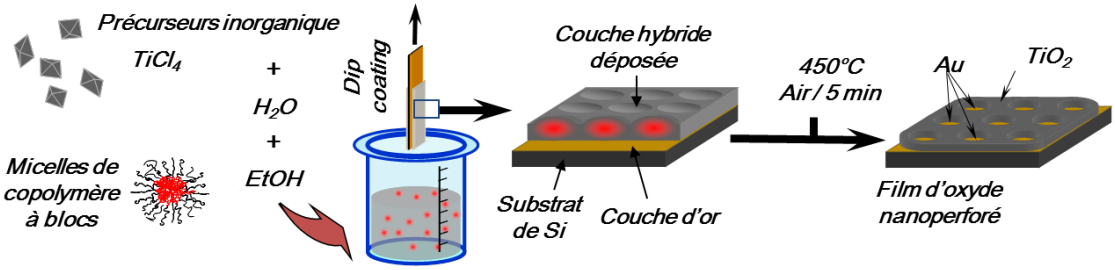


Figure 110 : *Schéma de l'élaboration de la couche de TiO_2 nanoperforé (étapes 2 et 3).*

La quatrième étape est la fonctionnalisation des surfaces. Afin d'éviter la formation d'ABP à l'extérieur des nanoperforations, la surface de TiO_2 a été passivée par greffage de groupements hydrophobes avec une molécule présentant également des fonctions phosphates, qui sont de bons agents complexant des oxydes. L'échantillon est placé dans une solution d'acide phénylphosphonique dilué dans un mélange éthanol/eau (3:1 EtOH:H_2O) durant 12 h ; le film est rincé avec de l'éthanol et de l'acétone puis séché à 120°C pendant 2 h. Ensuite, une couche d'ancrage pour la croissance des ABPs est greffée sur l'or présent au fond des nanoperforations en immergeant le substrat dans une solution d'acide mercaptohexanoïque dans l'éthanol (appelé par la suite MHA) pendant 12 h ; le film est rincé avec de l'éthanol puis de l'eau. La Figure 111 montre les étapes successives de fonctionnalisation des films dans le cas de l'ancrage avec le MHA [97-98].

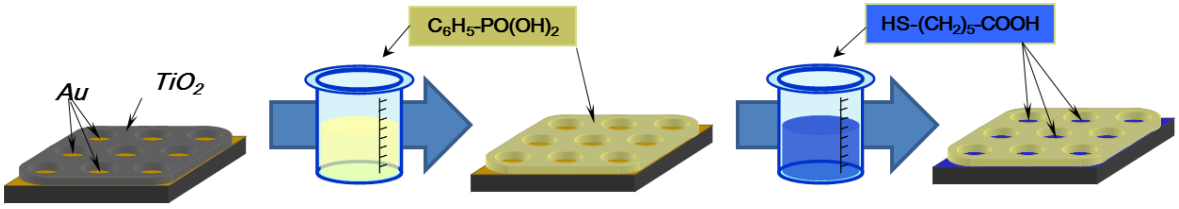


Figure 111 : *Schéma des étapes de fonctionnalisation sélective des surfaces de TiO_2 et d'or (étape 4).*

La dernière étape d'élaboration du nanocomposite ABP/TiO_2 est la croissance des ABPs par une approche d'assemblage « couche-par-couche » inspirée des méthodes déjà mises en œuvre pour l'élaboration de films minces d'ABP [99-101]. La croissance des ABPs par une approche couche-par-couche consiste à immerger successivement les substrats fonctionnalisés dans les différentes

solutions de précurseurs de l'ABP. Le substrat fonctionnalisé est d'abord immergé dans une solution d'hexaaquacobalt(II) ($[Co(H_2O)_6]^{2+}$) pendant 12 h. Les ions Co^{2+} devrait être greffé au fond des pores par complexation avec la fonction carboxylate. Il est ensuite immergé successivement 2 min dans une solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) puis à nouveau dans la solution de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Entre chaque immersion, le substrat est rincé avec de l'eau. L'échantillon est plongé 15 fois dans chaque solution (Figure 112) [34]. L'échantillon obtenu avec ce protocole est appelé par la suite **NC01**.

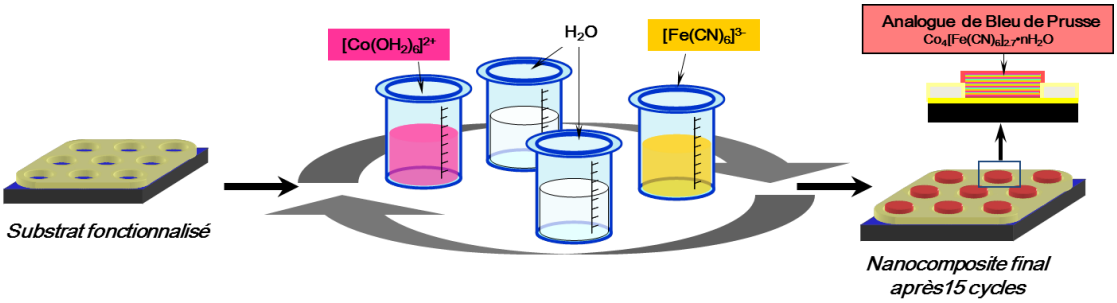


Figure 112 : *Schéma de la croissance couche-par-couche des ABPs (étape 5).*

2. Nanocomposite ABP CoFe/TiO_2

Le nanocomposite ABP CoFe/TiO_2 **NC01** synthétisé en utilisant les conditions décrites ci-dessus a été étudié par AFM et MEB. Une image AFM représentative de l'échantillon, un profil des hauteurs suivant le trait pointillé vert passant sur un trou et trois particules, ainsi qu'une image MEB sont montrés Figure 113. Pour tous les échantillons pour lesquels un profil de hauteur est présenté, une dizaine de lignes de mesures ont été effectuées. Le profil de hauteur présenté est représentatif de l'ensemble de l'échantillon comme ce sera le cas pour tous les échantillons dans la suite.

Les images AFM et MEB montrent l'arrangement 2D-hexagonal des nanoperforations et les quelques objets clairs sont attribués à des particules d'ABP (Figure 113). La forme des particules est sphérique ou semi-sphérique. Sur l'image MEB, il est difficile de déterminer si les particules sont dans la porosité ou sur la grille de TiO_2. Toutefois, l'image AFM présente des particules à l'intérieur ou posé sur les nanoperforations.

Le profil de hauteur présente trois maxima correspondant aux trois particules et un minimum correspondant à un pore. Le profil montre aussi que deux maxima de particules sont séparés par une distance égale à l'écart entre deux nanoperforations.

Chaque particule semble être située sur une perforation, mais toutes les nanoperforations ne sont pas occupées. Le taux moyen de perforations contenant une particule d'ABP est d'environ 15%. La localisation des particules d'ABP sur les perforations suggère que les groupes hydrophobes ont bien passivé la surface de l'oxyde. Le remplissage partiel des perforations par des particules d'ABP peut être dû à plusieurs raisons :

- la présence d'une pellicule de TiO_2 au fond de certaines perforations, qui a été rendue hydrophobe lorsque le substrat a été immergé dans la solution d'acide phénylphosphonique, ce qui empêche le greffage de la fonction d'ancrage pour la formation d'ABP;

- le faible rendement de la réaction de complexation des ions Co^{2+} par les fonctions d'ancrage greffées sur le fond des nanoperforations;

- l'apparition de phénomènes de dissolution-recristallisation au cours de l'étape de croissance des ABPs: pendant les immersions successives du film fonctionnalisé, les particules ou une partie des particules formées au cours des premiers cycles peuvent se dissoudre et les précurseurs ainsi libérés peuvent reformer de nouvelles particules.

La taille des particules d'ABP est comprise entre 20 et 100 nm. Les plus petites d'entre elles ont une taille de l'ordre de grandeur attendu pour des particules formées par une croissance couche-par-couche contenant 15 unités Fe-CN-Co (pour 15 cycles), c'est-à-dire environ 8 nm. Par conséquent, une croissance dans les deux directions opposées se traduirait par des particules de 16 nm de diamètre. La formation de particules de plus grande taille peut s'expliquer par l'apparition de phénomènes de dissolution-recristallisation.

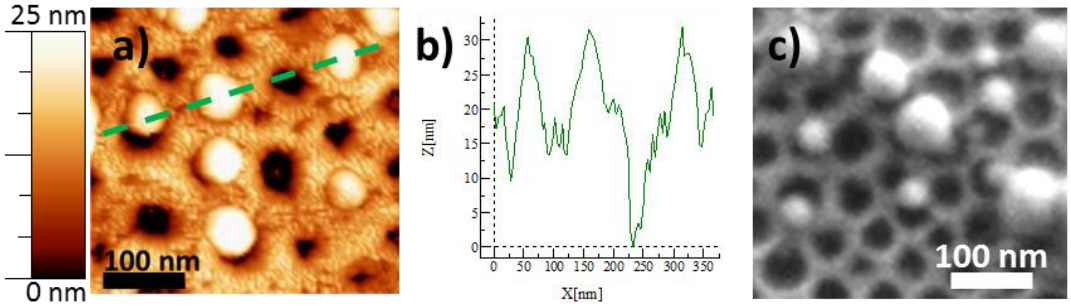


Figure 113 : *a) Image AFM, b) profil de hauteur obtenu suivant le trait pointillé vert sur l'image AFM et c) image MEB de l'échantillon* ***NC01****.*

Toutefois, un problème de répétabilité de la synthèse a été observé. La Figure 114 montre deux images AFM représentatives de deux échantillons obtenus à partir de la même synthèse. La Figure 114a présente un échantillon où la formation des particules d'ABP semble bien localisée dans les nanoperforations, avec une taille homogène des particules, alors que les particules d'ABP de l'échantillon montré sur la Figure 114b sont beaucoup plus grosses et difficiles à localiser.

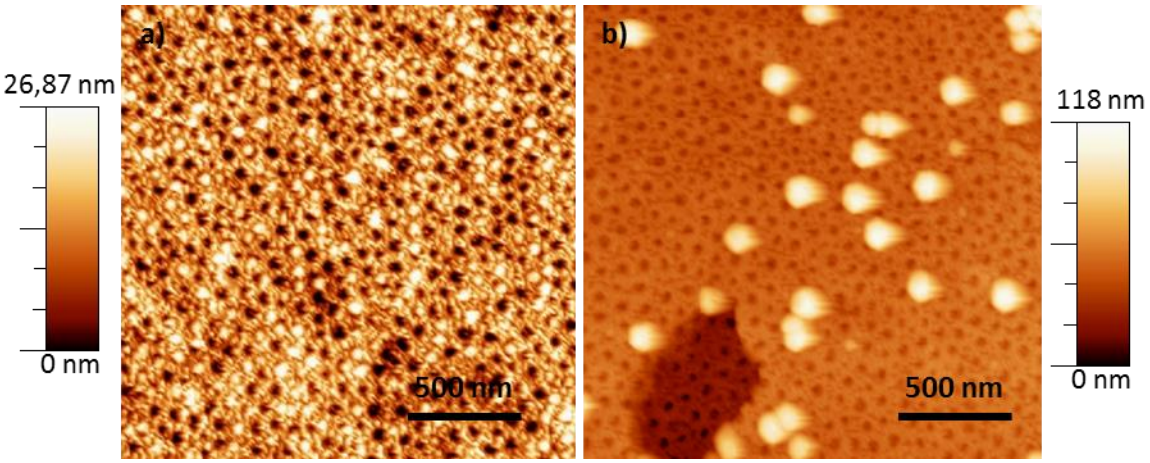


Figure 114 : *Images AFM de deux échantillons préparés en utilisant le même protocole de synthèse.*

La non-répétabilité des résultats et le faible taux de remplissage des nanoperforations nous ont conduit à entreprendre une étude approfondie de chaque étape de cette synthèse afin de comprendre les raisons de ces résultats. Toutefois, nous avons utilisé ces films pour effectuer des premiers tests de traitement thermique sous atmosphère oxydante et réductrice.

3. Traitement thermique des nanocomposites ABP/TiO_2

Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée est mis en œuvre afin de transformer l'ABP en oxyde ou en alliage. Ainsi, pour obtenir un nanocomposite Alliage/TiO_2, un traitement thermique sous un mélange 95% d'argon et 5% de dihydrogène est appliqué alors que pour obtenir un nanocomposite Oxyde/TiO_2, nous avons décomposé l'ABP par un traitement thermique sous air (Figure 115).

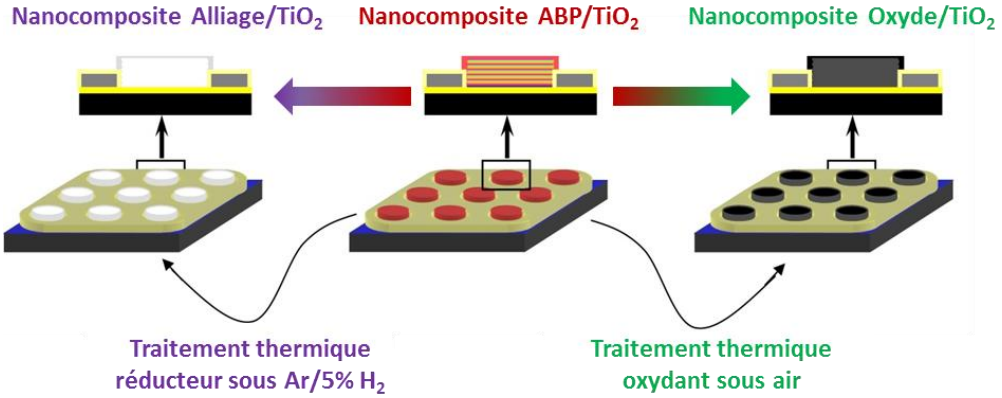


Figure 115 : *Schéma du traitement thermique sous atmosphère contrôlée du nanocomposite ABP/TiO_2.*

Le traitement thermique est réalisé avec une montée en température de 5°C/min jusqu'à **400**°C avec un palier de 5 min. Dans le Chapitre II, nous avons vu qu'à **400**°C, l'ABP **CoFe** est totalement décomposé, quelle que soit l'atmosphère. Les échantillons traités thermiquement sous air et sous Ar/5% H_2 sont respectivement appelés par la suite **NC01-Ox400** (pour **NC01** calciné sous atmosphère **Ox**ydante à **400**°C) et **NC01-Red400** (pour **NC01** calciné sous atmosphère **Réd**uctrice à **400**°C).

La Figure 116 présente le cliché MEB de **NC01-Ox400**. Les nanoperforations sont aisément reconnaissables et apparaissent sous forme de disques sombres avec des bords plus clairs. Il est difficile de détecter les particules formées après le traitement thermique sous air car les particules d'ABP ont probablement été transformées en oxyde dont la densité électronique est très proche de celle du film de TiO_2. Nous pouvons quand même observer des particules dans certaines nanoperforations, qui sont indiquées sur la Figure 116 par les cercles pointillés blanc. De plus, nous n'avons pas observé de particules sur le film mais bien uniquement à l'intérieur des nanoperforations. Enfin, les particules ont un diamètre proche de celui des nanoperforations.

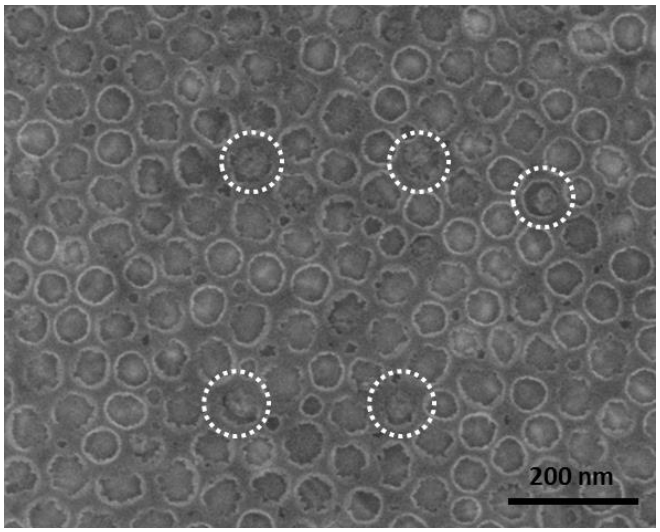


Figure 116 : *Cliché MEB de **NC01-Ox400** obtenu avec un MEB équipé d'un détecteur In-lens travaillant à 10 kV et une distance de travail WD = 1,7 mm.*

La Figure 117 présente le cliché MEB de **NC01-Red400**. Des zones claires apparaissent dans certaines nanoperforations et sont attribuées à la présence de particules ayant une densité électronique plus importante que celle du film de TiO_2 ce qui est attendu pour des particules d'alliages métalliques. Les particules formées sont plus petites que le diamètre des nanoperforations.

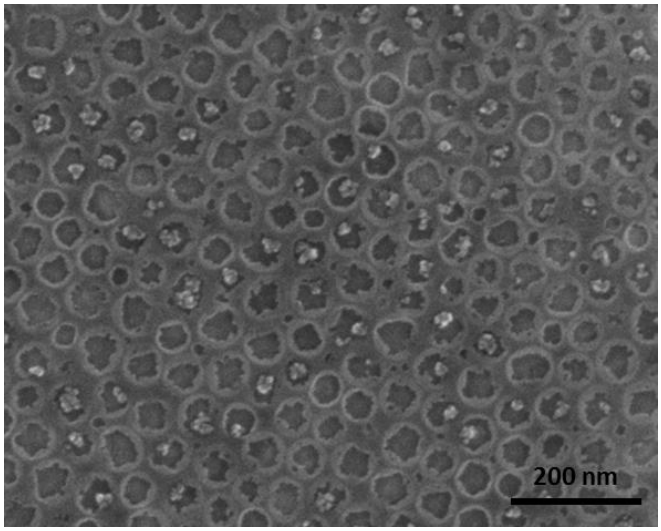


Figure 117 : *Cliché MEB de **NC01-Red400** obtenu avec un MEB équipé d'un détecteur In-lens travaillant à 10 kV et une distance de travail WD = 1,8 mm.*

La localisation des particules formées après traitement thermique sous les deux atmosphères uniquement dans les nanoperforations et non sur le film confirment que les particules d'ABPs dont elles sont issues étaient bien localisées dans les nanoperforations. Ces clichés MEB indiquent que les particules d'ABP localisées dans les nanoperforations restent confinées au même endroit après le traitement thermique. Ainsi, cette première étude laisse penser que le traitement thermique sous atmosphères oxydante et réductrice n'est pas une étape limitante pour la formation de particules magnétiques à l'intérieur des films nanoperforés mais que l'étape limitante est le contrôle de la formation des particules d'ABP dans ces nanoperforations.

4. Conclusion

L'adaptation de la synthèse proposée par Sophie Lepoutre [34] pour un ABP CoFe sans cation alcalin ne permet pas la formation des particules dans toutes les nanoperforation ni une parfaite répétabilité des échantillons. Peu de particules sont présentes dans les nanoperforations et certaines d'entre elles ont une taille largement supérieure à celles des perforations. Ainsi, une légère modification de la synthèse conduit à de grandes différences dans les composés obtenus. Toutefois, le traitement thermique sous atmosphère oxydante et réductrice de ces films semble montrer que les particules formées par la transformation des particules d'ABP restent localisées dans la même position. Les films nanoperforés ont résisté au traitement thermique à **400**°C sans modification de l'organisation 2D-hexagonale, ni de la taille et de la profondeur des nanoperforations. Cette étape ne semble donc pas un facteur limitant pour l'élaboration des systèmes envisagés. L'étape limitante est la formation des particules d'ABP dans toutes les nanoperforations des films. C'est pourquoi nous avons étudié étape par étape la formation des particules d'ABP afin de déterminer le ou les paramètres clés permettant de confiner des particules d'ABP à l'intérieur de chaque nanoperforation.

II. Etude systématique de l'élaboration des nanocomposites ABP/TiO_2

Afin d'optimiser la synthèse d'ABP CoFe sans cation alcalin dans les nanoperforations ordonnées de films de TiO_2, une étude étape par étape du processus de synthèse a été réalisée. Pour commencer, l'épaisseur de la couche mince d'or présente entre le substrat de silicium et le film nanoperforé a été variée. Deux types de films nanoperforés ont été synthétisés, en utilisant deux copolymères différents, en fonction de leur disponibilité commerciale. Enfin, les différents paramètres chimiques directement impliqués dans la formation de l'ABP, comme la nature du solvant et la fonctionnalisation des surfaces, ont été particulièrement étudiés.

1. Dépôt d'or

Dans un premier temps, le substrat de silicium est recouvert par une fine couche d'or pulvérisée sous vide à l'aide d'un métalliseur (Quorum, Q150T ES) utilisé en microscopie électronique à balayage (Figure 118). Afin de réaliser des dépôts de couche mince d'or homogène et avec une épaisseur contrôlée, une calibration a été réalisée par le fabriquant. Le plasma d'ions Au est créé par l'application d'un courant de 30 mA sur une cible d'or et l'épaisseur de la couche d'or formée dépend de la durée d'exposition du film au plasma. Ainsi, un dépôt de 10 nm, 20 nm ou 50 nm est effectué en exposant le morceau de silicium respectivement 30 s, 60 s et 150 s au plasma. Ces trois substrats silicium et couche d'or sont par la suite appelés **Au10**, **Au20** et **Au50**.

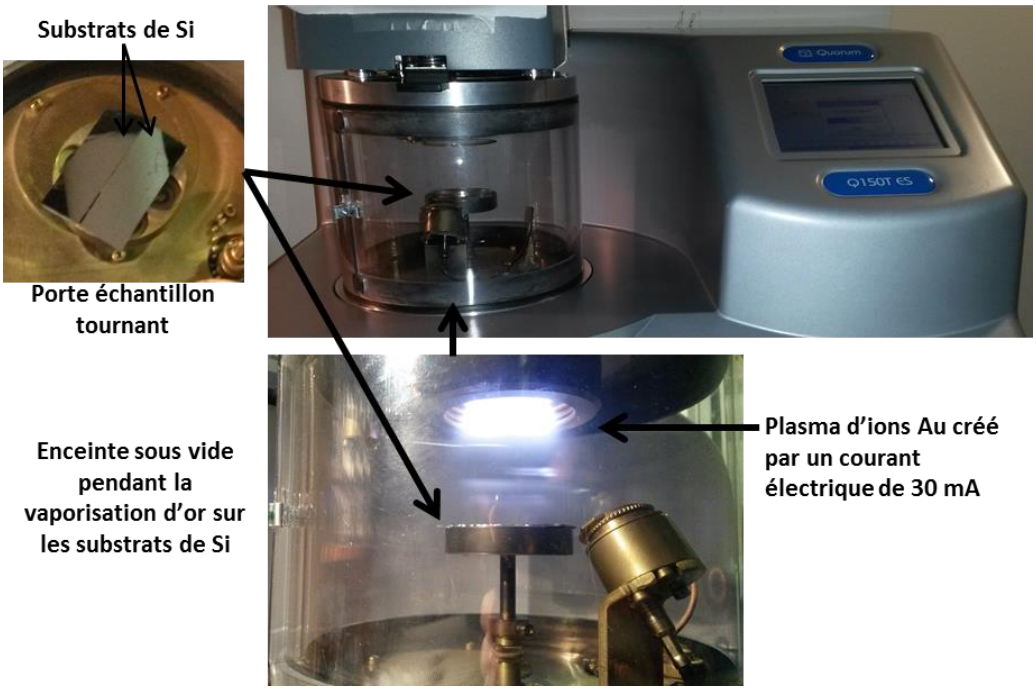


Figure 118 : *Vaporisation d'or sur des substrats de Si.*

La Figure 119 présente des photographies du substrat de silicium seul ainsi que celles des échantillons **Au10**, **Au20** et **Au50**. Les échantillons ont tous un aspect lisse et réfléchissant. En fonction de l'épaisseur de la couche d'or, les échantillons passent du gris foncé du silicium au doré brillant de l'or. Toutefois, cette couche d'or est très facilement rayable. Les échantillons sont conservés dans des piluliers fermés.

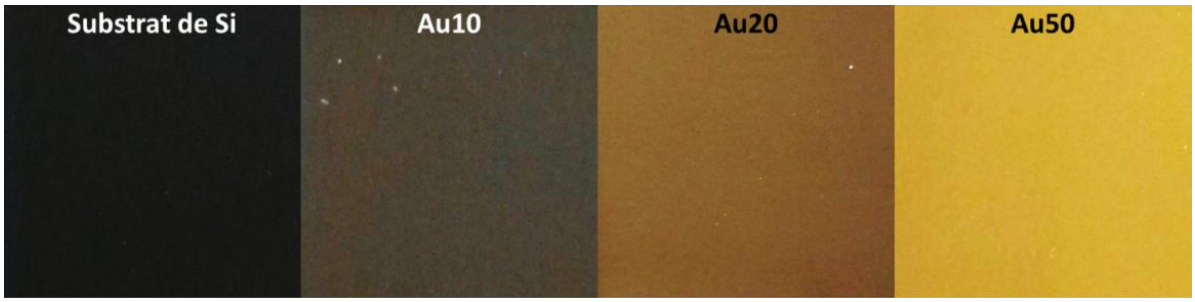


Figure 119 : *Photographies du substrat de Si, **Au10**, **Au20** et **Au50**.*

Le substrat de silicium et les échantillons **Au10**, **Au20** et **Au50** ont été étudiés par microscopie à force atomique (AFM). Des images AFM représentatives sont présentées sur la Figure 120. Après le dépôt d'or, quel que soit le temps de pulvérisation, le substrat de silicium est complètement recouvert par une couche homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Cette couche est composée de nanoparticules d'or (ce qui est attendu pour un dépôt effectué à l'aide d'un métalliseur). Les images AFM indiquent que la taille des particules d'or dépend de la durée du temps de dépôt. La rugosité des échantillons a été obtenue en traitant les images AFM avec le logiciel WsXM. La rugosité est de 0,27 nm pour le substrat de silicium, 0,44 nm pour la couche d'or de 10 nm, 0,48 nm pour la couche d'or de 20 nm et 1,01 nm pour la couche d'or de 50 nm. Après le dépôt d'or, les surfaces possèdent une faible rugosité et sont donc de bonne qualité pour déposer la couche d'oxyde nanoperforée.

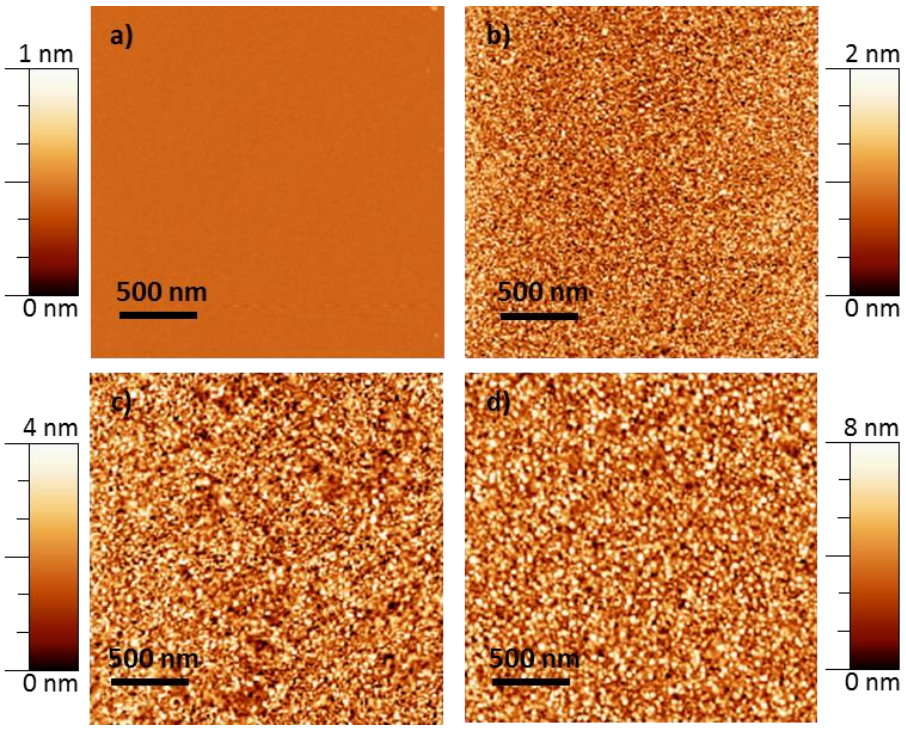


Figure 120 : *Images AFM a) du substrat de Si, b) de **Au10**, c) de **Au20** and d) de **Au50**.*

2. Film nanoperforé

a) Influence de l'épaisseur de la couche d'or

Dans ce paragraphe, nous présentons les caractérisations des films nanoperforés déposés sur les substrats **Au10**, **Au20** et **Au50**. Ensuite, nous présentons les films obtenus à partir de deux copolymères différents que nous avons utilisés. Le mode opératoire a été mis au point par M. Faustini et D. Grosso. Dans les deux cas, la solution a été préparée par dissolution de 37,5 mg de copolymère dans 9,85 g d'EtOH et 0,5 g d'H_2O puis chauffé à 70°C durant 2 h. Dans cette solution est ajouté 0,27 g d'une solution de $TiCl_4$ dans l'éthanol (avec un ratio molaire Ti/EtOH de 1 : 5) [50-51].

Le dépôt du film est effectué avec un dip-coateur équipé d'une enceinte fermée afin de contrôler la température de la chambre (80°C) et le taux d'humidité (<2%). La vitesse de remontée est fixée à 2 mm/s. Dans un premier temps, nous allons présenter le dépôt réalisé sur les trois couches d'or **Au10**, **Au20** et **Au50** en utilisant le même copolymère polybutadiène-block-poly(oxyde d'éthylène) composé de chaînes présentant des poids molaires MW_{PB} = 22000 $g.mol^{-1}$ et MW_{PEO} = 18000 $g.mol^{-1}$ (Pb(22000)-b-PEO(18000)). Ces échantillons sont respectivement appelés **Au10NC**, **Au20NC** et **Au50NC** (avec NC = Nanocratère).

Un cliché obtenu par MEB de l'échantillon **Au10NC** est présenté Figure 121. Un contraste entre des zones claires et des zones sombres est observée, avec un rapport zones claires/sombres estimé à 40% de zones claires. La composition chimique de ces zones a été étudiée par analyse dispersive en énergie (EDX) ; les spectres EDX sont également présentés sur la Figure 121. Dans les zones sombres, seule une bande centrée vers 1,7 keV et correspondant au silicium est observée, alors que dans les zones claires, une bande supplémentaire centrée vers 2,15 keV peut être attribuée à l'or. Les résultats indiquent clairement la présence d'or dans les zones claires alors que cet élément est absent dans les zones sombres. Ainsi, durant le traitement thermique, la couche mince d'or a démouillée pour former des gouttelettes entre la surface du substrat de Si et le film d'oxyde.

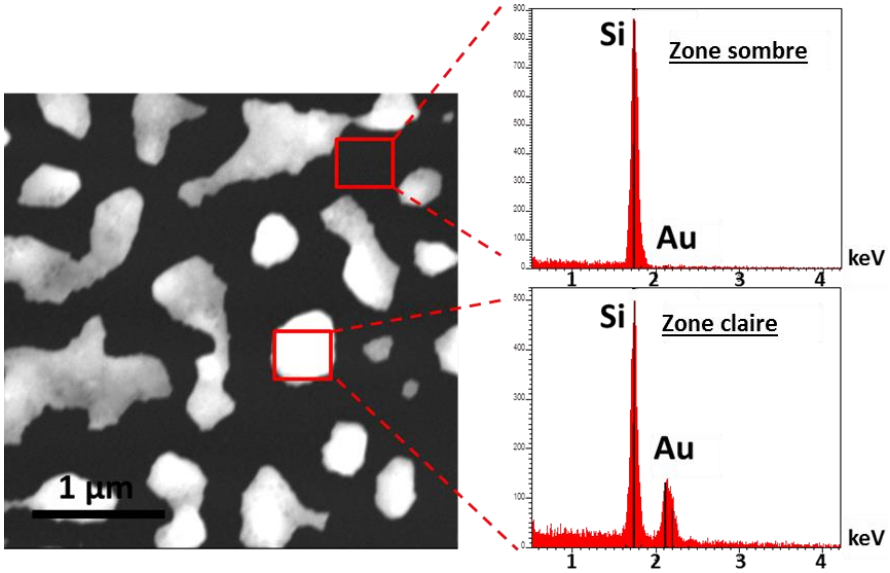


Figure 121 : *Images MEB de **Au10NC** et spectres EDX d'une zone claire (en bas) et d'une zone sombre (en haut).*

Afin d'observer le film nanostructuré, l'échantillon **Au10NC** a aussi été étudié par microscopie à force atomique (AFM) et par MEB à plus fort grossissement. Des images AFM et MEB représentatives sont présentées Figure 122a et Figure 122b. Deux types de zones sont aussi observables sur les clichés d'AFM et de MEB: des zones claires et des zones sombres, qui correspondent aux zones identifiées précédemment. Sur le cliché AFM, les zones claires présentent un relief plus élevé que les zones sombres. Sur le cliché MEB, les zones claires sont dues à la fois à un relief plus élevé que celui des zones sombres mais également au contraste chimique entre l'Au et le

Si. Les zones claires sur l'image AFM correspondent donc aux mêmes zones claires sur les images MEB, c'est-à-dire les zones où des gouttelettes d'or se sont formées. Nous pouvons également observer sur les clichés AFM et MEB, des disques plus sombres d'environ 50 nm de diamètre présentant une organisation 2D-hexagonale correspondant aux nanoperforations alignées perpendiculairement à la surface. Quel que soit la zone, claire ou sombre, les nanoperforations sont visibles. Cela indique que le film d'oxyde nanoperforé recouvre la totalité de la surface.

Les Figure 122c et Figure 122d montrent les histogrammes de dispersion en hauteur pour les zones sombres et claires de l'image AFM. La distribution en hauteur dans les zones sombres est étroite et centrée autour de 22 nm (Figure 122c), alors que celle dans les zones claires présente une dispersion très large allant de 15 nm jusqu'à plus de 80 nm (Figure 122d). Les Figure 122e et Figure 122f présentent le profil de hauteur mesuré respectivement dans une zone claire le long du trait pointillé rouge (Figure 122e) et dans une zone sombre le long du trait pointillé vert (Figure 122f). Le profil mesuré dans la zone claires présente un relief variable atteignant jusqu'à 80 nm au-dessus du substrat de silicium. Le profil mesuré le long d'une ligne passant sur deux nanoperforations dans une zone sombre indique que les nanoperforations ont une profondeur d'environ 20 nm et un écart entre deux perforations de 80 nm comme attendu. Le MEB et l'AFM permettent d'observer que les perforations ont un diamètre de 50 nm. Ces paramètres correspondent bien à l'épaisseur et à l'organisation de la couche de TiO_2 nanoperforée attendues. Ainsi, même si l'or a démouillé de la surface pour former des gouttelettes, le film nanoperforé recouvre toujours l'intégralité de la surface et en épouse la topographie mais la couche inférieure est constituée soit d'or soit de silicium.

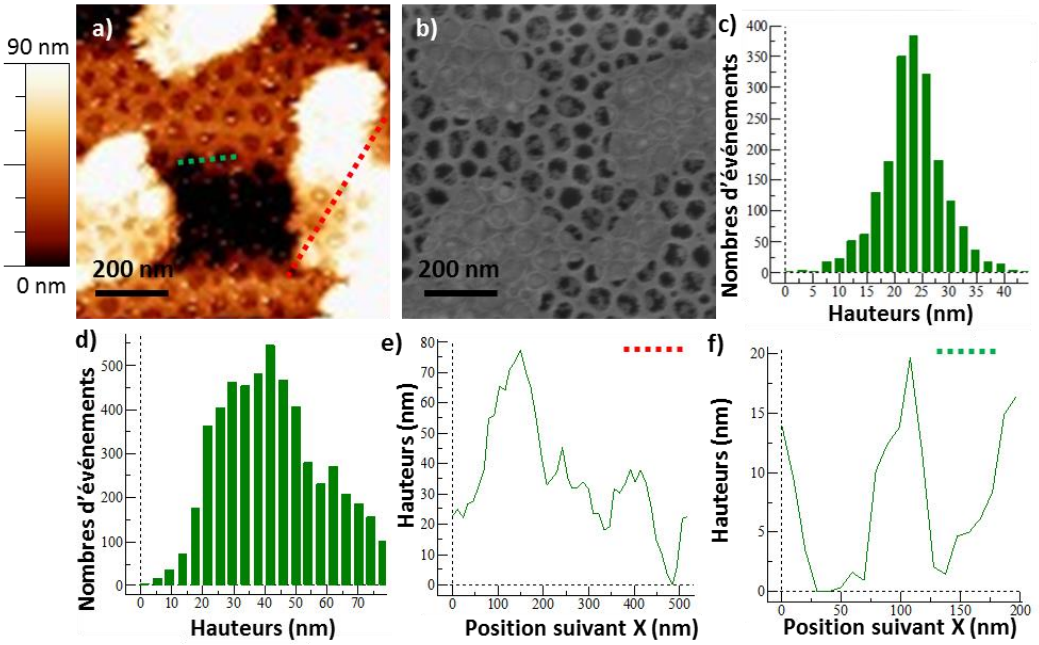


Figure 122 : *Images a) AFM et b) MEB de l'échantillon **Au10NC**. Histogramme de distribution des hauteurs dans les zones c) sombres et d) claires. Profils de hauteur mesurés le long des traits en pointillé a) rouge (zone sombre) et f) vert (zone claire). L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur In-Lens travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,3 mm.*

Les monocouches de TiO_2 nanoperforées déposées sur des couches minces de 20 nm et 50 nm d'or (échantillons **Au20NC** et **Au50NC**) ont aussi été étudiées par AFM et MEB. Des images MEB à faible grossissement représentatives des échantillons **Au20NC** et **Au50NC** sont présentées Figure 123 et des images AFM et MEB à plus fort grossissement en Figure 124.

Les images MEB des composés **Au20NC** et **Au50NC** présentent quelques îlots sombres d'environ 1 µm, qui se démarquent du fond clair. La zone sombre (moins de 6% de la surface total) est attribuée à des zones où un démouillage de la couche d'or a eu lieu. Contrairement à l'échantillon **Au10NC**, la couche d'or couvre la plus grande majorité de la surface après la formation de la couche d'oxyde nanoperforée. Comme dans le cas de l'échantillon **Au10NC**, l'organisation 2D de la nanoperforation est visible sur toute la surface.

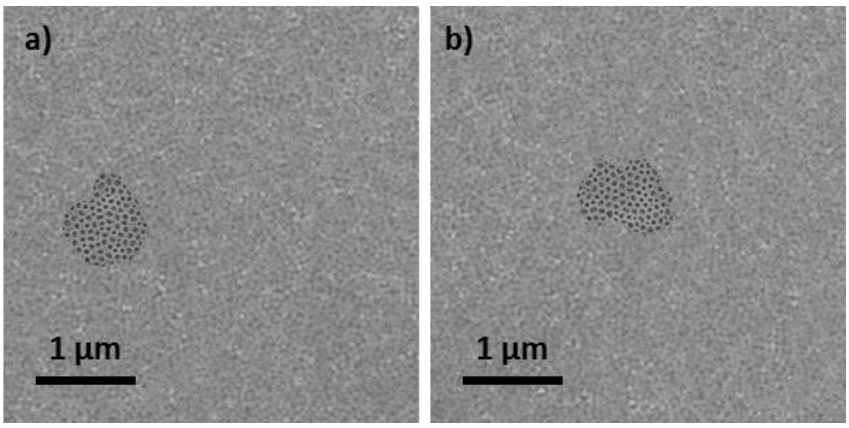


Figure 123 : *Clichés MEB des échantillons a)* ***Au20NC*** *et b)* ***Au50NC****. Les images MEB ont été obtenues avec un MEB équipé d'un détecteur In-Lens travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,3 mm.*

La Figure 124, qui correspond à un grossissement des zones claires, montre que les images MEB et AFM des films obtenus avec les couches d'or de 20 nm et 50 nm sont comparables. Elles présentent des tâches plus sombres correspondant aux nanoperforations dont la profondeur et le diamètre sont les mêmes que ceux obtenus pour l'échantillon avec la couche d'or de 10 nm d'épaisseur (profondeur d'environ 20 nm, diamètre de 50 nm et écart entre deux perforations de 80 nm), ce qui correspond aux dimensions attendues. L'organisation 2D-hexagonale (montrée sur la Figure 124 par les traits pointillés) des nanoperforations est visible mais elle n'est pas parfaite. Le degré d'organisation de ces couches d'oxyde nanoperforées déposées sur les couches d'or est inférieur à celui des films déposés directement sur le substrat de silicium [43, 50, 52-53]. Cette perte d'organisation peut être due à des déplacements de matière dans la couche d'or durant le traitement thermique à 450°C nécessaire pour décomposer la partie organique des films et cristalliser la partie inorganique.

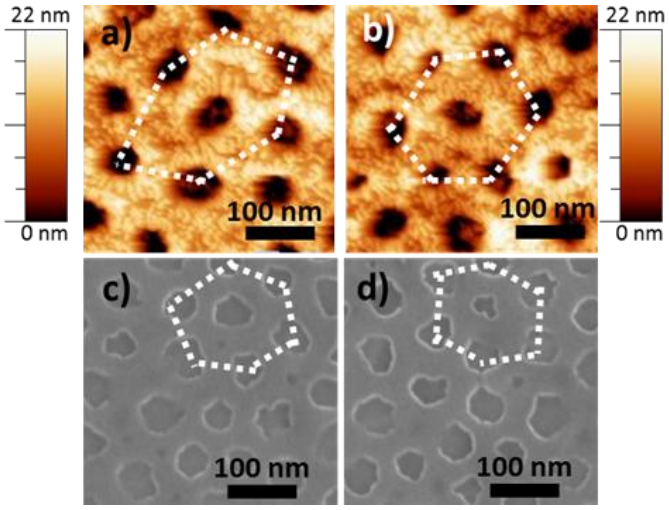


Figure 124 : *Images AFM des échantillons a)* ***Au20NC*** *et b)* ***Au50NC****, clichés MEB des échantillons c)* ***Au20NC*** *et d)* ***Au50NC****. Les images MEB ont été obtenues avec un MEB équipé d'un détecteur In-Lens travaillant à 10 kV et une distance de travail WD = 1,7 mm.*

Cette étude nous a donc révélé un comportement inattendu de la couche d'or durant le traitement thermique. Effectivement, en fonction de l'épaisseur de la couche d'or, un démouillage peut être observé, rendant inutilisable l'échantillon. Ainsi, ce résultat nous a amené à choisir une épaisseur d'or de 50 nm pour la suite de l'étude.

b) Influence du copolymère à blocs

Les copolymères polybutadiène-block-poly(oxyde d'éthylène) (Pb-b-PEO) présentant des longueurs de chaînes polybutadiène (Pb) et poly(oxyde d'éthylène) (PEO) ou (oxyde d'éthylène) (EO) différentes ont été utilisés pour synthétiser les films.

Le premier copolymère, qui sera par la suite appelé **CaB 1** (pour **C**opolymère **à B**locs), est composé de chaînes présentant des poids molaires MW_{PB} = 22000 g.mol^{-1} et MW_{PEO} = 18000 g.mol^{-1} (Pb(22000)-b-PEO(18000)). Le second, qui sera par la suite appelé **CaB 2**, est composé de chaînes présentant des poids molaires plus élevés MW_{PB} = 32000 g.mol^{-1} et MW_{EO} = 43500 g.mol^{-1} (Pb(32000)-b-EO(43500)). Ces deux copolymères à blocs, utilisés en fonction de leur disponibilité commerciale, ont conduit à la formation de films présentant des nanoperforations légèrement différentes, puisqu'ils présentent des longueurs de chaines et des contrastes hydrophile/hydrophobe différents. Cependant, ils conduisent tous les deux à l'élaboration de films nanoperforés présentant un diamètre des nanoperforations de l'ordre de 50 nm. Nous avons observé par AFM les films obtenus avec ces deux copolymères différents afin de déterminer le diamètre, la profondeur, l'organisation et l'homogénéité des nanoperforations.

La Figure 125 présente les clichés AFM, réalisés avec la même pointe AFM, des films nanoperforés obtenus en utilisant les différents copolymères à blocs **CaB 1** et **CaB 2** et les profils de

hauteur mesurés le long de trois perforations pour chacune de ces images. Les clichés AFM présentent tous les deux des disques sombres correspondant aux nanoperforations.

Le film synthétisé avec **CaB 1** (Figure 125a), présente des nanoperforations plutôt homogènes en taille avec un diamètre estimé à 60 nm. Toutefois, certaines nanoperforations peuvent atteindre 100 nm. Le profil de hauteur Figure 125c, réalisé suivant le trait pointillé sur l'image AFM (Figure 125a), montre que la profondeur des nanoperforations et donc l'épaisseur du film de TiO_2 est de 14 nm.

Le film synthétisé avec **CaB 2** (Figure 125b), présente des nanoperforations avec des diamètres plus petits et une épaisseur des murs plus élevée. Une majorité des nanoperforations présente un diamètre aux alentours de 35 nm. Une deuxième population de nanoperforations a un diamètre proche de 50 nm. Le profil de hauteur (Figure 125c) réalisé suivant le trait pointillé sur l'image AFM (Figure 125b) montre que la profondeur des nanoperforations est de 20 nm et donc que le film est plus épais que celui obtenu avec **CaB 1**.

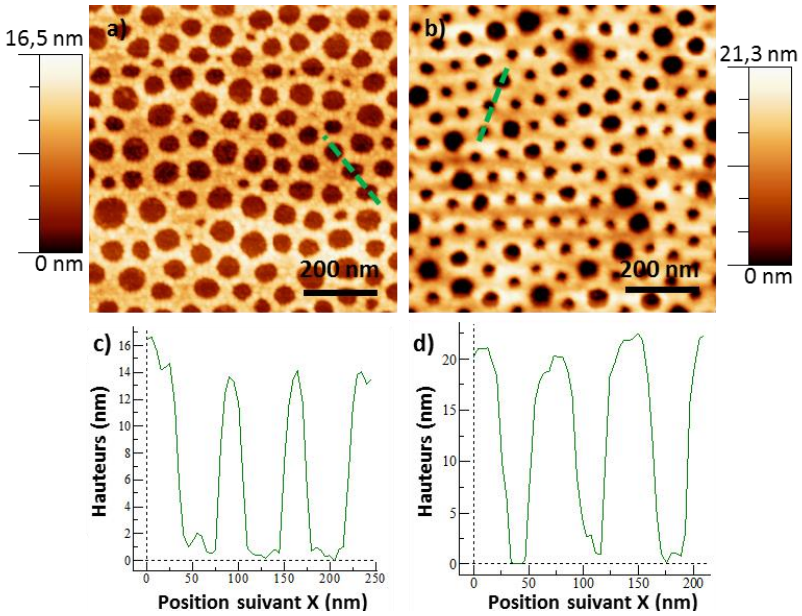


Figure 125 : *Images AFM des films nanoperforés obtenues avec le copolymère a)* ***CaB 1*** *et b)* ***CaB 2****. Profils de hauteur mesurés le long de la ligne sur l'image du film synthétisé avec c)* ***CaB 1*** *et d)* ***CaB 2****.*

Lors des études AFM, nous avons observé des différences entre les extrémités (haute, basse et bords) et le centre des films. La Figure 126 présente des images AFM et profils de hauteur du haut des films nanoperforés obtenus en utilisant les deux copolymères à blocs **CaB 1** et **CaB 2**. Les images AFM (Figure 126a et b) présentent des variations de couleur dans les perforations indiquant une variation de profondeur dans les perforations. Nous pouvons voir sur les profils de hauteur Figure 126c et d des variations importantes de hauteur, ce qui indique que la pointe AFM n'accède pas au fond de toutes les nanoperforations. Ceci peut s'expliquer soit par une ouverture non complète des nanoperforations soit par un dépôt d'une seconde couche de micelles au moment du dip-coating au lieu de la monocouche habituellement formée.

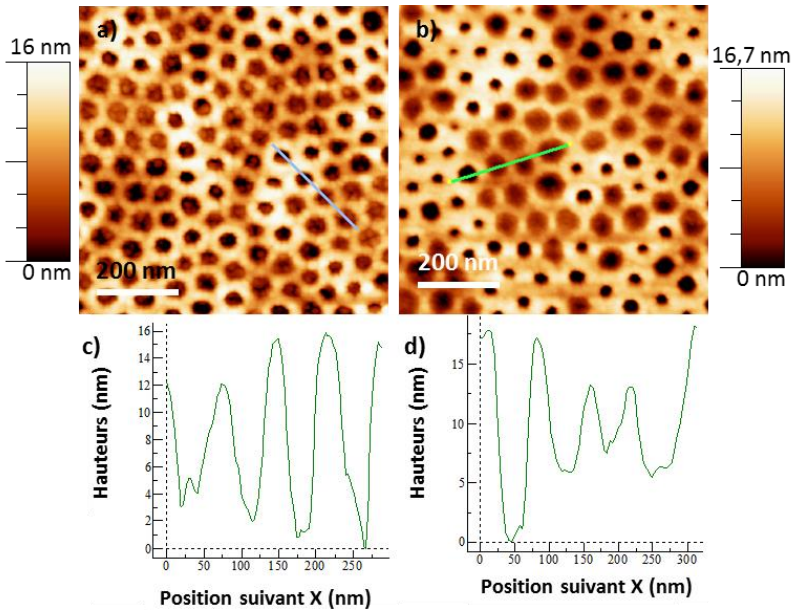


Figure 126 : *Images AFM de la partie haute des films nanoperforés obtenus avec le copolymère a)* ***CaB1*** *et b)* ***CaB2****. Profils de hauteur mesurés le long de la ligne sur l'image du film synthétisé avec c)* ***CaB1*** *et d)* ***CaB2****.*

Ces zones aux extrémités du film peuvent gêner la formation des particules d'ABP, en empêchant l'accès à l'or et donc la fonctionnalisation sélective des surfaces. Il sera donc important de veiller à toujours se placer au centre du film ou à éliminer les bords si nécessaire.

Cette partie de l'étude a donc permis de fixer l'épaisseur de la couche d'or à 50 nm, d'observer des effets de bord sur l'ouverture des perforations ainsi que des différences de taille et de profondeur des perforations obtenues avec les deux copolymères. Ces films ont été utilisés pour la suite de l'étude.

3. Formation d'ABP dans les nanoperforations

Nous avons fait varier les conditions de synthèse des ABPs afin de déterminer les facteurs limitant la formation d'ABP dans toutes les nanoperforations. Nous partons, dans tous les cas, de la synthèse initialement décrite par S. Lepoutre, et adapté pour former un ABP CoFe sans cation alcalin (présentée précédemment), en modifiant un par un toutes les conditions de synthèse. Nous commençons par présenter l'étude de la modification du solvant, puis de la fonction d'ancrage et enfin de la fonctionnalisation des surfaces.

a) Effet du solvant

Dans le but de limiter les phénomènes de dissolution et recristallisation possibles lors de la formation d'ABP à partir des précurseurs dissous dans l'eau, j'ai utilisé des solvants ou mélanges de solvants dans lesquels l'ABP n'est pas ou peu soluble. Ainsi, le nanocomposite ABP CoFe/TiO_2 a été synthétisé en utilisant le même protocole que celui utilisé précédemment en remplaçant les solutions aqueuses par un mélange 1:1 eau/éthanol pour préparer les solutions de précurseurs de

l'ABP. Cet échantillon est par la suite appelé **NC02**. J'ai également utilisé des solutions d'ions Co^{2+} dans du butanol et d'espèces $[Fe(CN)_6]^{3-}$ dans un mélange eau/éthanol mais les résultats étant similaires, je ne présenterai que ceux obtenus avec les deux solutions de précurseur dans le mélange eau/éthanol.

La Figure 127 présente des images AFM et MEB représentatives du nanocomposite ABP CoFe/TiO_2 **NC02**. La densité moyenne de perforations occupées est très élevée, ce qui rend difficile la localisation des particules dans ou hors des perforations. Toutefois, une certaine organisation des particules peut être observée sur l'image AFM (lignes en pointillées sur la Figure 127a), qui pourrait résulter de l'organisation des perforations. Par exemple, une organisation hexagonale de certaines particules est visible et la distance entre les particules alignées correspond bien à la distance attendue entre les centres des perforations. Les particules ont toutes une forme pyramidale mais une taille assez variable et sur l'image MEB, nous pouvons voir dans certaines perforations la présence de petites particules bien confinées mais pour les plus grosses, il est difficile de les localiser. Ces particules ont une forme complètement différente de celle de l'échantillon **NC01**. Toutefois, il est possible que les particules pyramidales ne soit en fait que des particules cubiques avec un coin du cube dans la nanoperforation. De plus, la Figure 127b semble quand même indiquer que les petites particules d'ABP sont bien confinées dans les nanoperforations.

Ces formes différentes entre **NC01** et **NC02** reflètent probablement des facteurs déterminants dans la formation des particules. La forme pyramidale est obtenue quand on utilise un mélange de solvant H_2O/ EtOH, alors que la forme sphérique ou semi-sphérique est obtenue dans le cas de solutions aqueuses. Dans ces différents milieux réactionnels, les particules d'ABP ont une solubilité différente, associée à des phénomènes de dissolution-recristallisation différents. En général, les particules sphériques sont obtenues lorsque la croissance des particules est réalisée sous contrôle diffusionnel des réactifs et les particules facettées sont obtenues lorsque la vitesse de croissance des faces cristallines est le facteur limitant. Une telle forme pyramidale a été prédite par *Tricard et al.* [75-76] pour un processus de croissance couche-par-couche sans phénomène supplémentaire de dissolution-recristallisation.

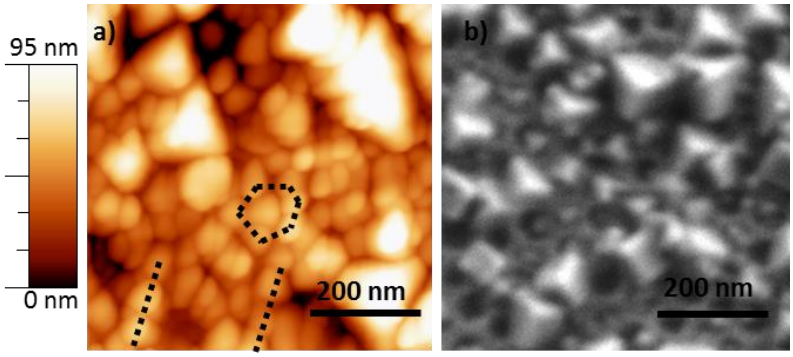


Figure 127 : *Images a) AFM et b) MEB de **NC02**. L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,8 mm.*

L'utilisation de solvant ou de mélange de solvants limitant la solubilité de l'ABP permet d'augmenter considérablement la quantité de particules d'ABP formées. La solubilité de l'ABP est donc un facteur important.

Cependant, l'étude du mécanisme de formation des nanoparticules d'ABP est toujours en cours, car il semble plus compliqué que le processus de croissance couche-par-couche décrit dans la littérature [74].

b) Effet de la fonctionnalisation des surfaces

Nous présentons maintenant l'étude sur la fonctionnalisation des surfaces. Nous sommes de nouveau partis de la synthèse présentée par S. Lepoutre avec les précurseurs dissous dans l'eau afin de ne faire varier que le seul paramètre de la fonctionnalisation. Nous commençons par présenter une étude effectuée par S. Lepoutre mettant en évidence la bonne fonctionnalisation des surfaces. Nous présentons ensuite une étude sur l'effet de la modification de la fonction d'ancrage, en faisant varier le pH des solutions de précurseur et en utilisant une fonction d'ancrage différente, et enfin une étude du rôle de la fonctionnalisation du TiO_2, en effectuant la formation d'ABP en enlevant l'une après l'autre les fonctionnalisations de l'or et du TiO_2. Finalement, nous présentons la formation d'ABP sans aucune fonctionnalisation des surfaces.

Mise en évidence de la fonctionnalisation

Afin de vérifier l'efficacité de la fonctionnalisation de la couche d'or au fond des nanoperforations par la fonction d'ancrage MHA, Sophie Lepoutre avait étudié l'échantillon par spectroscopie photoélectronique X (XPS) au cours de l'étape de fonctionnalisation. Les spectres XPS ont été réalisés juste après avoir sorti l'échantillon de la solution de MHA et après rinçage avec EtOH (Figure 128). Avant rinçage (Figure 128a), le spectre montre deux doublets attribuables à des fonctions thiols libres (le doublet est regroupé en une bande centrée à 164 eV) et à des espèces thiolates liées (bandes à 162 eV et 159 eV) à la surface d'or [102-103]. Après rinçage, la bande caractéristique de la fonction libre a disparu (Figure 128b). Mais, la bande correspondant aux espèces thiolates liées est toujours présente. Le greffage de la surface d'or par le MHA est donc effectif.

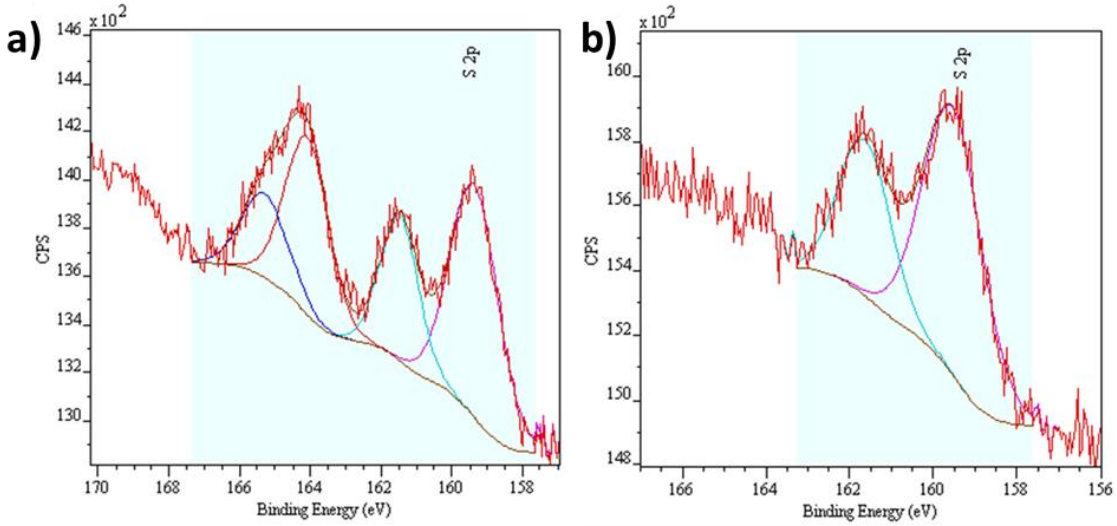


Figure 128 : *Spectres XPS du film immergé dans la solution de MHA a) avant et b) après rinçage à l'éthanol. D'après un rapport de S. Lepoutre.*

La fonctionnalisation de la surface de TiO_2 par l'acide phénylphosphonique (PPA) a été mise en œuvre par une mesure d'angle de contact. La goutte d'eau déposée sur le film fonctionnalisé par le PPA présente un angle inférieur à 90°, ce qui indique que la surface est hydrophobe, alors que sur le film non fonctionnalisé, la goutte s'étale, ce qui révèle que la mouillabilité de la surface nettement plus importante que sur le film fonctionnalisé.

Etude du pouvoir complexant

Dans un premier temps, l'effet du pouvoir complexant de la fonction d'ancrage a été étudié en augmentant le pH des solutions d'imprégnation dans le but d'être bien au-dessus de la valeur du pKa de la fonction acide carboxylique (pKa = 4,8). Ensuite, le MHA a été remplacé par les acides 4-mercaptopyridine (4-MPy) et 4-aminothiophenol (4-ATP), qui présentent un groupement pyridine et un groupement amine plus complexant vis-à-vis de l'ion Co^{2+}. Enfin, la formation d'ABP a été étudiée sans fonctionnalisation d'une des surfaces d'Au ou de TiO_2 puis sans fonctionnalisation du tout.

Le nanocomposite ABP CoFe/TiO_2 **NC03** a été synthétisé en utilisant les solutions aqueuses utilisées pour les cycles d'immersion dont le pH a été ajusté à 7 par l'ajout d'une solution diluée de soude (le pH des solutions aqueuses de précurseurs sans ajustement du pH est de 5,5). La Figure 129 présente les images AFM et MEB représentatives de l'échantillon **NC03**. Les images AFM et MEB ressemblent beaucoup à celles de l'échantillon **NC01** avec un faible taux d'ocupation des nanoperforations de l'ordre de 15% et la présence de particules sphériques ou hémisphériques allant de 20 nm à 80 nm de hauteur. Il est difficile de déterminer si les particules sont posées sur le film ou si elles sont localisées dans les nanoperforations.

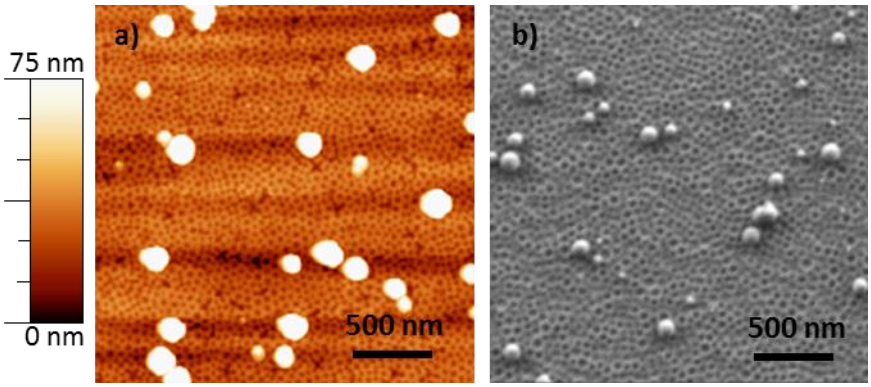


Figure 129 : *Images a) AFM, b) MEB de l'échantillon **NC03**. L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,8 mm.*

Toujours pour optimiser la complexation du cation Co^{2+} par la fonction d'ancrage, le MHA a été remplacé par les acides 4-mercaptopyridine (4-MPy) et 4-aminothiophenol (4-ATP). Ces échantillons sont respectivement appelés **NC04** et **NC05**. Des images MEB représentatives des échantillons sont présentées Figure 130. Les images MEB de **NC04** et **NC05** sont très proches de celles obtenues pour **NC01** synthétisé avec le MHA. Les clichés présentent les mêmes particules sphériques ou semi-sphériques difficiles à localiser. La taille des particules d'ABP de 20 à 80 nm de diamètre est comparable à celle de l'échantillon précédent, de même que le taux d'occupation des nanoperforations (environ 15%).

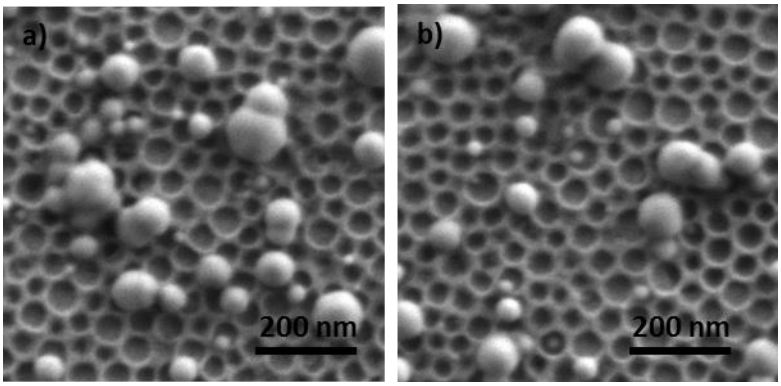


Figure 130 : *Clichés MEB de a) **NC04** et b) **NC05** obtenus avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,8 mm.*

Ni la nature chimique de l'agent complexant ni le pH des solutions d'immersion ne semblent donc jouer un rôle prépondérant dans le processus de formation des particules d'ABP comme si ce processus ne dépendait pas du pouvoir complexant de la fonction d'ancrage. Ceci nous a amené à remettre en question la fonctionnalisation des surfaces.

Pour vérifier si le problème ne venait pas de l'étape de passivation de la surface de TiO_2, un film nanoperforé sans fonctionnalisation de la surface de TiO_2 par les groupements phosphonates a été fonctionnalisé par le MHA. Puis, la formation de l'ABP a été réalisée en utilisant les solutions aqueuses. Cet échantillon est par la suite appelé **NC06**. Un cliché AFM ainsi que le profil de hauteur mesuré le long d'une ligne passant par sur une particule est présenté sur la Figure 131. Des particules

sphériques ou hémisphériques allant de 20 nm jusqu'à 55 nm de hauteur au-dessus de la couche d'or sont observées ainsi qu'un faible taux d'occupation des nanoperforations de l'ordre de 15%. De plus, les particules semblent toutes être localisées au-dessus d'une nanoperforation. Cet échantillon est, encore une fois, comparable à **NC01**.

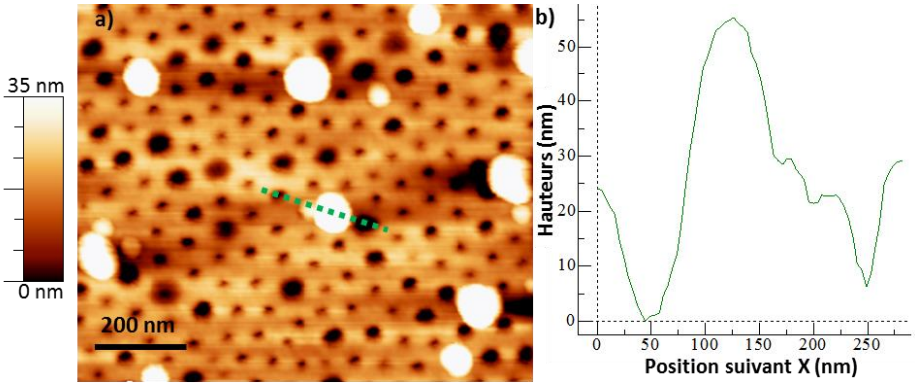


Figure 131 : *a) Image AFM et b) profil de hauteur réalisé le long de la ligne pointillée verte de* ***NC06****.*

Ce résultat nous amène à reconsidérer l'influence de la fonction d'ancrage sur la formation des particules d'ABP CoFe sans cation alcalin. Deux expériences complémentaires de formation de l'ABP à partir de solutions aqueuses ont alors été réalisées : à partir d'un film sans fonction d'ancrage pour l'ABP mais en fonctionnalisant le TiO_2 par les phénylphosphonates (**NC07**) et à partir d'un film sans aucune fonctionnalisation des surfaces (**NC08**). La Figure 132 présente deux clichés MEB représentatifs des deux échantillons.

Le cliché représentatif de **NC07** (Figure 132a) ressemble à ceux des échantillons **NC01**, **NC04**, **NC05** et **NC06** : peu de particules sont présentes et nous pouvons observer à nouveau de petites particules dans certaines perforations et de plus grosses particules difficilement localisables mais qui semblent être posées sur le film.

Au contraire, sur la Figure 132b nous pouvons voir la présence de petites particules confinées dans la nanoporosité du film. Toutes les particules d'ABP semblent confinées dans des nanoperforations, qui ne sont toutefois pas occupées. Il semble également que les plus grosses perforations soient vides de particules, ce qui traduirait une influence de la taille des nanoperforations sur la formation des particules d'ABP. La structuration du film semble donc jouer un rôle crucial dans la formation des particules d'ABP à l'intérieur des nanoperforations.

Ces résultats indiquent que ni la présence des groupements phosphonates, ni celle de la fonction d'ancrage ne semble favoriser la formation des particules d'ABP dans les nanoperforations. Toutefois, le taux d'occupation des nanoperforations n'est toujours pas optimal.

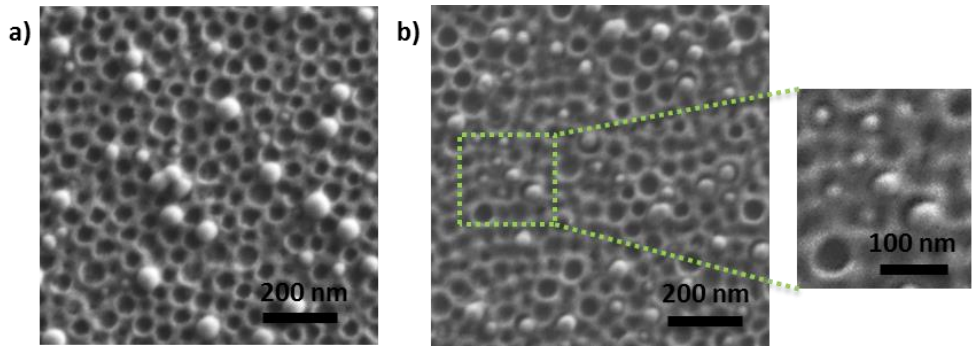


Figure 132 : *Clichés MEB de a)* ***NC07*** *et b)* ***NC08****. Les images MEB ont été obtenues avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,1 mm.*

Nous avons pu voir qu'en utilisant les précurseurs dissouts dans un solvant ou dans un mélange de solvants dans lesquels l'ABP était peu soluble permettait d'accroitre de façon considérable la formation de particules. De plus, nous venons de voir que les fonctionnalisations des surfaces ne semblent pas favoriser la formation des particules d'ABP dans les nanoperforations, ce qui nous a conduit à éliminer les étapes de fonctionnalisation. Nous avons alors observé que sans aucune fonctionnalisation des surfaces d'or et de TiO_2, des particules se forment et que celles-ci sont bien confinées dans les nanoperforations.

Cette étude étape par étape de la synthèse a permis de mettre en évidence plusieurs paramètres particulièrement importants pour la croissance et le confinement des particules d'ABP dans les films nanoperforés :

- utilisation de solvant dans lesquels l'ABP est moins soluble ;
- utilisation de films nanoperforés sans aucune fonctionnalisation des surfaces.

Nous pouvons donc remettre en question l'idée d'une croissance couche-par-couche pour la formation d'ABP CoFe sans cation alcalin dans les nanoperforations. Nous avons donc pris en compte l'ensemble de ces résultats afin d'essayer d'améliorer la formation d'ABP en utilisant des films sans fonctionnalisation et un mélange de solvants pour les solutions de précurseurs.

c) Formation d'ABP dans le mélange H_2O/EtOH à partir d'un film nanoperforé sans fonctionnalisation des surfaces d'or et de TiO_2

Les résultats précédents nous ont conduit à combiner la formation d'ABP dans des films non fonctionnalisé avec l'utilisation des solutions de précurseurs dans le mélange de solvant 1:1 H_2O/EtOH. Nous commençons par présenter la formation des particules d'ABP en effectuant, comme précédemment, 15 cycles d'immersion dans les solutions de précurseurs d'ABP puis nous présentons les films obtenus en diminuant le nombre de cycles d'immersion à huit puis un.

Etude des nanocomposites

L'échantillon synthétisé après 15 cycles d'immersion, d'un film non fonctionnalisé dans des solutions de précurseurs dissouts dans le mélange de solvant H_2O/EtOH, est appelé par la suite **NC09**. La Figure 133 présente les images MEB et AFM représentatives de l'échantillon **NC09** ainsi qu'une représentation 3D du cliché AFM et un profil de hauteur réalisé le long d'une ligne passant par deux particules.

Les clichés MEB et AFM (Figure 133a et b) montrent que des particules occupent toutes les nanoperforations. Il semble également que plusieurs particules se forment dans une même nanoperforation. La Figure 133b présente des zones claires attribuées aux particules d'ABP et montre l'homogénéité en taille des particules d'ABP. Cette homogénéité de hauteur est particulièrement visible sur la représentation 3D de l'image AFM (Figure 133c) ainsi que sur le profil de hauteur réalisé le long de la ligne pointillée verte passant par deux particules sur la Figure 133d. Le profil de hauteur permet d'estimer que les particules dépassent d'environ 25 nm la surface de TiO_2. Toutefois, les particules mesurées par AFM semblent plus grosses que celles observées par MEB. Pour la résolution latérale, nous nous fions donc au cliché MEB, ce qui permet d'estimer le diamètre des particules à environs 50 nm.

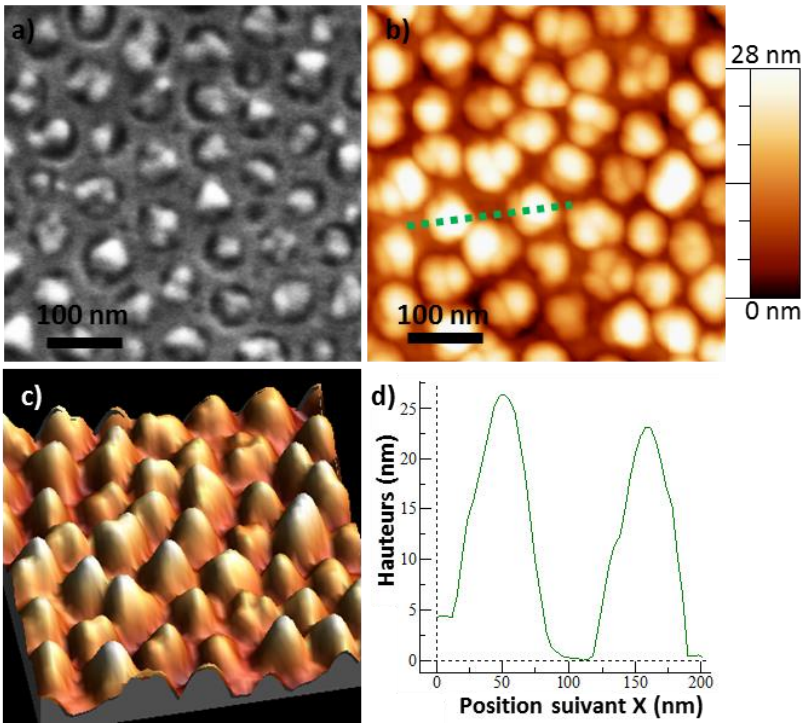


Figure 133 : *Clichés de **NC09** par a) MEB et b) AFM. c) Représentation 3D de l'image AFM. d) Profil de hauteur réalisé le long du trait pointillé vert. L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,3 mm.*

L'échantillon **NC09** montre donc qu'il est possible de former des particules d'ABP dans toutes les nanoperforations. Les objets formés dans les pores présentent une taille homogène mais ils

semblent être formés d'agrégats de particules plus petites. La question se pose alors du méchanisme de formation de ces particules. Ainsi, afin de mieux comprendre ce mécanisme, le nombre de cycles pour la formation des ABPs a été diminué de 15 à 8 cycles, puis à 1 seul cycle.

L'échantillon obtenu après 8 cycles d'immersion est par la suite appelé **NC10**. La Figure 134 présente les images MEB et AFM représentatives de l'échantillon **NC10** ainsi qu'une image 3D du cliché AFM et un profil de hauteur réalisé le long d'une ligne passant par deux particules. La Figure 134 montre une nouvelle fois que toutes les nanoperforations sont occupées et que plusieurs particules d'ABP peuvent être présentes dans une même nanoperforation. La Figure 134a permet d'observer que le diamètre des particules est maintenant inférieur à celui des perforations. La Figure 134b présente un cliché AFM où il est plus facile d'observer les perforations contenant les particules ainsi que le film de TiO_2 séparant les perforations, ce qui indique également que les particules ont un diamètre inférieur à ceux observés pour **NC09**. L'image 3D (Figure 134c) et le profil de hauteur (Figure 134d) obtenus à partir de l'image AFM indiquent que la taille des particules est moins homogène que celles de **NC09**. Il est possible d'estimer que les particules dépassent de 10 nm à 20 nm de hauteur au-dessus de la surface du film de TiO_2 ; elles sont donc moins hautes que celles de **NC09**.

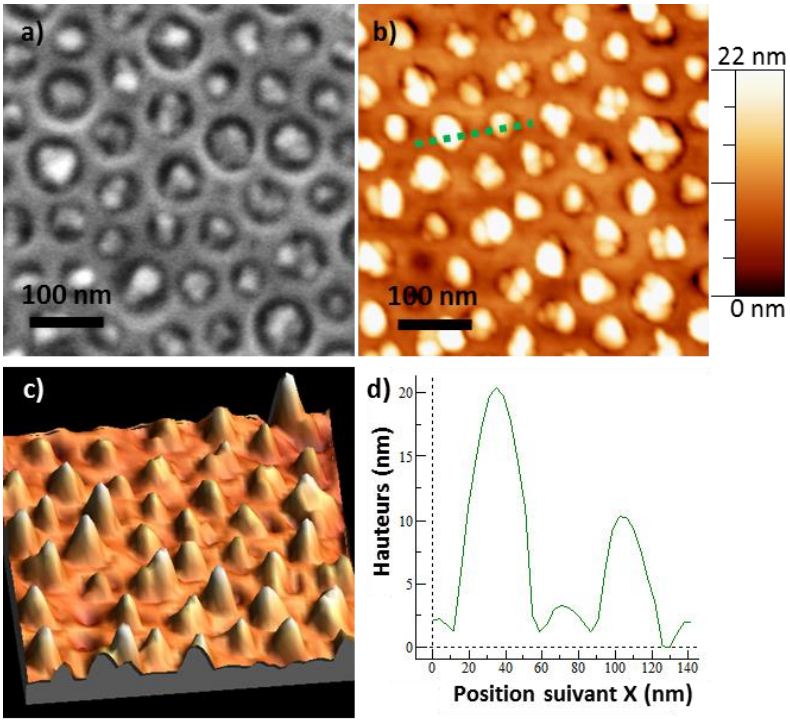


Figure 134 : *Clichés de **NC10** par a) MEB et b) AFM. c) Représentation 3D de l'image AFM. d) Profil de hauteur réalisé le long du trait pointillé vert. L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,3 mm.*

La même synthèse a ensuite été effectuée en limitant le nombre de cycles à un ; cet échantillon est par la suite appelé **NC11**. La Figure 135 présente les images AFM et MEB représentatives de l'échantillon **NC11** ainsi qu'une image 3D du cliché d'AFM et un profil de hauteur

réalisé le long d'une ligne passant par deux particules. **NC11** présente un grand nombre de perforations mal formées et vides de particules. Cette moins bonne organisation est due à l'utilisation de la partie supérieur d'un film pour réaliser cette synthèse. Toutefois, dans les perforations correctement formées, des particules sont observées. De plus, certaines perforations semblent occupées par plusieurs particules.

Le profil de hauteur obtenu le long du trait pointillé vert (Figure 135b) passe sur deux perforations contenant chacune des particules. Le profil présente entre x = 60 et x= 110 nm un maximum correspondant au mur de TiO_2 entre les deux perforations. Ce maximum a 9 nm laisse penser que la pointe ne descend pas jusqu'au fond de la perforation. Le profil présente également deux maxima centrés à x = 37 nm et x = 125 nm, correspondant aux deux particules. Les sommets de ces particules sont situés respectivement 3 et 5 nm au-dessous de la surface du TiO_2, ce qui indique que les particules formées ne dépassent pas en hauteur la surface du film de TiO_2.

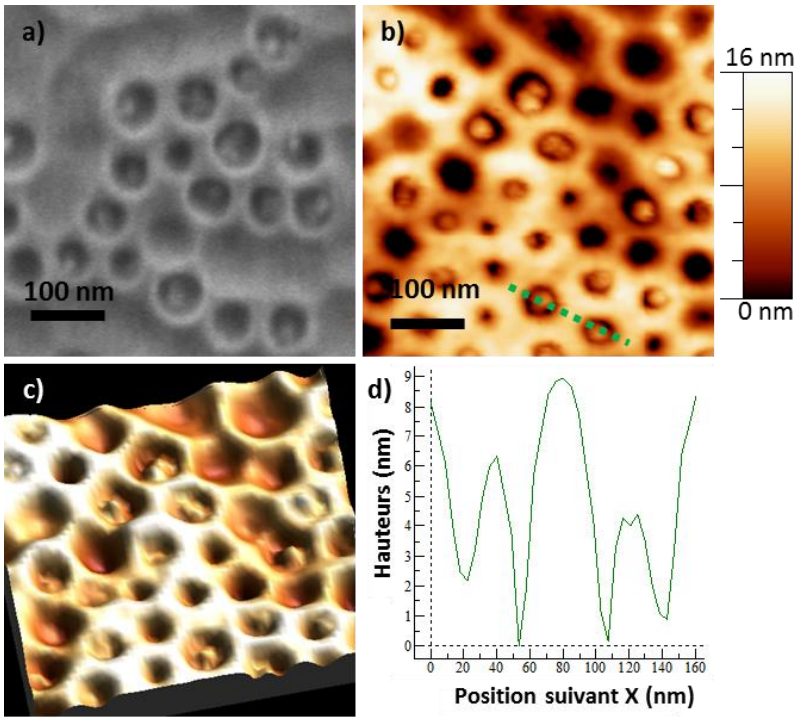


Figure 135 : *Clichés de **NC11** par a) MEB et b) AFM. c) Représentation 3D de l'image AFM. d) profil de hauteur réalisé le long du trait pointillé vert. L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,3 mm.*

Ces résultats montrent qu'après un seul cycle d'imprégnation, des particules d'ABP sont déjà formées dans une grande majorité des nanoperforations. De plus, plusieurs particules sont présentent dans une même perforation. Les particules d'ABP ne se donc forment pas via un mécanisme de croissance couche-par-couche. L'étude pour comprendre le mécanisme est toujours en cours.

Dans la suite de cette thèse, nous avons utilisé les échantillons **NC09** obtenus après 15 cycles d'immersion du film car ils présentent la plus grande homogénéité en taille de particules.

Etude des particules d'ABP dans les nanoperforations

L'échantillon **NC09** a été étudié par MET-HR couplé à la spectroscopie EDX. Pour cette mesure, l'échantillon a été préparé en grattant la surface du substrat avec une spatule et en récupérant les amas grattés à l'aide d'une goutte d'éthanol et ensuite déposés sur une grille de microscopie. La présence de la couche d'or permet de récupérer facilement le film nanoperforé.

La Figure 136 présente deux images MET-HR de **NC09** gratté ainsi que les mesures EDX réalisées à l'endroit des cercles pointillés (sonde de 10 nm de diamètre). Sur l'image de gauche, on peut distinguer une nanoperforation de 80 nm de diamètre encerclée de pointillés bleu foncé ; le spectre EDX réalisé à cet endroit montre la présence de Co et de Fe en plus du Ti provenant du film de TiO_2 et du Cu provenant de la grille de microscopie. Sur l'image de droite, deux zones différentes ont été mesurées : la première zone présente une nanoperforation de 50 nm de diamètre encerclée d'un trait pointillé bleu clair (à droite sur l'image) et la seconde zone, encerclée d'un trait pointillé violet foncé, présente un morceau de TiO_2 sans perforation (à gauche sur l'image). Les mesures EDX correspondant à ces deux zones montrent, que dans la nanoperforation il y a une forte teneur en Fe et en Co, signature de la présence d'ABP, alors que sur le morceau de TiO_2, seule une faible teneur en Co et Fe est détectée. Toutefois, les particules d'ABP CoFe sans cations Rb^+ sont moins robustes et subissent des dommages sous le faisceau MET. Il est donc très difficile d'observer les particules et impossible de détecter les plans interréticulaires de l'ABP.

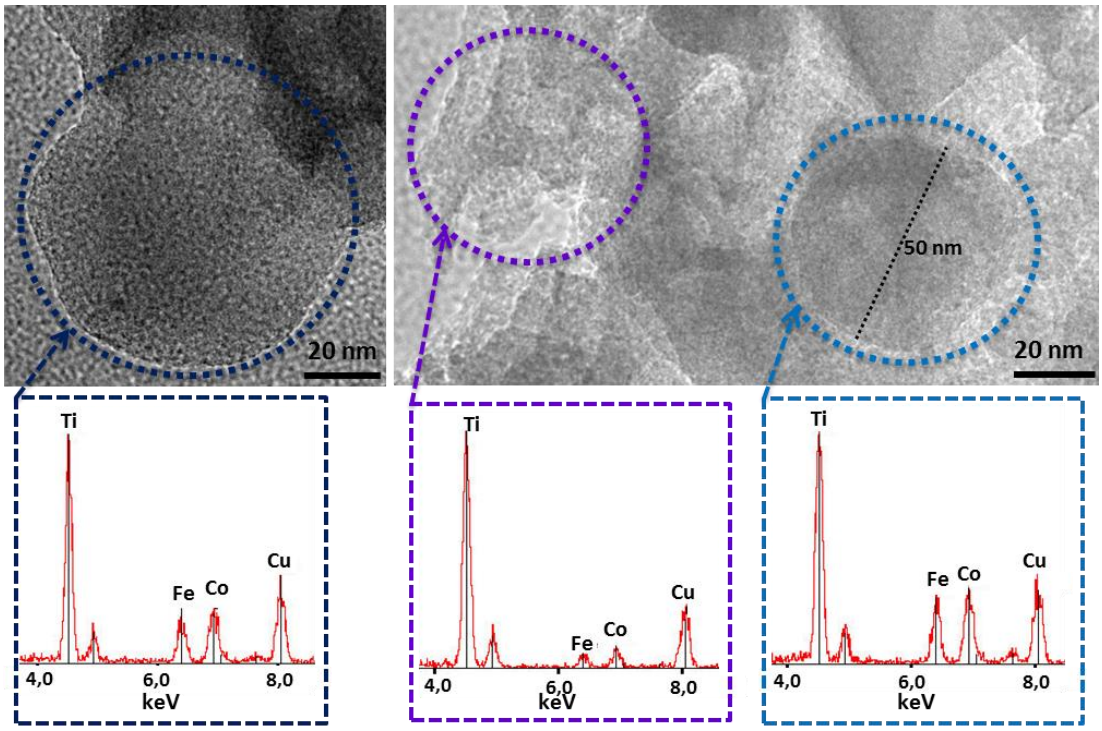


Figure 136 : *Clichés MET-HR de **NC09** et analyses EDX réalisées à l'endroit indiqué par des cercles pointillés.*

Nous allons maintenant présenter l'étude du traitement thermique de **NC09** sous atmosphère oxydante et réductrice.

III. Traitement thermique des nanocomposites optimisés

Une fois montrée la possibilité de remplir l'intégralité des nanoperforations, nous avons étudié le comportement des échantillons au traitement thermique sous atmosphère oxydante (air) et sous atmosphère réductrice (Ar/5% H_2). Cette partie présente les premiers résultats, en commençant par la transformation de l'ABP en oxyde puis celle en alliage. Les propriétés magnétiques de quelques composés sélectionnés sont aussi présentées.

1. Transformation de l'ABP en oxyde

Le traitement thermique de l'échantillon **NC09** visant à transformer l'ABP en oxyde a été réalisé sous air avec une montée en température de 5°C/min jusqu'à **400**°C et un palier de 5 min à cette température avant de laisser le four refroidir à température ambiante. Après calcination, l'échantillon est appelé **NC09-Ox400** (pour **NC09** calciné sous atmosphère **Ox**yde à **400**°C).

La Figure 137 présente les images MEB et AFM représentatives de l'échantillon **NC09-Ox400** ainsi qu'une image 3D du cliché AFM et un profil de hauteur réalisé le long d'une ligne passant par deux particules.

Les images MEB (Figure 137a) et AFM (Figure 137b) indiquent que le film nanoperforé ne subit aucune modification lors du traitement à 400°C : il n'y a ni démouillage de la couche d'or, ni de modification de l'organisation des nanoperforations. Les deux images montrent des zones claires dans les nanoperforations attribuables à des nanoparticules. Aucune particule n'est observée sur le film de TiO_2. Les particules, après le traitement thermique sous air, restent donc localisées à l'intérieur des nanoperforations.

L'image 3D présentée Figure 137c, obtenue à partir du cliché AFM (Figure 137b), ainsi que le profil de hauteur réalisé le long de la ligne pointillée verte passant par deux particules (Figure 137d) montrent que les particules sont homogènes en taille. Les deux particules sont identifiées sur le profil de hauteur par les maxima a 10 nm centrés à x = 50 et 120 nm ; on peut alors estimer que le sommet des particules dépasse de 4 nm la surface du film de TiO_2. L'étude par AFM montre que les particules ont nettement réduit en taille par rapport aux particules d'ABP.

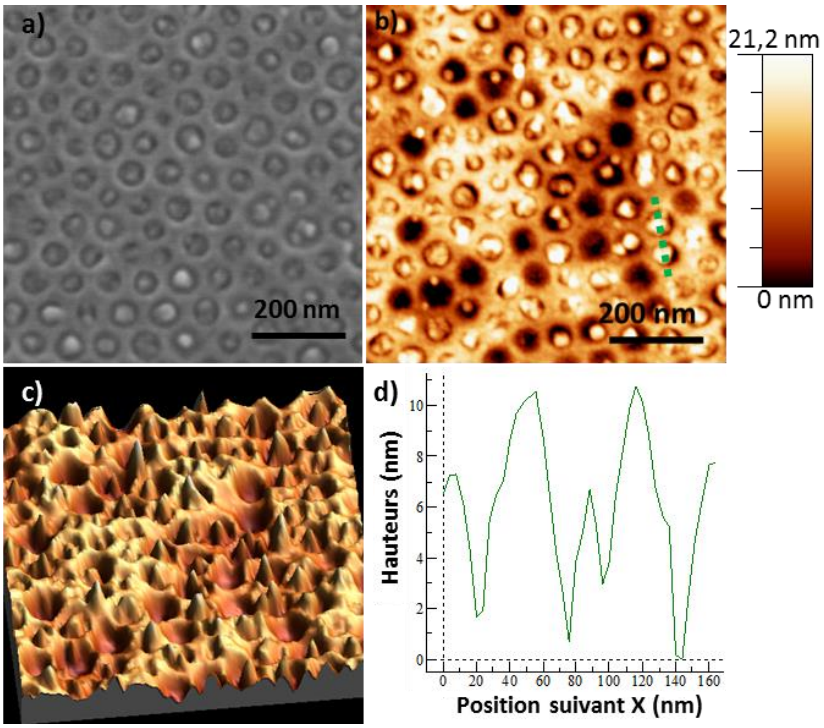


Figure 137 : *Clichés de **NC09-Ox400** par a) MEB et b) AFM. c) Représentation 3D de l'image AFM. d) Profil de hauteur réalisé le long du trait pointillé vert. L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur In-Lens travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 2,2 mm.*

La Figure 138 présente un cliché MEB plus large de **NC09-Ox400**. Il montre que toutes les nanoperforations contiennent des particules (même la nanoperforation dépassant 150 nm de diamètre), ce qui indique que lorsque l'on utilise un morceau du film présentant une organisation des nanoperforations parfaite, celles-ci sont toutes occupées par des particules d'ABP et qu'après le traitement thermique, toutes les particules formées restent localisées dans les nanoperforations et ce sur des zones très étendues. De plus, aucune particule n'est observée sur le film de TiO_2 en dehors des perforations.

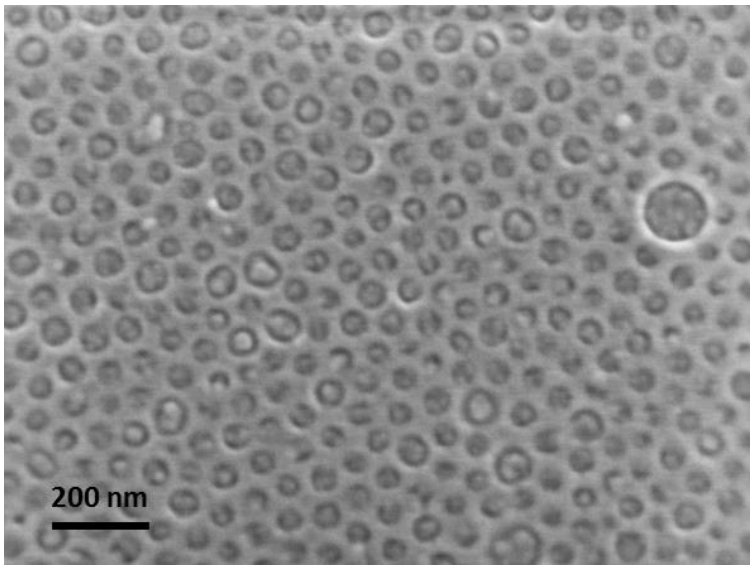


Figure 138 : *Cliché MEB de **NC09-Ox400** obtenu avec un MEB équipé avec un détecteur In-lens travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,1 mm.*

Le traitement thermique sous air permet donc d'obtenir des particules bien confinées dans les nanoperforations, dépassant de 4 nm le haut du film alors qu'avant le traitement thermique, elles dépassaient de 25 nm. Faute de temps, les caractérisations complémentaires qui permettent déterminer la structure des particules formées n'ont pas encore été réalisées.

2. Transformation de l'ABP en alliage

a) Caractérisation du nanocomposite

Le traitement thermique de l'échantillon **NC09** visant à transformer l'ABP en alliage métallique a été effectué sous Ar/5% H_2 avec une montée en température de 5°C/min jusqu'à **400**°C et un palier 5 min à cette température avant de laisser le four refroidir à température ambiante. Après calcination, l'échantillon est appelé **NC09-Red400** (pour **NC09** calciné sous atmosphère **Red**uctrice à **400**°C).

La Figure 139 présente les images MEB et AFM de l'échantillon **NC09-Red400** ainsi qu'une image 3D du cliché AFM et un profil de hauteur réalisé le long d'une ligne passant par deux particules.

Les images MEB (Figure 139a) et AFM (Figure 139b) montrent que, comme dans le cas du traitement thermique sous air, le film supporte bien le traitement thermique sous atmosphère réductrice et que les particules restent localisées à l'intérieur des nanoperforations. Aucune particule n'a été observée sur le film de TiO_2.

L'image 3D (Figure 139c) obtenue à partir du cliché AFM ainsi que le profil de hauteur réalisé le long de la ligne pointillée verte (Figure 139d) montrent que l'échantillon est homogène en taille. Les deux particules sont identifiées sur le profil par les deux maxima à environ 14 nm centrés à x = 50 et 140 nm. On peut estimer que les particules dépassent de 6 nm au-dessus de la surface du film. Cette étude montre qu'après le traitement thermique, les particules ont réduit en taille par rapport aux particules d'ABP, ce qui est en accord avec la transformation d'ABP en alliage. De plus, aucune particule n'est observée sur le film de TiO_2 en dehors des perforations.

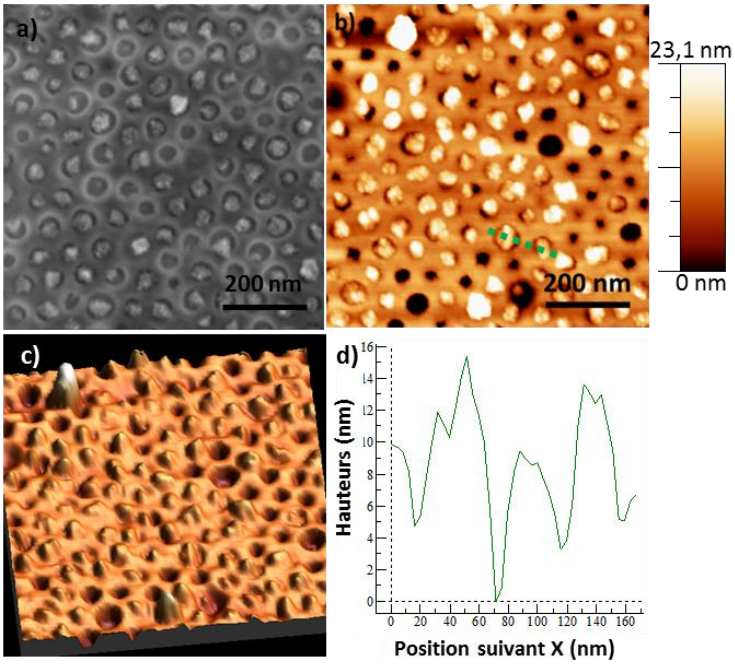


Figure 139 : *Clichés de NC09-Red400 par a) MEB et b) AFM. c) Représentation 3D de l'image AFM. d) Profil de hauteur réalisé le long du trait pointillé vert. L'image MEB a été obtenue avec un MEB équipé d'un détecteur SE2 travaillant à 1 kV et une distance de travail WD = 3,4 mm.*

Pour l'étude par MET-HR, l'échantillon a été préparé comme précédemment pour **NC09** en grattant la surface. La Figure 140 présente une image MET-HR de **NC09-Red400** gratté ainsi que les mesures EDX réalisées à l'endroit des cercles pointillés ainsi qu'une image à plus fort grossissement d'une particule.

Le cliché MET-HR présente des disques d'environ 50 nm de diamètre plus clairs que le reste de l'échantillon. Ces disques clairs sont attribués aux nanoperforations et les zones plus foncées autour sont attribués aux parois de TiO_2. Dans certaines nanoperforations, de petits objets plus foncés ayant un diamètre allant de 5 à 15 nm de diamètre sont observés. Ces objets sont attribués aux particules formées à partir de l'ABP CoFe durant le traitement thermique. Les particules formées sont entourées d'une coquille plus claire que nous avions déjà observée dans le Chapitre II lors de l'étude de la transformation de l'ABP sous forme de poudre sous atmosphère réductrice et que nous avions attribuée à une coquille de graphite provenant de l'élimination de ponts cyanures.

Le spectre EDX de la zone entourée en violet correspond à une zone que nous attribuons à une paroi de TiO_2. Le spectre indique bien la présence de Ti mais également une absence totale d'éléments Co et Fe. Le spectre EDX des deux zones entourées en bleu montre la présence des éléments Co et de Fe et indique deux zones riches en particules formées à partir de l'ABP.

Le cliché MET-HR à fort grossissement de la particule encadré par les pointillés rouge, montre que cette particule de 12 nm de diamètre est monocristalline. La distance moyenne mesurée entre deux plans réticulaires successifs de ce monocristal est égale à 0,201 nm, correspondant à la distance attendue pour la famille de plans (110) d'une structure cubique CoFe métallique.

Ainsi, le traitement thermique sous atmosphère réductrice conduit à la formation de plusieurs petites particules d'alliage CoFe.

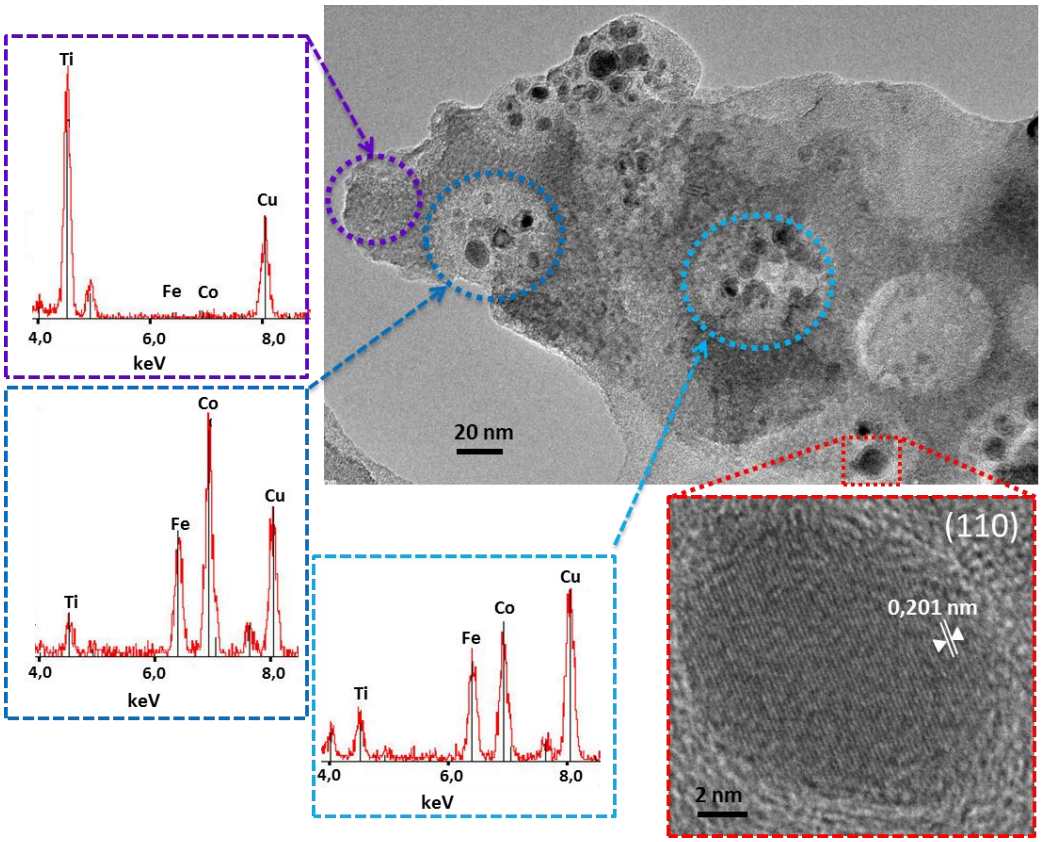


Figure 140 : *Clichés MET-HR de NC09-Red400 et images EDX réalisées à l'endroit des cercles pointillés.*

Le traitement thermique sous Ar/5% H_2 permet donc d'obtenir des particules bien confinées dans les nanoperforations et dépassant de 6 nm le haut du film, alors qu'avant le traitement thermique, elles dépassaient de 25 nm. Les nanoperforations sont occupées par plusieurs particules monocristallines de CoFe métallique d'environ 10 nm de diamètre.

b) Etude des propriétés magnétiques du nanocomposite

Je vais présenter ici les résultats de l'étude du comportement magnétique du composé NC09-Red400. Les propriétés magnétiques des échantillons ont été étudiées à l'aide d'un microscope à force magnétique (MFM) ainsi que par un magnétomètre à SQUID.

↳ Dépendance en champ magnétique et en température de l'aimantation mesurée dans un magnétomètre à SQUID

Afin d'obtenir des informations sur les propriétés magnétiques du composé NC09-Red400, des mesures d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ magnétique appliqué ont été réalisées. La courbe d'aimantation de l'échantillon NC09-Red400 refroidi sans champ magnétique (ZFC) et refroidi avec l'application d'un champ magnétique (FC) sont présentées sur la Figure 141a. Les courbes d'aimantation FC-ZFC sont enregistrées entre 5 et 350 K sous un

champ magnétique de 100 Oe. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été réalisées à 300K entre 10000 Oe et -10000 Oe (± 1 T) (Figure 141b). Les mêmes conditions ont été utilisées pour étudier le substrat de silicium seul (**Si**) ainsi que les échantillons **NC09** et **NC09-Red400**. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 141b. Pour toutes ces mesures, les échantillons sont découpés de la même façon pour effectuer les mesures magnétiques. Tous les échantillons ont donc tous la même taille et la même masse. Les échantillons sont placés dans le magnétomètre perpendiculairement au champ magnétique appliqué.

Les courbes FC-ZFC de **NC09-Red400** (Figure 141a) présentent une irréversibilité jusqu'à 350K, que nous attribuons à un comportement superparamagnétique avec une température de blocage au-dessus de 350 K. La température de blocage supérieure à 350 K n'est pas surprenante car la température de Curie de l'alliage CoFe est d'environ 1370 K [104], celui du cobalt métallique de 1388 K et celle du fer métallique est de 1043 K [105].

Sur la Figure 141b, les mesures de **Si** et **NC09** montrent de faibles variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique : l'aimantation diminue lorsque le champ magnétique augmente, ce qui indique un comportement diamagnétique. Ainsi, la différence entre la pente de **Si** (moins négative) et celle de **NC09** (plus négative) s'explique par la présence dans **NC09** d'une plus grande quantité de composé diamagnétique avec la couche d'or et la couche de TiO_2 supplémentaire. Au contraire, l'aimantation de **NC09-Red400** est caractéristique d'un échantillon ferromagnétique. Toutefois, nous n'observons pas d'ouverture de cycle d'hystérèse ce qui peut être expliqué par le fait que l'alliage CoFe est un aimant doux et présente donc un faible champ coercitif [106-107]. De plus, les particules d'alliage peuvent ne pas être figées dans les nanoperforations et donc entraîner une orientation des particules métalliques dans le champ magnétique. Il faudrait, pour vérifier cette hypothèse, réaliser les mesures en figeant les particules dans les nanoperforations. Ces expériences sont en cours.

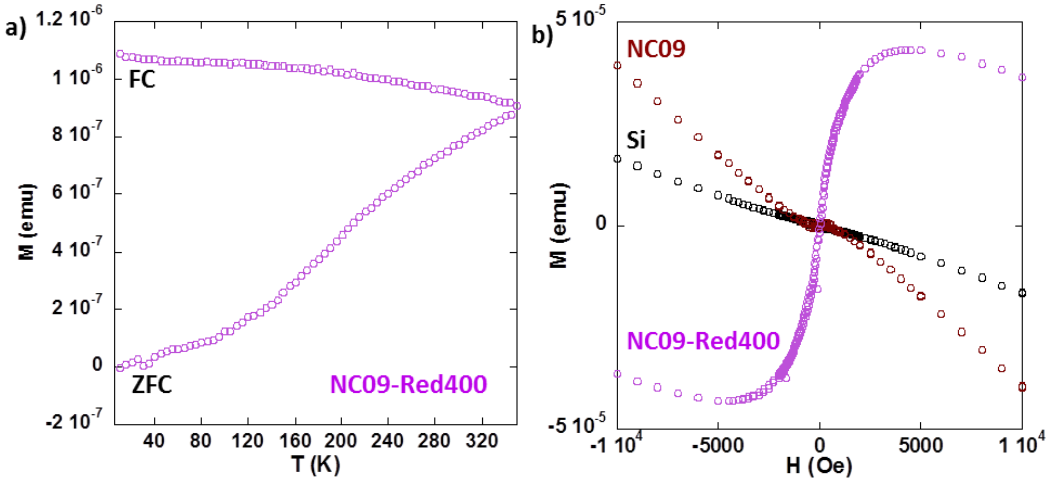


Figure 141 : *a) Mesure ZFC/FC de **NC09-Red400** avec application d'un champ magnétique de 100 Oe. b) Aimantation en fonction du champ magnétique de **Si**, **NC09** et **NC09-Red400** à 300 K.*

Ainsi, nous observons vraisemblablement un comportement d'aimant à température ambiante pour **NC09-Red400**. Ce résultat est un des plus importants de cette thèse, puisqu'il montre qu'il serait possible de former des nanoparticules à la fois ferromagnétiques à température ambiante et organisées sur une surface.

Nous présentons maintenant une première étude du nanocomposite Alliage CoFe/TiO_2 par microscopie à force magnétique afin d'étudier localement l'aimantation des particules.

c) Microscopie à force magnétique

Les résultats préliminaires de l'étude par microscopie à force magnétique (MFM) présentés dans cette partie ont été obtenus réalisée en collaboration avec le Pr. Alexandre Dazzi (LCP, Université Paris-Sud). Deux échantillons ont été étudiés par MFM : le nanocomposite ABP CoFe/TiO_2 (**NC09**), comme échantillon de référence, et le nanocomposite Alliage CoFe/TiO_2 (**NC09-Red500**) qui cette fois a été obtenu par un traitement thermique sous Ar/5% H_2 à 500°C et non à 400°C comme l'échantillon précédent. Les mesures MFM ont été réalisées avant d'observer qu'il était difficile de reproduire cet échantillon à cause du démouillage de la couche d'or dès que le traitement thermique dépasse 400°C.

La microscopie à force magnétique est effectuée en utilisant un microscope à force atomique (AFM) muni d'une pointe recouverte par une couche magnétique d'alliage NiCr. Une mesure MFM est réalisée en deux temps (**Annexe 2**). Le premier passage mesure les forces d'interactions pointe/surface en contact intermittent (mode tapping), ce qui permet d'obtenir une image de la topographie de la surface (image AFM). Le second passage reproduit les variations topographiques enregistrées lors du 1^{er} passage en plaçant la pointe à une distance constante de la surface (hauteur de 30 nm) ; il permet de mesurer uniquement les interactions pointe/surface à longue portée (dans notre cas les interactions magnétiques), permettant ainsi d'obtenir l'image « MFM » reflétant les variations d'aimantation de la surface. Une image MFM doit toujours être présentée en parallèle de son image AFM (image de la topographie).

La Figure 142 rassemble les images AFM et MFM de **NC09**. L'image AFM ressemble beaucoup à l'image du même échantillon présentée précédemment (Figure 133b). Toutefois, la pointe utilisée pour la mesure est plus large du fait de la présence de la couche d'alliage NiCr (rayon de courbure de 50-100 nm selon le construteur), de sorte que les particules semblent plus grosses que celles détectées avec une pointe AFM classique (10 nm de rayon de courbure).

L'image MFM (Figure 142b) présente une faible variation de contraste, ce qui signifie que l'interaction pointe/surface est très faible. Nous pouvons néanmoins distinguer la forme des particules en comparant l'image MFM à l'image AFM. Cette faible interaction peut s'expliquer soit

par une faible contribution de la topographie persistante lors de ce second passage, soit par une interaction magnétique faible entre les particules d'ABP paramagnétiques et la pointe.

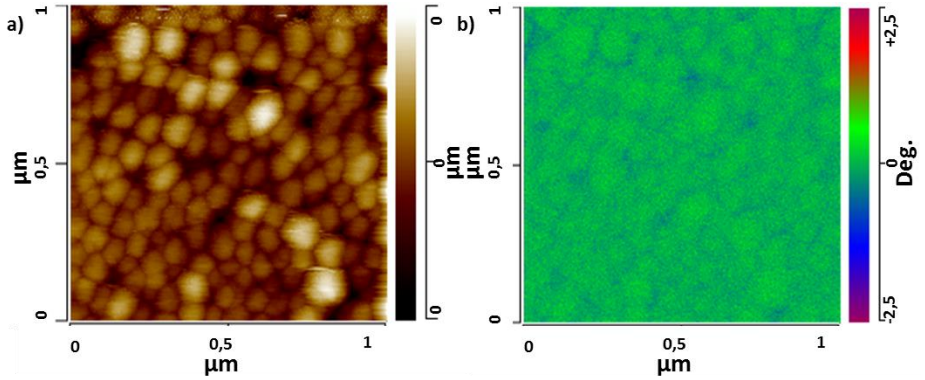


Figure 142 : *Etude par MFM de **NC09** a) image topographique et b) image MFM*.

La Figure 143 rassemble les images AFM et MFM de **NC09-Red500**. L'image AFM (Figure 143a) montre la présence de zones avec et sans particules.

L'image MFM (Figure 143b) indique un contraste bien plus net entre les zones situées sur les particules (vert clair) et entre les particules (bleu, vert foncé), traduisant une interaction magnétique plus forte entre la pointe et la surface à l'endroit des particules. Le contraste présenté sur l'image MFM de **NC09-Red500** est aussi nettement plus important que pour **NC09**. Les particules formées présentent donc une aimantation détectable par MFM à température ambiante.

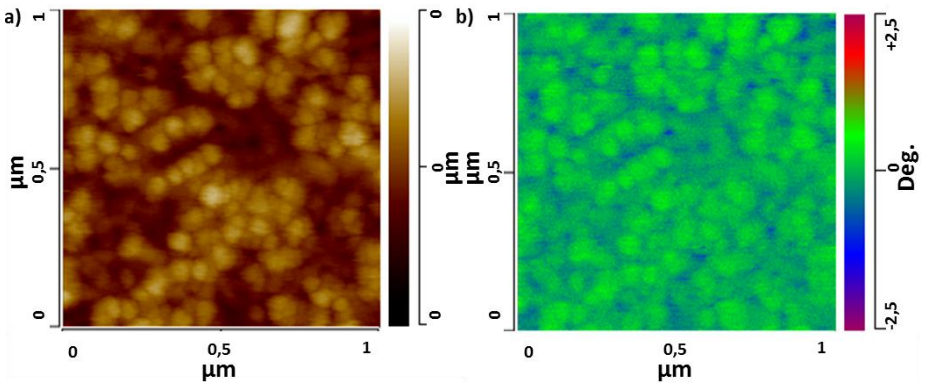


Figure 143 : *Etude par MFM de **NC09-Red500*** a) image topographique et b) image MFM.

Après avoir démontré la présence de particules magnétiques organisées sur une surface portant un moment magnétique à température ambiante. Nous avons cherché à vérifier si les particules s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué. Pour cela, un fort champ magnétique a été appliqué sur l'échantillon à l'aide du magnétomètre SQUID avant d'effectuer la mesure MFM.

Nous avons commencé l'expérience en étudiant **NC09** par MFM une première fois avant l'application d'un champ magnétique, puis une seconde fois après application d'un champ magnétique de 5 T durant 5 min à température ambiante. Les images AFM et MFM ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 144.

Les images AFM et MFM de **NC09** avant (Figure 144a) et après (Figure 144b) application du champ magnétique sont semblables. Les images MFM présentent un faible contraste que nous avons attribué, comme pour la Figure 142, à un effet résiduel de la topologie ou au paramagnétisme des particules.

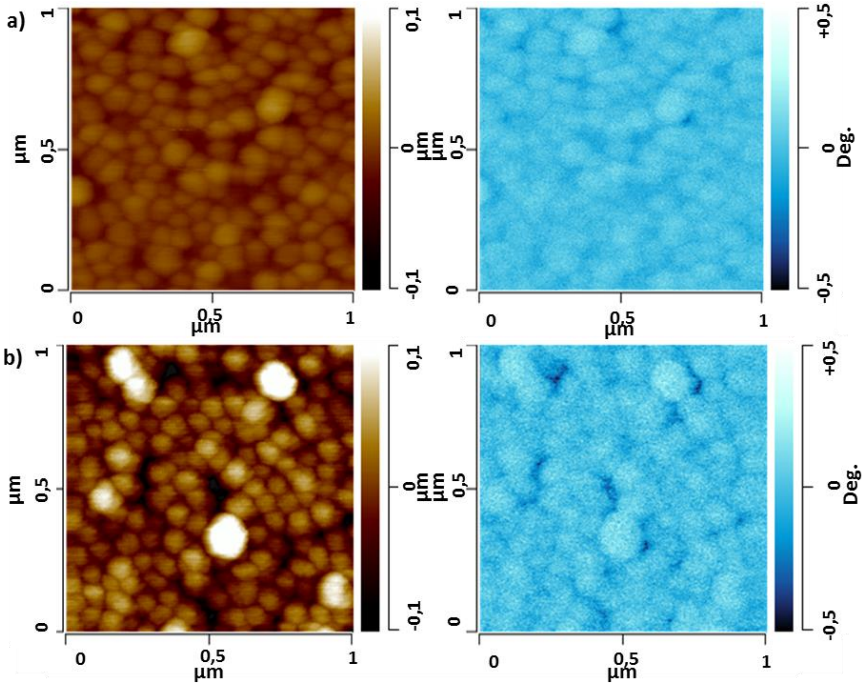


Figure 144 : *Images AFM et MFM de **NC09** a) avant et b) après exposition à un champ magnétique de 5T.*

Dans le cas de **NC09-Red500**, nous avons étudié par MFM l'échantillon avant et après application d'un champ magnétique de 5 T. Nous avons également essayé d'inverser l'aimantation des particules par application d'un champ magnétique de -5 T durant 5 min.

La Figure 145 présente les images AFM et MFM de **NC09-Red500** avant (Figure 145a) et après application du champ magnétique de 5 T durant 5 min (Figure 145b), ainsi qu'après application du champ magnétique de -5 T durant 5 min (Figure 145c).

La Figure 145b montre qu'après l'application du champ magnétique de 5 T, le contraste de l'image MFM est augmenté d'un facteur 3. Les particules d'alliages ou leurs aimantations ont donc bien été orientées par le champ magnétique.

La Figure 145c montre qu'après l'application du champ magnétique de -5 T, le contraste de l'image MFM est revenu au même niveau que la première mesure (Figure 145a), ce qui prouve une inversion partielle de l'aimantation suite à l'application d'un champ magnétique en sens opposé. Toutefois, l'inversion totale de l'aimantation n'a pas été observée. Deux explications peuvent être avancées : la pointe présente une aimantation relativement importante conduisant soit à une réorientation de l'aimantation des particules magnétiques, soit à une réorientation des particules d'alliages qui ne sont pas figées dans les nanoperforations sous l'effet du champ crée par la pointe.

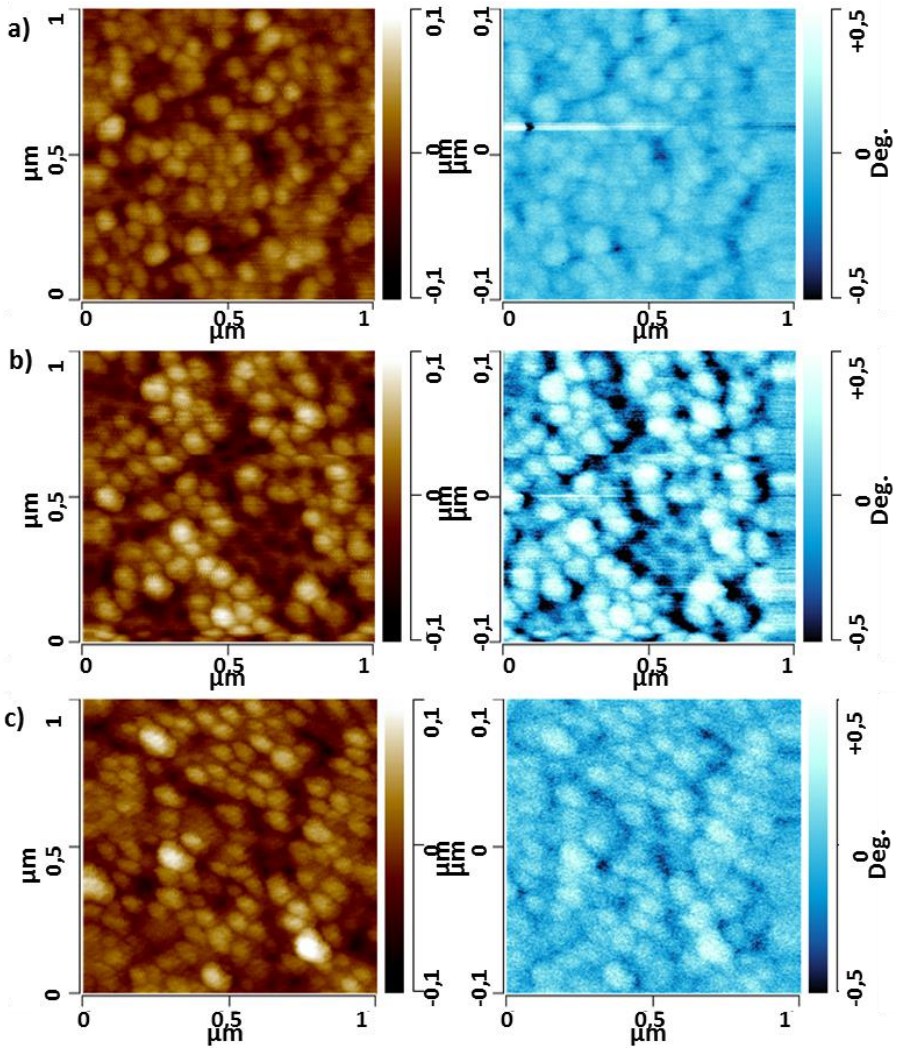


Figure 145 : *Images AFM et MFM de a) **NC09-Red500**, b) **NC09-Red500** après exposition à 5T et c) **NC09-Red500** après exposition à -5T.*

Il est donc possible d'orienter l'aimantation des particules sous l'effet d'un champ magnétique, ce qui est aussi un résultat significatif dans l'optique d'applications pour le stockage haute-densité de l'information.

IV. Conclusion

Ainsi, la synthèse d'ABP CoFe sans cation alcalin en utilisant la méthode proposée par Sophie Lepoutre [34] ne permet pas de contrôler le confinement de particules d'ABP dans les nanoperforations. La modification d'un paramètre de la synthèse conduit des modifications importantes dans la formation des particules. Nous avons vu dans ce chapitre qu'il est tout de même possible, par une approche purement bottom-up, de confiner des particules d'ABP dans toutes les nanoperforations d'un film mince nanoperforé. Nos résultats montrent aussi que les mécanismes impliqués dans la formation des particules d'ABP est plus compliqué qu'une simple croissance

couche-par-couche. La nature chimique de l'ABP joue un rôle important dans ces mécanismes de formation.

L'étude systématique de chaque étape de la synthèse du nanocomposite a permis de mettre en évidence l'importance de la solubilité de l'ABP dans la formation de particules dans toutes les nanoperforations. En effet, l'utilisation de solvant ou de mélange de solvant limitant la solubilité de l'ABP a permis d'augmenter fortement le nombre de particules formées. Cette étude a également mis en évidence l'influence négative de la fonctionnalisation des surfaces d'or et de TiO_2, mais également l'importance de la nanotexturation du film pour la formation des particules d'ABP. Ainsi, sans aucune fonctionnalisation de surface, un nombre plus important de particules d'ABP bien confinées dans les nanoperforations a été obtenu. Cette étude a conduit à la formation de films présentant un remplissage total des nanoperforations. Après 15 cycles d'immersion du film dans les solutions de précurseur, les particules présentent une grande homogénéité de taille. Toutefois, les nanoperforations ne semblent pas occupées par une unique particule d'ABP mais plutôt de plusieurs petites particules.

Nous avons également montré que le traitement thermique à 400°C sous atmosphère oxydante (air) et réductrice (Ar/5% H_2) permet la transformation des particules d'ABP en oxyde ou alliage, les particules après transformation restant toujours bien confinées dans les nanoperforations. Dans les deux cas, une nette diminution de la taille des particules est observée après le traitement thermique. Pour le traitement réducteur, la MET-HR a montré que les nanoperforations sont remplies de plusieurs particules d'alliage monocristallines, ayant un diamètre de 2 à 15 nm et entourées d'une coquille de graphite.

Enfin, nous avons montré que les nanocomposites Alliage $CoFe/TiO_2$ présentent un comportement ferromagnétique à température ambiante. De plus, il est possible d'orienter localement l'aimantation des particules sous champ magnétique.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait deux objectifs principaux : 1) montrer l'intérêt de l'utilisation d'ABP comme précurseurs d'oxyde et d'alliage et 2) montrer la faisabilité de l'élaboration d'un modèle de piste magnétique par une approche purement bottom-up. Au cours de ce travail nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la transformation d'ABP CoCo et CoFe en oxyde et en alliage à l'échelle macrométrique, puis à l'échelle nanométrique en utilisant des matrices solides mésostructurées afin de mettre en forme les particules d'ABP avant leur traitement thermique sous atmosphères contrôlées. Ainsi, deux types de matrices solides, obtenues par le procédé sol-gel, ont été utilisés : les monolithes de silice mésoporeux et les films de TiO_2 nanoperforés.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la transformation d'ABP en poudre par traitement thermique sous atmosphères contrôlées, sous air pour former des oxydes et sous Ar/5% H_2 pour former des métaux et des alliages. Cette partie a permis de montrer que les ABPs sont des précurseurs très intéressants pour l'élaboration d'oxydes et d'alliages. En effet, nous avons mis en évidence que la transformation d'ABP bimétallique pouvait mener à la formation d'une phase unique présentant une composition chimique particulière dépendant directement de la composition chimique de l'ABP. Ainsi, en ajustant la composition chimique de l'ABP il semble possible d'ajuster la composition chimique de la phase formée après le traitement thermique. Dans ce travail nous avons pu observer quelques différences importantes entre le traitement thermique sous air et sous Ar/5% H_2. Effectivement, le traitement thermique sous atmosphère réductrice conduit, quel que soit la température du traitement thermique, à la formation d'une phase unique alors que sous atmosphère oxydante, nous observons avec l'augmentation de la température de traitement thermique la formation d'une phase unique, puis de deux phases proches de phases thermodynamiquement stables avant de former une nouvelle phase unique. Nous avons également montré que la formation de cette phase unique, par un traitement sous air, est possible lorsque que nous avons utilisé l'ABP **CoFe** comme précurseur alors qu'en partant d'un mélange de sels métalliques, plusieurs phases d'oxydes sont observables jusqu'à 900°C. La méthode mise en œuvre ici permet d'élaborer des oxydes et des alliages à des températures plus basses que celles utilisées dans les méthodes décrites dans la littérature et permet également d'obtenir des phases particulières, autres que les phases thermodynamiquement stables.

La seconde partie porte sur l'étude de la transformation d'ABP à l'échelle nanométrique en oxydes en alliages. Pour cela, une méthode originale a été mise au point afin d'élaborer des nanocomposites Oxyde/SiO_2 et Métal/SiO_2 en traitant thermiquement des nanocomposites, contenant des particules d'ABP, synthétisés à partir d'un monolithe de silice mésoporeux contenant des cations Co^{2+} imprégné par une solution aqueuse acide d'hexacyanométallate(III). Ainsi, les particules d'ABP sont confinées dans la mésoporosité du monolithe de silice formant des nanofils d'ABP dont le diamètre épouse celui des pores. Nous avons observé que, quel que soit l'atmosphère

utilisée, la température de traitement thermique des nanocomposites est limitée par la silice mésoporeuse, dont nous souhaitons conserver intacte l'organisation. Le traitement thermique optimisé, sous les deux atmosphères, conduit à la formation des nanoparticules monocristallines sphériques de taille homogène limitée par le diamètre de la porosité. De plus, pour les nanocomposites contenant l'ABP bimétallique **CoFe**, aucune ségrégation de phases n'a été observée et la composition chimique des particules est déterminée par celle de l'ABP. Toutefois, nous avons observé que le traitement thermique sous atmosphère réductrice nécessite une étape de pré-oxydation afin de former des particules d'oxydes avant de les réduire en particules métalliques. Nous avons également comparé notre méthode d'élaboration de nanocomposites Oxyde/SiO_2 à celle couramment présentée dans la littérature, consistant à imprégner un monolithe de silice mésoporeux avec une solution de sels métalliques puis à le traiter thermiquement. Contrairement à notre méthode, les particules ainsi formées présentent des tailles variables, allant du nanobâtonnet à la particule sphérique et, dans le cas des particules bimétalliques, elles sont polycristallines et de compositions chimiques aléatoires.

La dernière partie de ce travail avait pour but d'organiser des particules d'ABP **CoFe** sur une surface avant de les transformer en oxyde ou en alliage. Afin de synthétiser ces nanocomposites, nous avons utilisé des films minces de TiO_2 nanoperforés afin de confiner les particules d'ABP dans les nanoperforations. Nous avons montré qu'il est possible de confiner des particules d'ABPs dans toutes les nanoperforations. Pour cela, les films nanoperforés ne doivent pas subir de fonctionnalisation des surfaces d'or ou de TiO_2 et les solutions d'immersions, contenant les précurseurs de l'ABP, doivent être préparées en utilisant un mélange de solvant eau/éthanol afin d'ajuster la solubilité de l'ABP. Après 15 cycles d'immersions dans les différentes solutions de précurseurs, toutes les nanoperforations sont occupées par des particules d'ABP. Le traitement thermique de ces nanocomposites a permis la transformation des particules d'ABP en particules d'oxydes et d'alliages, restant toujours bien confinées dans les nanoperforations. Enfin, les premières mesures magnétiques réalisées sur le nanocomposite Alliage/TiO_2 ont révélé un comportement ferromagnétique à température ambiante des particules formées.

Nous avons donc réalisé les objectifs de cette thèse en élaboration des nanocomposites Oxyde ou Alliage/SiO_2 ainsi que Oxyde ou Alliage/TiO_2 par traitement thermique de nanocomposites contenant des particules d'ABP. Nous avons montré que les ABPs mis en forme aux échelles macro et nanométrique sont de bons précurseurs pour la formations d'oxydes et d'alliages dont la composition chimique peut être finement ajustée. Une étude complète des propriétés magnétiques de ces composés doit être menée afin d'étudier les effets de la réduction en taille et de la mise en forme des particules d'oxydes et d'alliages sur leurs propriétés.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives :

- Comprendre parfaitement les mécanismes de transformation des particules d'ABP en oxyde et en alliage mais également ceux permettant la formation d'ABP dans chaque nanoperforation du film de TiO_2.
- Étendre ces méthodes de synthèse à d'autres types d'ABPs afin de pouvoir aller vers une très large gamme de nanocomposites.
- Tester le potentiel de tels systèmes dans différents types d'applications (magnétisme, catalyse, photocatalyse, ...).

Références

[1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Gulf Professional Publishing, **1990**.
[2] M. P. Pechini, 3.330.697, US Patent, **1967**.
[3] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, F. Villain, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 26 (**2003**) 261.
[4] R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, V. Sharma, *Crystal Growth & Design*, 4 (**2004**) 1317.
[5] M. Hu, Y. Yamauchi, *Chem.-Asian J.*, 6 (**2011**) 2282.
[6] M. Yamada, M. Maesaka, M. Kurihara, M. Sakamoto, M. Miyake, *Chem. Commun.*, (**2005**) 4851.
[7] C. Aparicio, L. Machala, Z. Marusak, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110 (**2012**) 661.
[8] C. W. Ng, J. Ding, L. Wang, L. M. Gan, C. H. Quek, *J. Phys. Chem. A*, 104 (**2000**) 8814.
[9] C. W. Ng, J. Ding, L. M. Gan, *Journal of Solid State Chemistry*, 156 (**2001**) 400.
[10] B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, L. Datas, C. Guerin, *J. Mater. Chem.*, 16 (**2006**) 4435.
[11] L. Hu, Y. M. Huang, Q. W. Chen, *J. Alloy. Compd*, 559 (**2013**) 57.
[12] C.-J. Du, F.-X. Bu, D.-M. Jiang, Q.-H. Zhang, J.-S. Jiang, *CrystEngComm*, 15 (**2013**) 10597.
[13] Y. Guo, R. Weiss, M. Epple, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (**2005**) 3072.
[14] M. B. Zakaria, M. Hu, M. Imura, R. R. Salunkhe, N. Umezawa, H. Hamoudi, A. A. Belik, Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J.*, 20 (**2014**) 17375.
[15] Y. Fu, X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (**2011**) 7210.
[16] J. K. Rajput, G. Kaur, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (**2014**) 142.
[17] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev.*, 51 (**2009**) 325.
[18] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinie, M. Danot, *J. Mater. Chem.*, 11 (**2001**) 186.
[19] B. N. Pianciola, E. J. Lima, H. E. Troiani, L. C. C. M. Nagamine, R. Cohen, R. D. Zysler, *J. Magn. Magn. Mater.*, 377 (**2015**) 44.
[20] C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D. J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. J. Joseyphus, A. Narayanasamy, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (**2003**) 2862.
[21] Anonyme, *Miscellanea berolinensia ad incrementum scientiarum*, 1 (**1710**) 277.
[22] J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature*, 137 (**1936**) 577.
[23] A. Ludi, H. Güdel, Structure & Bonding, Springer Berlin / Heidelberg, **1973**, Vol. 14, p. 1.
[24] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, 272 (**1996**) 704.
[25] P. Durand, G. Fornasieri, C. Baumier, P. Beaunier, D. Durand, E. Riviere, A. Bleuzen, *J. Mater. Chem.*, 20 (**2010**) 9348.
[26] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. C. D. Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (**2000**) 6648.
[27] C. C. D. Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M. A. Arrio, P. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J. J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (**2000**) 6653.
[28] V. Escax Bastet, Université Paris VI - UPMC (Paris), **2002**.
[29] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (**1992**) 9213.
[30] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, (**1995**) 701.
[31] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (**1997**) L11.
[32] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coordination Chemistry Reviews*, 190–192 (**1999**) 1023.
[33] T. Nuida, T. Hozumi, W. Kosaka, S. Sakurai, S. Ikeda, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *Polyhedron*, 24 (**2005**) 2901.
[34] S. Lepoutre, D. Grosso, C. Sanchez, G. Fornasieri, E. Riviere, A. Bleuzen, *Adv. Mater.*, 22 (**2010**) 3992.
[35] M. Edelman, *Compt. Rend. Acad. Sci.* , 25 (**1847**) 825.
[36] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (**2011**) 696.
[37] G. J. d. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, 102 (**2002**) 4093.
[38] S. H. Tolbert, *Nat Mater*, 11 (**2012**) 749.
[39] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, (**1992**) 710.

[40] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (**1992**) 10834.
[41] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (**1998**) 548.
[42] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (**1998**) 6024.
[43] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, 20 (**2008**) 682.
[44] G. J. A. A. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.*, 12 (**2006**) 4478.
[45] P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (**2013**) 4198.
[46] P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, 16 (**2004**) 1271.
[47] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.*, 11 (**1999**) 579.
[48] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, 14 (**2004**) 309.
[49] D. Grosso, C. Boissière, L. Nicole, C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 40 (**2006**) 141.
[50] M. Kuemmel, J. Allouche, L. Nicole, C. Boissière, C. Laberty, H. Amenitsch, C. Sanchez, D. Grosso, *Chem. Mater.*, 19 (**2007**) 3717.
[51] A. Fisher, M. Kuemmel, M. Järn, M. Linden, C. Boissière, L. Nicole, C. Sanchez, D. Grosso, *Small*, 2 (**2006**) 569.
[52] M. Faustini, G. L. Drisko, C. Boissiere, D. Grosso, *Scripta Materialia*, 74 (**2014**) 13.
[53] M. Faustini, C. Boissière, L. Nicole, D. Grosso, *Chem. Mater.*, 26 (**2013**) 709.
[54] N. A. Melosh, P. Davidson, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (**2000**) 823.
[55] H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, F. Zhang, Yan, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.*, 15 (**2003**) 536.
[56] W. Zhang, B. Glomski, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, (**1999**) 1803.
[57] Ö. Çelik, Ö. Dag, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (**2001**) 3799.
[58] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.*, 16 (**2004**) 384.
[59] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Acta Materialia*, 54 (**2006**) 899.
[60] S. El-Safty, *J. Porous Mater.*, 15 (**2008**) 369.
[61] G. Fornasieri, M. Aouadi, E. Delahaye, P. Beaunier, D. Durand, E. Riviere, P. A. Albouy, F. Brisset, A. Bleuzen, *Materials*, 5 (**2012**) 385.
[62] E. Delahaye, M. Aouadi, D. Durand, P. Beaunier, G. Fornasieri, A. Bleuzen, *MRS Online Proceedings Library*, 1359 (**2011**).
[63] M. Aouadi, G. Fornasieri, V. Briois, P. Durand, A. Bleuzen, *Chem. Eur. J.*, 18 (**2012**) 2617.
[64] E. Delahaye, Proceeding MRS San Francisco, **2011**.
[65] M. Aouadi, Université Paris-Sud **2012**.
[66] R. C. Millward, C. E. Madden, I. Sutherland, R. J. Mortimer, S. Fletcher, F. Marken, *Chem. Commun.*, (**2001**) 1994.
[67] M. Pyrasch, B. Tieke, *Langmuir*, 17 (**2001**) 7706.
[68] M. Pyrasch, A. Toutianoush, W. Jin, J. Schnepf, B. Tieke, *Chem. Mater.*, 15 (**2003**) 245.
[69] W. Jin, A. Toutianoush, M. Pyrasch, J. Schnepf, H. Gottschalk, W. Rammensee, B. Tieke, *J. Phys. Chem. B*, 107 (**2003**) 12062.
[70] J. T. Culp, J.-H. Park, I. O. Benitez, Y.-D. Huh, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.*, 15 (**2003**) 3431.
[71] F. A. Frye, D. M. Pajerowski, S. M. Lane, N. E. Anderson, J.-H. Park, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Polyhedron*, 26 (**2007**) 2281.
[72] D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, D. R. Talham, M. W. Meisel, *New J. Chem.*, 35 (**2011**) 1320.
[73] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, C. Thibault, G. Molnar, T. Mahfoud, Z. Sekkat, J. A. Real, A. Bousseksou, *New J. Chem.*, 35 (**2011**) 2089.
[74] S. Tricard, C. Costa-Coquelard, F. Volatron, B. Fleury, V. Huc, P.-A. Albouy, C. David, F. Miserque, P. Jegou, S. Palacin, T. Mallah, *Dalton Trans.*, 41 (**2012**) 1582.
[75] S. Tricard, Y. Raza, S. Mazerat, K. Aissou, T. Baron, T. Mallah, *Dalton Trans.*, 42 (**2013**) 8034.
[76] S. Tricard, C. Fabrice, T. Mallah, *Dalton Trans.*, 42 (**2013**) 15835.
[77] G. Clavel, Y. Guari, J. Larionova, C. Guerin, *New J. Chem.*, 29 (**2005**) 275.

[78] B. Folch, Y. Guari, J. Larionova, C. Luna, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Caneschi, C. Guerin, *New J. Chem.*, 32 (**2008**) 273.
[79] V. Vo, N. Van Minh, H. I. Lee, J. M. Kim, Y. Kim, S. J. Kim, *Materials Research Bulletin*, 44 (**2009**) 78.
[80] L. Lartigue, S. Oh, E. Prouzet, Y. Guari, J. Larionova, *Materials Chemistry and Physics*, 132 (**2012**) 438.
[81] R. Mouawia, J. Larionova, Y. Guari, S. Oh, P. Cook, E. Prouzet, *New J. Chem.*, 33 (**2009**) 2449.
[82] H. Alamri, N. Ballot, J. Long, Y. Guari, J. Larionova, K. Kleinke, H. Kleinke, E. Prouzet, *Chem. Mater.*, 26 (**2013**) 875.
[83] G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Riviere, A. Bleuzen, *Chem. Commun.*, 46 (**2010**) 8061.
[84] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M.-D. Appay, P. Beaunier, A. Davidson, *Chem. Mater.*, 16 (**2004**) 1813.
[85] I. Lopes, N. El Hassan, H. Guerba, G. Wallez, A. Davidson, *Chem. Mater.*, 18 (**2006**) 5826.
[86] J. van der Meer, I. Bardez-Giboire, C. Mercier, B. Revel, A. Davidson, R. Denoyel, *J. Phys. Chem. C*, 114 (**2010**) 3507.
[87] K. Nakamoto, Wiley-Interscience, **1986**.
[88] C. Nethravathi, S. Sen, N. Ravishankar, M. Rajamathi, C. Pietzonka, B. Harbrecht, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (**2005**) 11468.
[89] P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota, J. Kumar, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (**2008**) 015218.
[90] B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q.-C. Sun, M. K. Yurtisigi, S. K. Sarker, A. Gupta, W. H. Butler, J. L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.*, 103 (**2013**) 082406.
[91] X. He, X. Song, W. Qiao, Z. Li, X. Zhang, S. Yan, W. Zhong, Y. Du, *J. Phys. Chem. C*, 119 (**2015**) 9550.
[92] E. A. Belenkov, *Inorganic Materials*, 37 (**2001**) 928.
[93] A. Mohammad Shafiul, L. Jianbo, S. Mineo, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (**2011**) 080213.
[94] D. Carta, M. Casula, S. Bullita, A. Falqui, A. Corrias, *J Nanopart Res*, 13 (**2011**) 3489.
[95] T. Okada, Y. González-Alfaro, A. Espinosa, N. Watanabe, T. Haeiwa, M. Sonehara, S. Mishima, T. Sato, A. Muñoz-Noval, P. Aranda, M. Garcia-Hernández, E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Applied Physics*, 114 (**2013**) 124304.
[96] T.-J. Kühn, W. Caliebe, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, J. Hormes, *Applied Organometallic Chemistry*, 25 (**2011**) 577.
[97] P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *C. R. Chim.*, 6 (**2003**) 1153.
[98] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.*, 13 (**2001**) 4367.
[99] F. Volatron, D. Heurtaux, L. Catala, C. Mathoniere, A. Gloter, O. Stephan, D. Repetto, M. Clemente-Leon, E. Coronado, T. Mallah, *Chem. Commun.*, 47 (**2011**) 1985.
[100] D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, F. A. Frye, M. J. Andrus, M. F. Dumont, E. S. Knowles, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.*, 23 (**2011**) 3045.
[101] S. Cobo, G. Molnár, F. Carcenac, P. Á. Szilágyi, L. Salmon, C. Vieu, A. Bousseksou, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (**2010**) 5042.
[102] Y.-S. Shon, S. M. Gross, B. Dawson, M. Porter, R. W. Murray, *Langmuir*, 16 (**2000**) 6555.
[103] E. Pasquinet, C. Bouvier, F. Thery-Merland, L. Hairault, B. Lebret, C. Méthivier, C. M. Pradier, *J. Colloid Interface Sci.*, 272 (**2004**) 21.
[104] K. Kawahara, D. Iemura, S. Tsurekawa, T. Watanabe, *Materials Transactions*, 44 (**2003**) 2570.
[105] J. M. Leger, C. Loriers-Susse, B. Vodar, *Physical Review B*, 6 (**1972**) 4250.
[106] A. Azizi, S. K. Sadrnezhaad, A. Hasani, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (**2010**) 3551.
[107] M. Hesani, A. Yazdani, B. Abedi Ravan, M. Ghazanfari, *Solid State Communications*, 150 (**2010**) 594.
[108] Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, 50 (**1987**) 1455.

Annexes

Annexe 1
Protocoles expérimentaux

I. Synthèses des ABPs

400 mL d'une solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$ (pour former l'ABP Cobalt/Fer « **CoFe** ») ou d'hexacyanocobaltate(III) de potassium $K_3[Co(CN)_6]$ (pour former l'ABP Cobalt/Cobalt « **CoCo** ») à $2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} sont ajoutés goutte-à-goutte, pendant environ 3h, à 100 mL d'une solution aqueuse de $Co(NO_3)_2$ à 5.10^{-2} mol.L^{-1} contenant quelques gouttes d'acide nitrique concentré (68%), le tout sous agitation. Un précipité se forme rapidement. Le solide est récupéré par centrifugation à 8000 tr.min^{-1} pendant 15 min, lavé trois fois à l'eau distillé puis de nouveau centrifugé à 8000 tr.min^{-1} pendant 15 min.

Les poudres d'ABP **CoFe** et **CoCo** obtenues sont respectivement marron foncé et rose bonbon (Figure 146).

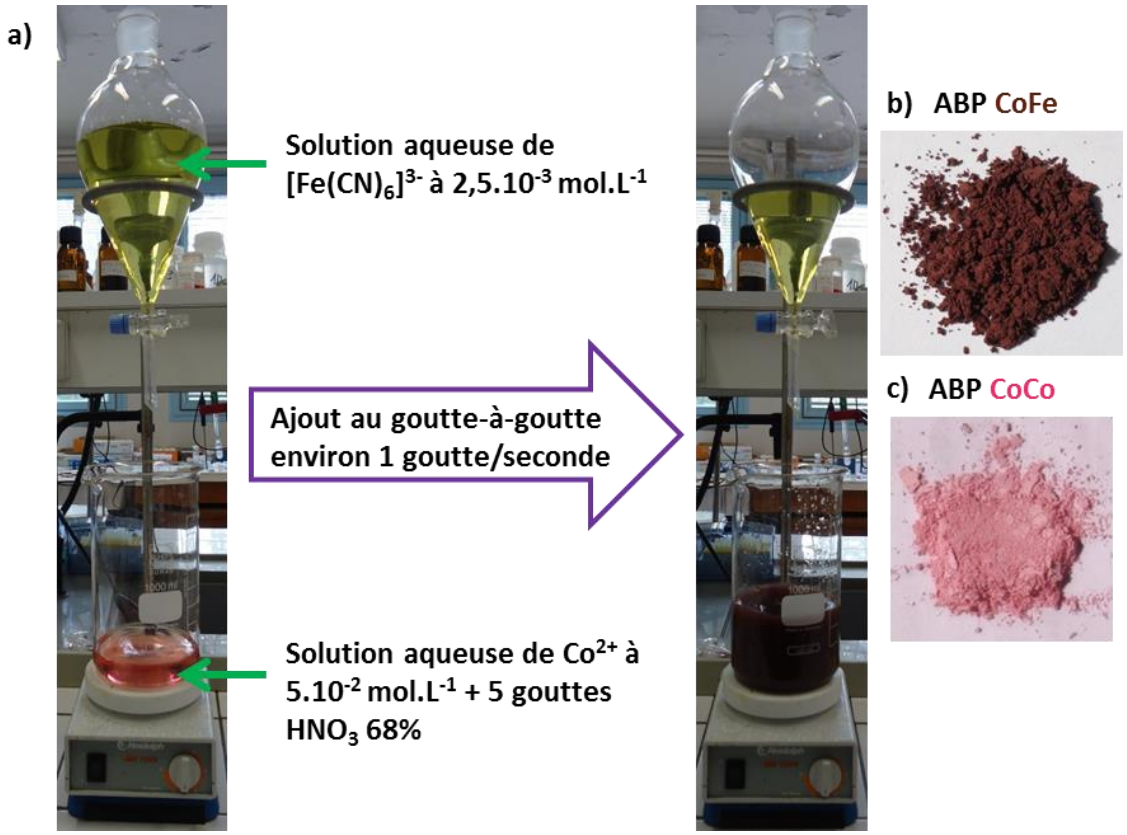


Figure 146 : *a) Schéma de la synthèse de l'ABP **CoFe**, photographies de b) l'ABP **CoFe** et c) l'ABP **CoCo**.*

II. Synthèses des nanocomposites à partir de silice mésoporeuse

a) Synthèse du monolithe de silice mésoporeux contant des ions Co^{2+}

Dans un pilulier en plastique, on additionne environs 4 g de TMOS (soit V = 3875 µL) et 2,4 g de P123. Le mélange est agité dans un bain-marie à 50°C afin qu'il soit parfaitement homogène puis il est refroidi à température ambiante, toujours sous agitation. Dans un autre pilulier, on prépare la solution contenant le cation métallique que l'on souhaite introduire dans la porosité (soit 80 mg de $Co(NO_3)_2 \bullet 6\ H_2O$ dissout dans 2 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique à pH = 1,4).

On verse la solution aqueuse contenant les ions $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ dans le premier pilulier et on laisse agiter pendant 2 min 30 s bouchon fermé. Le sol obtenu est alors réparti dans 4 piluliers (soit environ 2 ml du sol dans chaque pilulier). Les piluliers sont mis dans un bain-marie à 23°C avec leur bouchon fermé pendant 1h puis sans bouchon pendant 1 semaine. Les monolithes contenant les ions Co^{2+} sont roses, avec un spectre UV-Visible caractéristique d'espèces Co^{2+} dans un environnement octaédrique (Oh). Les monolithes sont placés dans une étuve à 80°C pendant 16h afin de densifier le réseau de silice. Ils sont ensuite calcinés à 500°C suivant la rampe de calcination présentée sur la Figure 147 afin d'éliminer le P123 et ainsi libérer la porosité. Une fois la calcination terminée, les monolithes sont récupérés. Les monolithes de cobalt sont devenus bleus, les espèces Co^{2+} (Oh) ayant subi durant le traitement thermique une thermohydrolyse et ils ont formé des espèces tétraédriques de Co^{2+} hydroxylés, de type $[Co(OH)_4]^{2-}$, non réactives vis-à-vis des hexacyanométallates. Les monolithes de silice mésoporeux sont conservés dans une étuve à 80°C. Ce composé sera par la suite appelé **Mono Co^{2+}**.

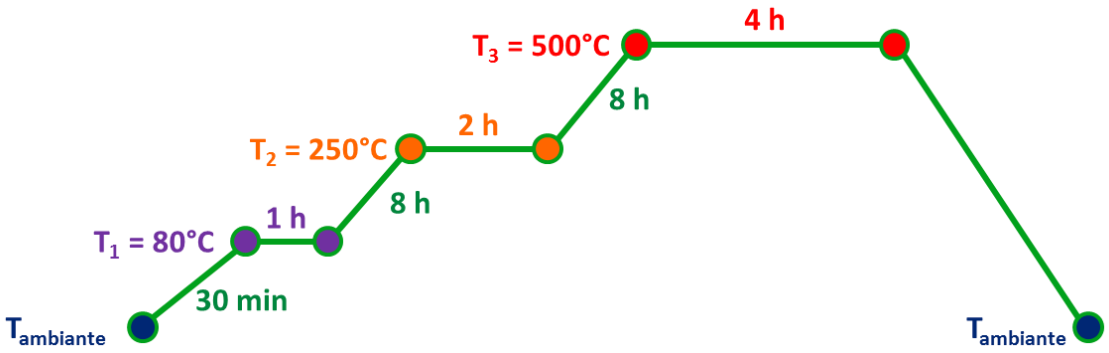


Figure 147 : *Rampe de température utilisée pour la calcination des monolithes.*

b) Synthèse du nanocomposite ABP/SiO_2

Dans un pilulier, on prépare la solution d'imprégnation composée de 5 mL d'une solution aqueuse d'hexacyanométallate(III) de potassium $K_3[M(CN)_6]$ (avec M = Co^{3+} ou Fe^{3+}) à 0,5 mmol.L^{-1} et 400 µL de HNO_3 concentré à 68%.

Le monolithe bleu de Co^{2+}(Td) est imprégné en utilisant la méthode des « doubles solvants ». Le processus de synthèse du nanocomposite ABP/SiO_2 se déroule donc en deux étapes. Pour la

première, le monolithe est directement plongé après sa sortie du four dans 3 mL d'hexane (solvant hydrophobe) afin d'éviter le remplissage intempestif des pores par condensation de l'humidité atmosphérique ainsi que la formation de particules d'ABP à l'extérieur du monolithe. Dans un deuxième temps, le monolithe est imprégné par la solution aqueuse d'hexacyanométallate(III) acide avec un volume correspondant à 80% du volume poreux du monolithe. Dans des travaux précédents, l'équipe avait montré qu'avec cette méthode de synthèse, tous les ions Co^{2+} initialement ajoutés au sol sont transformés en ABP et que les particules d'ABP sont entièrement confinées à l'intérieur de la porosité de la matrice de silice mésoporeuse. La solution d'imprégnation a été acidifié afin de retransformer les espèces de Co^{2+} (Td) hydroxylé, qui ne sont pas réactives vis-à-vis des espèces hexacyanométallate, en espèces $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (Oh), qui sont réactives et vont servir de précurseurs à la formation des ABPs. Un changement de couleur est instantanément observé, le monolithe bleu devient rose. Après 5 minutes d'imprégnation, le monolithe est retiré de l'hexane puis rincé trois fois à l'eau distillée, pour éliminer les ions qui n'ont pas réagi, et séché à l'air.

c) Synthèse des nanocomposites sels métalliques/SiO_2

Un monolithe mésoporeux de silice est synthétisé suivant la procédé présenté précédemment mais sans ions Co^{2+} dans le sol afin d'obtenir un monolithe 2D-hexagonale « vierge ». Une solution d'imprégnation composée de 5 mL d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt(II) à 0,42 $mol.L^{-1}$ (0,616 g de $Co(NO_3)_2$ dans 5 mL d'H_2O) est préparée de façon à obtenir, après imprégnation du monolithe vierge par un volume correspondant à 80% du volume poreux par la méthode des doubles solvant, un monolithe de silice contenant 4,2% en masse de cobalt comme pour **Mono CoCo**. Le monolithe vierge est donc immergé dans un fond d'hexane et imprégné par la solution de nitrate de cobalt(II). Il est rincé rapidement à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès en surface et séché 2 min sous air chaud (à l'aide d'un sèche-cheveux) avant d'être laissé une nuit sous hotte à température ambiant. Nous obtenons ainsi un monolithe rose que nous appellerons par la suite **Mono Co/NO_3**.

Le même protocole est appliqué en utilisant une solution d'imprégnation contenant 50 % de nitrate de cobalt (II) et 50% de nitrate de fer (III). Nous obtenons ainsi un monolithe rose-orange que nous appellerons par la suite **Mono CoFe/NO_3**.

III. Synthèse de film nanoperforé

Le sol est préparé mélangeant 37,5 mg de copolymère (**CaB1** ou **CaB2**) dans 9,85 g d'éthanol puis 0,5 g d'eau. Le mélange est placé dans une étuve à 70°C pendant environ 2 h afin de dissoudre complètement le copolymère. A cette solution est alors ajouté 0,27 g d'une solution contenant 1 mole de chlorure de titane pour 5 moles d'éthanol (Ti5E).

Les films minces hybrides sont réalisés par dip-coating sur des substrats de silicium recouverts d'une couche d'or avec une chambre de dépôt à 80°C, un taux d'humidité inférieur à 2% et une vitesse de dépôt de 2 $mm.s^{-1}$.

La décomposition des micelles de copolymère permettant la libération de la nanoporosité ainsi que la cristallisation du TiO_2 s'effectuent en plaçant les films hybrides organique-inorganique sous une lampe Infra-Rouge à 450°C durant 5 min.

Annexe 2
Techniques de caractérisation

I. Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les variations de masses qui se produisent au cours du traitement thermique. Cette analyse est souvent couplée à une analyse thermodifférentielle (ATD) permettant de suivre l'évolution de la chaleur libérée (décomposition exothermique) ou absorbée (décomposition endothermique) par le composé au cours du traitement thermique. Ces analyses sont réalisées sous atmosphère contrôlée (air, Ar ou Ar/5% H_2).

Les courbes ATD/ATG présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sous air pour l'atmosphère oxydante et sous Ar/5% H_2 pour l'atmosphère réductrice avec un débit de 100 $mL.min^{-1}$ et une rampe de montée en température de 5°$C.min^{-1}$. Le montage est présenté sur la Figure 148.

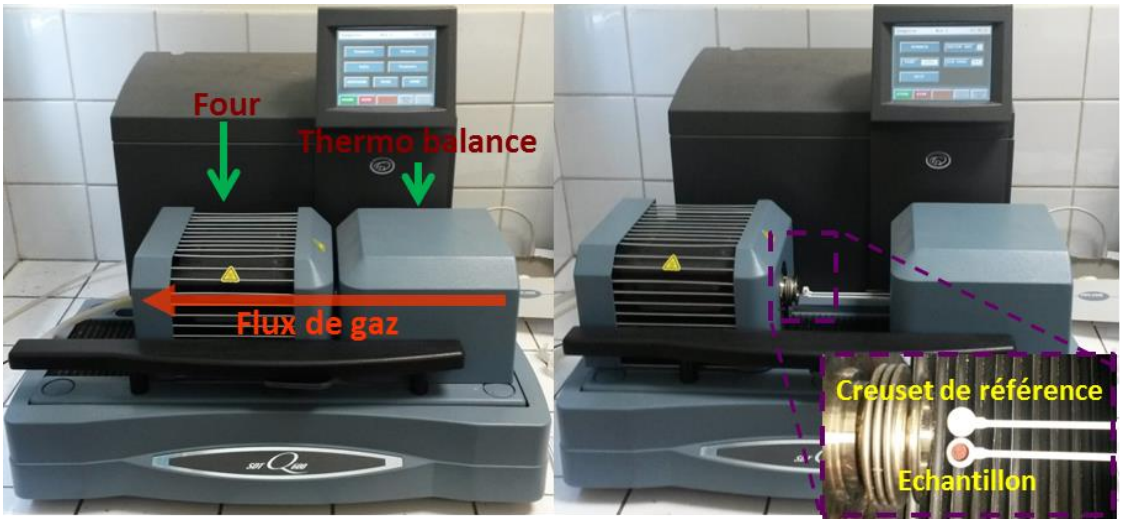


Figure 148 : *Photographie de l'appareil ATD/ATG.*

II. Diffractions des rayons X

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée sur des poudres obtenues par broyage de nos échantillons.

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre X'Pert Phillips (Figure 149) fonctionnant avec pour source de rayons X une anticathode en cuivre (raie $K\alpha_1$ (Cu) = 1,5404 Å). Nous avons déposé les poudres soit sur un support en aluminium, soit sur une plaque en polycarbonate. La plaque en polycarbonate est nécessaire pour mesurer les nanocomposites Oxyde/SiO_2 et Alliage/SiO_2, sinon les pics que non souhaitons observons sont masqués par les pics du support, ainsi que pour tous échantillons réduit dont les pics de diffraction sont proche de ceux de l'aluminium.

Les raies de diffraction des ABPs **CoFe** et **CoCo** ont pu être indexées selon un système cubique avec un mode de réseau à faces centrées caractéristiques des ABPs, celles des oxydes pour un système cubique de type spinelle, le métal Co avec un réseau cubique à faces centrées et l'alliage CoFe est un réseau cubique de type CsCl. Le paramètre de maille a été déterminé grâce à la relation de Bragg et à celle qui lie les indices de Miller (h, k et l) au paramètre de maille d'un système cubique (équation 1):

$$\underline{\text{Loi de Bragg :}}\ \lambda = 2d * \sin(\theta) \text{ et } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin(\theta)} \qquad \textbf{(Équation 1)}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents, d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant 2 plans cristallographiques de même famille (h,k,l) et θ est l'angle entre la direction des rayons X incidents et le plan cristallographique considéré.

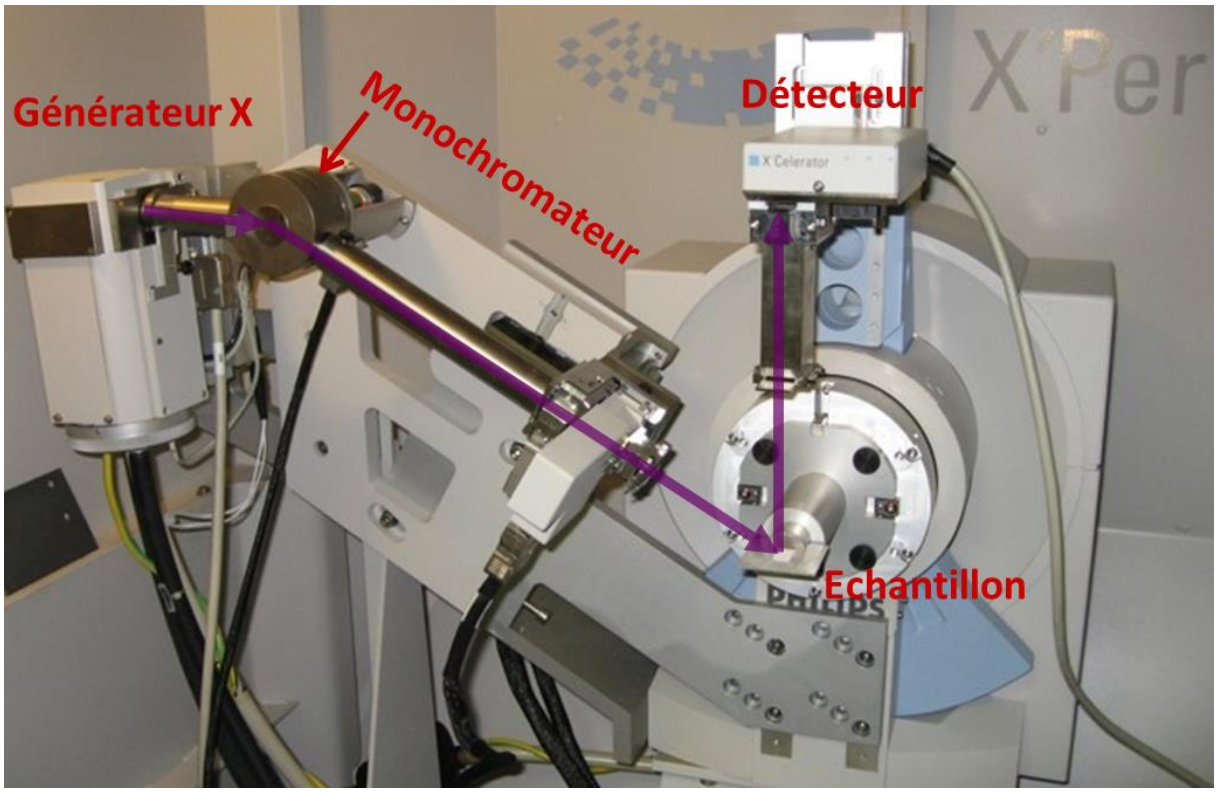


Figure 149 : *Photographie du diffractomètre X'Pert Phillips*.

2. Diffraction des rayons X en température

La diffraction des rayons X en température a été réalisée sur des poudres d'ABPs **CoFe** et **CoCo** à l'aide du même diffractomètre que celui présenté ci-dessus mais équipé d'une chambre à haute température Anton Paar HTK 1200 (Figure 150). L'échantillon est placé sur un support tournant en alumine et fixé dans la chambre HTK par le bas. L'échantillon est en rotation durant toute la mesure afin d'avoir une mesure la plus homogène possible. La Chambre HTK peut être mise

sous vide (10^{-4} mbar), sous atmosphère oxydante (air) ou sous atmosphère inerte (Ar), et la gamme de température s'étend de 20 à 1200°C.

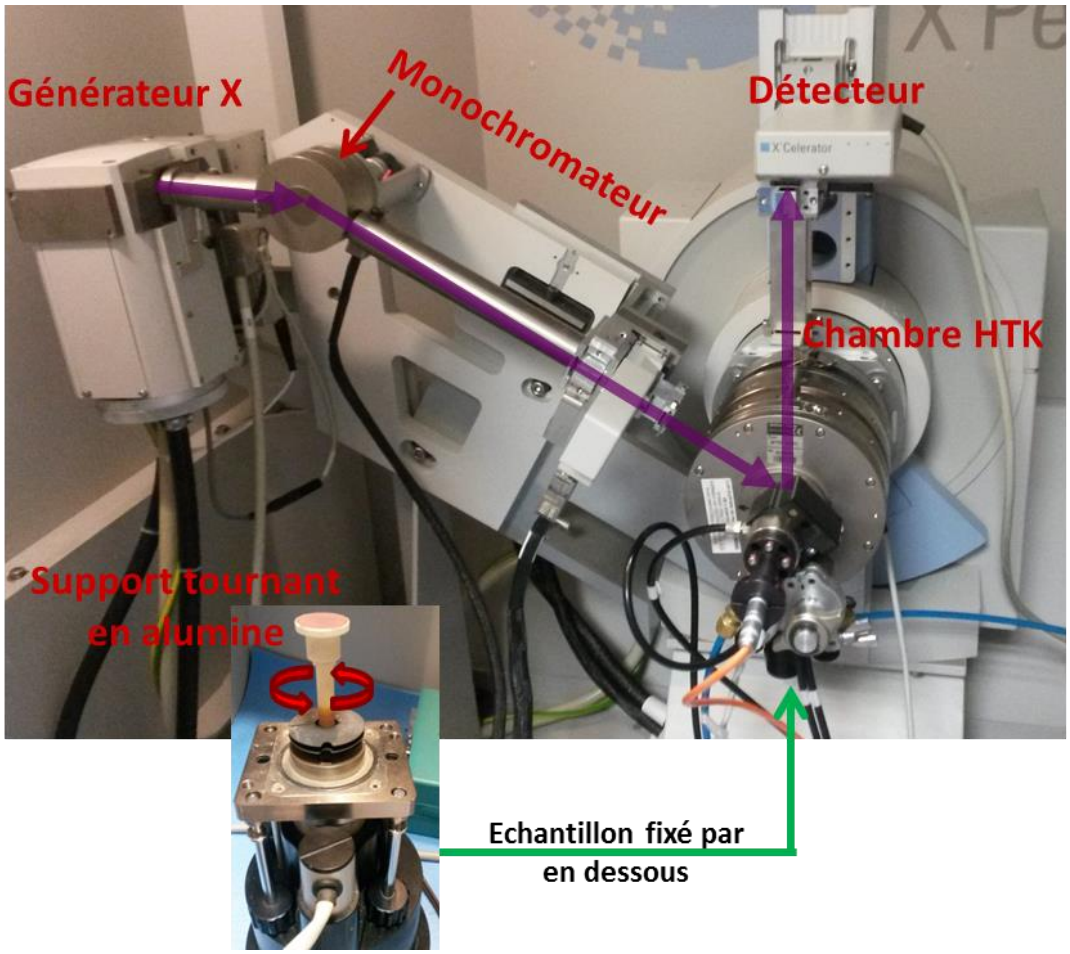


Figure 150 : *Photographie du diffractomètre X'Pert Phillips équipé de la chambre HTK*.

3. Diffractions des rayons x aux petits angles (SAXS)

La diffraction des rayons X aux petits angles a été réalisée en la collaboration avec le Pr. Dominique Durand (IBBMC, Université d'Orsay).

Les monolithes broyés sont placés dans des capillaires en verre scellés de 2 mm de diamètre. Les diffractogrammes sont enregistrés en fonction du vecteur d'onde q égal à $2\pi/d$, où d est la distance interréticulaire.

Les mesures de diffraction aux petits angles ont été réalisées sur un instrument de laboratoire Nanostar Bruker-AXS fonctionnant avec une anticathode tournante en cuivre (raie $K\alpha_1$ (Cu) = 1,5404 Å) comme source de rayons X. Le faisceau carré de côté de 100 µm passe par une optique de type miroir multicouches à double réflexion Montel200. Ce miroir est suivi de trois collimateurs de 0,75, 0,4 et 1 mm de diamètre respectivement pour une distance échantillon-détecteur de 67 cm. Les échantillons sont réduits en poudre et placés dans des capillaires scellés de 1,54 mm de diamètre, eux-même insérés dans le porte échantillon qui se trouve dans l'enceinte sous

vide primaire. Le signal est enregistré grâce à un détecteur bidimensionnel Vantec 2000. Pour chaque échantillon, on obtient ainsi l'intensité diffusée I(q) en fonction du vecteur d'onde q sur une gamme de q, comprise entre 0,012 $Å^{-1}$ et 0,5 $Å^{-1}$.

L'indexation des pics est réalisée en effectuant le rapport des positions de chaque pic par rapport à la position du premier pic. Le vecteur de diffusion est lié à la distance interréticulaire par l'équation :

$$\mathbf{q_{hkl}} = \frac{\boldsymbol{2\pi}}{\boldsymbol{d_{hkl}}}$$

En appliquant la loi de Bragg, cette équation devient :

$$\mathbf{q_{hkl}} = \frac{\mathbf{4\pi * \sin\theta}}{\boldsymbol{\lambda}}$$

Pour chaque type de structuration, une relation relie le paramètre de maille (a) et le vecteur de diffusion q. Pour l'organisation Hexagonal p6*mm*, qui va nous intéresser dans cette étude, la relation donnant accès au paramètre de maille est :

$$\boldsymbol{a} = \frac{\boldsymbol{4\pi\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}}{\boldsymbol{q_{hl}\sqrt{3}}}$$

Le tableau ci-dessous résume les données de l'organisation Hexagonal p6*mm* :

Pic hkl	$h^2+k^2+l^2$	$\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$	q_{hkl}/q_{100}
100	1	1.00	1.00
110	2	1.41	1.73
200	4	2.00	2.00
210	5	2.24	2.65
300	9	3.00	3.00
310	10	3.16	3.61

La Figure 151 présente une photographie du montage permettant d'effectuer les mesures de diffraction aux petits angles.

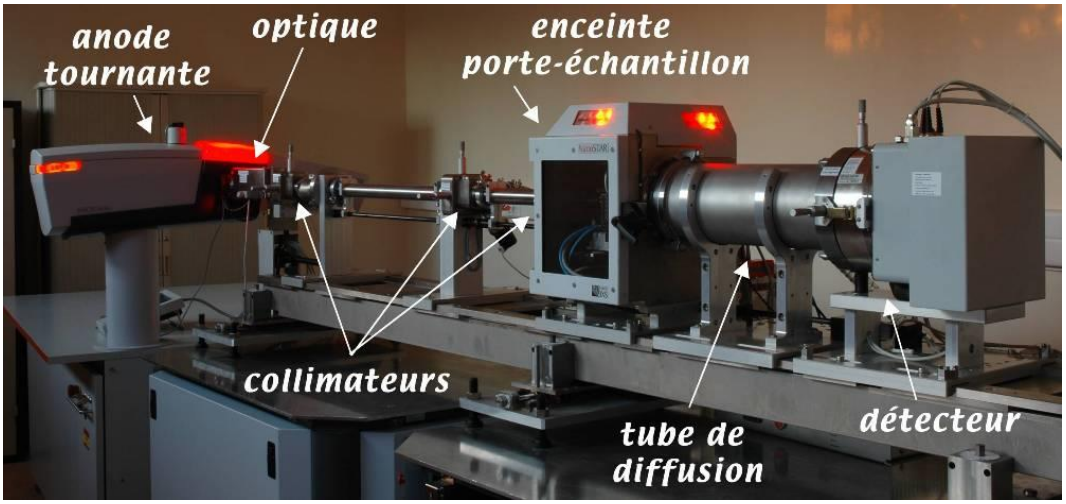


Figure 151 : *Photographie du montage de diffractions des rayons X aux petits angles.*

III. Spectrométrie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge (IR) a été utilisée afin de nous renseigner sur la nature des liaisons chimiques autour des cations métalliques de nos composés. Elle nous a donc été particulièrement importante pour la caractérisation des enchaînements -M'-CN-M-NC-M'- des ABPs mais également dans le cas des oxydes.

Deux spectromètres, dont les photographies sont présentées sur la Figure 5, ont été utilisés au cours de cette thèse. Le premier est un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 pour lequel les spectres sont mesurés en transmission (Figure 152a). Le second est un spectromètre IR Brüker VERTEX 70 pour lequel les spectres sont mesurés en mode réflexion (Figure 152b).

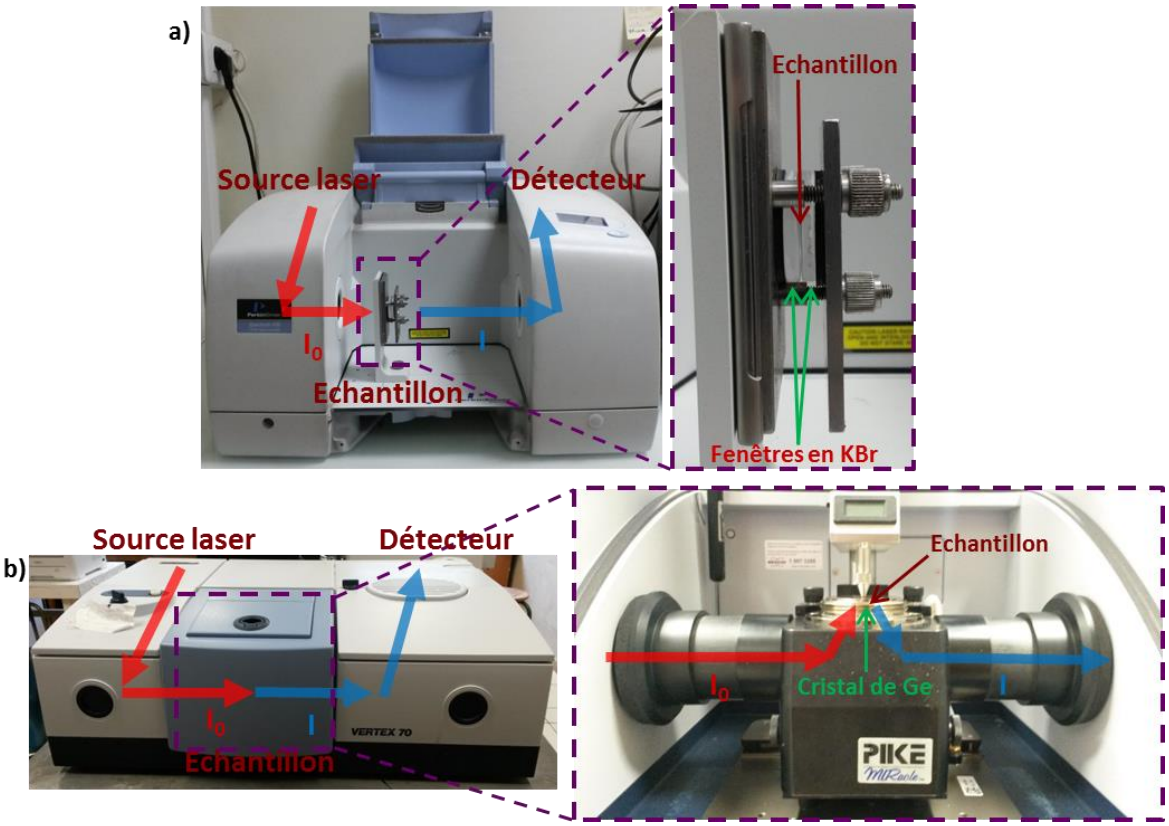


Figure 152 : *Photographie des spectromètres a) Perkin Elmer Spectrum 100 en transmission et b) Brüker VERTEX 70 en mode réflexion.*

Les spectres IR ont été enregistrés à température ambiante dans les gammes 4000 - 400 cm^{-1} pour la transmission et 4000 – 600 cm^{-1} pour la réflexion avec, dans les deux cas, une résolution de 4 cm^{-1}.

Pour obtenir les spectres IR des ABPs en poudre, les composés ont été broyés et mélangés à du nujol pour former une pâte qui est étalée entre deux fenêtres de KBr, pour permettre une mesure en transmission.

Pour les oxydes obtenus après la calcination des ABPs, les composés ont été broyés et directement déposés sur le cristal de germanium et analysés en réflexion.

IV. Microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées par le Dr. Patricia Beaunier à l'UPMC sur à un microscope JEOL JEM 100CXII (tension de 100 kV).

Les nanocomposites sont préalablement broyés et mis en résine pour obtenir un bloc compact. Ces blocs sont alors microtomés avec une lame en diamant pour obtenir des tranches de 70 nm d'épaisseur qui sont ensuite analysées par MET.

Les images de microscopie à haute résolution ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM 2010 équipé avec un filament LaB_6 et opérant à 200 kV. Les images ont été collectées sur une caméra CCD (Gatan Orius Sc 1000) avec 4008x2672 pixels.

V. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour étudier l'environnement des ions cobalt dans les nanocomposites obtenus à partir des monolithes de silice mésoporeux.

Les spectres ont été réalisés sur le spectromètre Varian Cary 5000 du laboratoire, équipé d'une sphère d'intégration DRA 2500. Ils ont été enregistrés sur la gamme 300 - 800 nm avec une résolution de 0,5 nm et un pas de 300 $nm.min^{-1}$.

VI. Microscopie à force atomique

1. Microscope à force atomique

Les images de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées au laboratoire sur un appareil Innova AFM (Bruker) (Figure 153) avec le logiciel NanoDrive v8.02. Les images ont été prises en mode « tapping » avec une pointe en silicium fabriquée par Nanosensors (PPP NCSTR) et une fréquence de résonance comprise entre 76 et 263 kHz. Les images ont été par la suite traitées avec le logiciel WsXM. Un microscope AFM permet d'établir une cartographie de la topologie de l'échantillon en sondant la surface à l'aide d'un levier flexible muni d'une pointe. Le levier est fixé à un piézo-électrique qui va permettre d'ajuster précisément la hauteur de la pointe. On impose au levier une fréquence de vibration (dite de consigne) proche de sa fréquence de résonance et on effectue un balayage ligne par ligne de la surface. Les interactions d'attraction et de répulsion entre la pointe et la surface vont modifier la fréquence de vibration de la pointe. Cette modification va être observée à l'aide d'un laser se réfléchissant sur la pointe et détecté par quatre photodiodes. Le piézo-électrique va alors ajuster la hauteur de la pointe en fonction de l'interaction détectée afin de retrouver la fréquence de consigne. Ces variations de hauteur sont enregistrées pour former l'image AFM de la topographie.

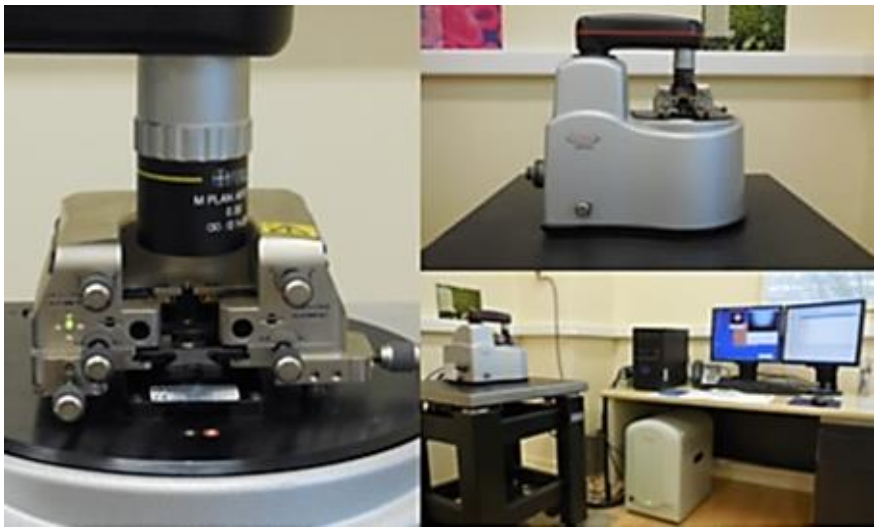


Figure 153 : *Photographie du microscope AFM.*

2. Microscope à force magnétique

Les mesures de microscopie à force magnétique (MFM) ont été réalisées sur l'appareil NanoIR grâce à une collaboration avec le Pr. Alexandre Dazzi du LCP d'Orsay.

Le MFM est une technique dérivée de l'AFM [108]. Une pointe recouverte d'une couche ferromagnétique de NiCr permet de détecter les interactions pointe/surface d'origine magnétique. Les forces magnétiques sont prédominantes aux distances importantes (10 nm ≤ d ≤ 100 nm), permettant ainsi leur détection sans autre contribution provenant de la surface telles que les forces de Van der Waals. L'enregistrement s'effectue en deux passages successifs sur chaque ligne de mesure. Le premier passage se fait en mode tapping et permet la détermination de la topographie de la surface. Le deuxième passage se fait à une hauteur constante de 30 nm au-dessus à celle du premier passage et permet de déterminer la cartographie des forces magnétiques.

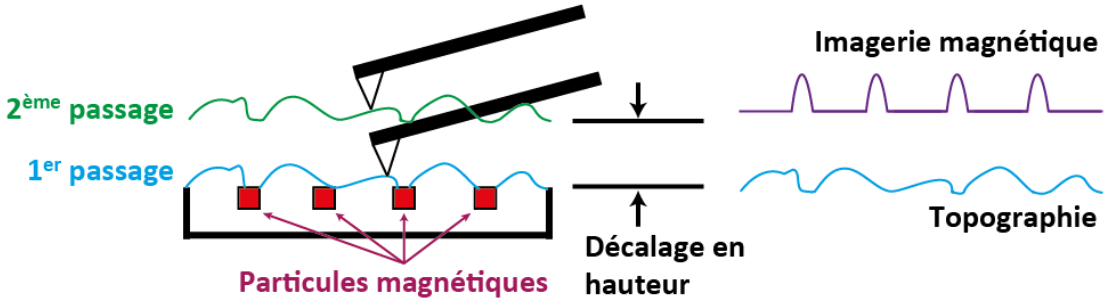


Figure 154 : *Prinicpe de l'enregistrement d'une image MFM.*

VII. Magnétomètre à Squid

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de modèle Quantum Design MPMS XL. Cet appareil permet de mesurer l'aimantation du composé magnétique pour des températures allant de 2 à 400 K avec des champs magnétiques de ± 50000 Oe (± 5 T).

Pour étudier les propriétés magnétiques des nanocomposites obtenus à partir des films nanoperforés, les échantillons ont été coupés à l'aide d'une pointe en diamant de façon à être du diamètre de la paille utilisée pour introduire l'échantillon dans le SQUID. L'échantillon est placé de perpendiculairement au champ magnétique. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été effectuées à 300 K en faisant varier le champ magnétique de 0 Oe à 50000 Oe pour la première aimantation puis de 50000 Oe à -50000 Oe et enfin de -50000 Oe à 50000 Oe.

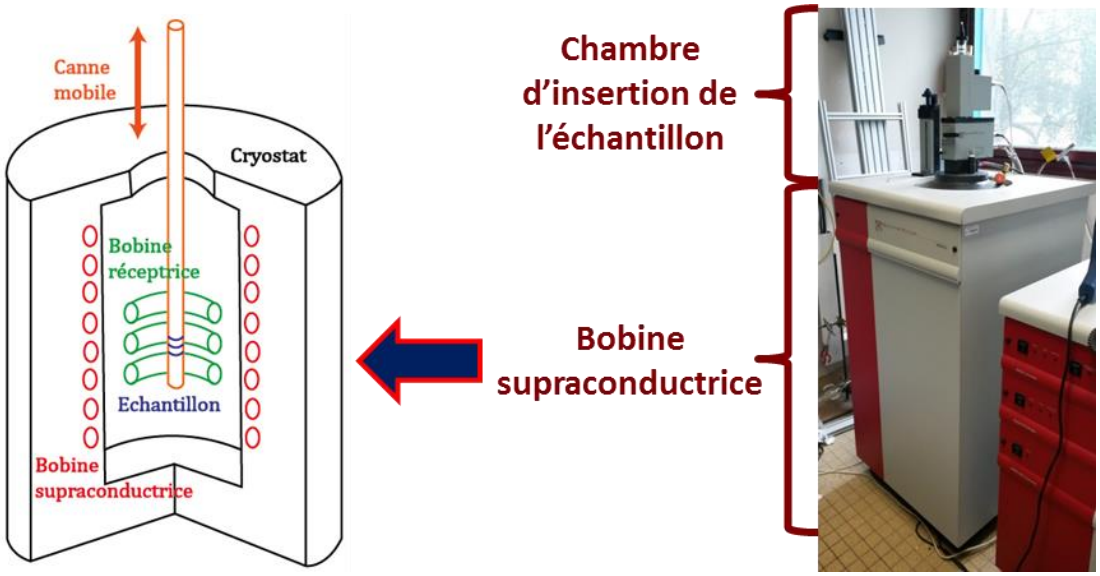


Figure 155 : *Photographie du Magnétomètre SQUID modèle Quantum Design MPMS XL.*

[1] Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, 50 (**1987**) 1455.

Annexes 3
Caractérisations complémentaires

I. Analyses élémentaires des ABPs CoCo et CoFe

Les analyses élémentaires de **CoCo** et **CoFe** ont été faites au Service Central d'Analyse de Vernaison. Les analyses nous permettent de déterminer la formule chimique de nos composés (Table 1). Ces formules doivent être en bon accord avec la formule générale des ABPs $C_nA^{II}_4[B^{III}(CN)_6]_{(8+n)/3}$.

Table 1 : *Analyses élémentaires des ABP **CoCo** et **CoFe** en poudre.*

CoCo	Co	C	N	H	K
% Déterminées	32,85	17,16	19,35	3,13	0,32
% Attendues	33,51	16,5	19,25	3,39	0,33
Formule	$K_{0,1}Co_4[Co(CN)_6]_{2,7} \cdot 11,9\ H_2O$				

CoFe	Fe	Co	C	N	H	K
% Déterminées	12,27	19,38	16,89	19,56	3,10	0,33
% Attendues	13,10	20,48	16,89	19,70	3,28	0,34
Formule	$K_{0,1}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7} \cdot 18,7\ H_2O$					

Les valeurs de la ligne « % Déterminées» sont les valeurs en pourcentage massique données par le centre d'analyse. Les valeurs de la ligne « % Attendues » sont les valeurs en pourcentage massique que nous avons recalculées pour la formule de l'ABP que nous proposons. A partir des valeurs en pourcentage massique obtenues par l'analyse élémentaire, nous passons à des valeurs en pourcentage molaire. Le coefficient stœchiométrique du cobalt pour le **CoCo** est fixé à 6,7 et pour le **CoFe** est fixé à 4. Ensuite, la formule est proposée en ajustant la quantité d'entités $[B(CN)_6]^{q-}$, de molécules d'eau et éventuellement de cations K^+ pour obtenir les pourcentages calculés les plus proches des pourcentages expérimentaux et une formule neutre. Les formules obtenues sont en adéquation avec celles des ABPs.

II. Analyses Thermogravimétriques sous Ar des ABPs CoCo et CoFe

La Figure 156 présente les courbes ATD/ATG de **CoCo** et **CoFe** sous Ar avec un montée en température de 5°C.min^{-1}.

Trois pertes de masse sont observables :

La première va jusqu'au point **A** et est égal à 29% de la masse initiale pour **CoCo** et 30% de la masse initiale pour **CoFe**. Elle est accompagnée d'un pic endothermique. Cette perte de masse est attribuée à l'élimination de l'eau.

La seconde s'étend du point **B** (340°C pour **CoCo** et 266°C pour **CoFe**) au point **C** (428°C pour **CoCo** et 403°C pour **CoFe**) et vaut 22% de la masse initiale pour **CoCo** et 23% de la masse initiale pour **CoFe**. Cette perte de masse, accompagnée de pics exothermiques, est attribuée à la décomposition des ponts cyanures constituant l'ABP. Toutefois, la masse résiduelle est plus importante que celle attendue pour une élimination totale des espèces C et N. Le composé formé doit être composé majoritairement de particules de cobalt ou de cobalt-fer mais il doit également contenir une grande quantité d'atomes de carbone, provenant des ponts cyanures, sous forme de particules de carbone amorphe [7-9]. Il se peut également qu'il reste un peu d'azote combiné éventuellement avec du C ou peut-être la présence d'une phase de structure cfc de l'oxyde CoO comme nous l'avons observé sur la mesure DRX en température de CoCo sous Ar à **300**°C (Figure 53 du Chapitre II, paragraphe III.2.b).

La dernière localisé au point **D** (entre 847-868°C pour **CoCo** et 853-882°C pour **CoFe**) vaut 3% de la masse initiale pour **CoCo** et 1% de la masse initiale pour **CoFe**. Cette perte de masse est accompagnée d'un pic endothermique et elle est difficilement attribuable.

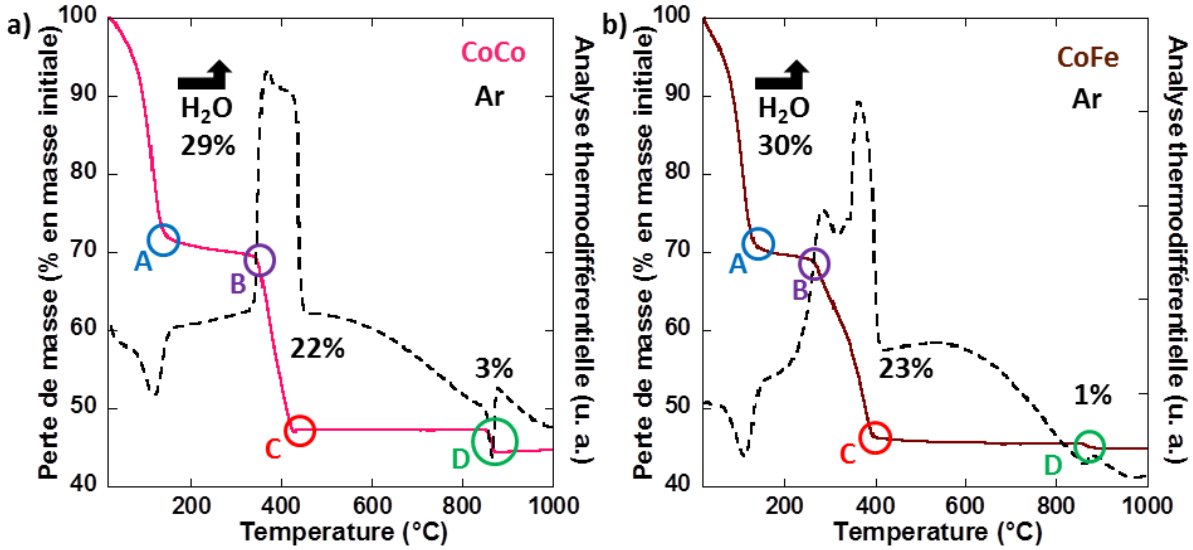


Figure 156 : *Courbes d'analyse thermique sous Ar de a) **CoCo** et b) **CoFe**. Les courbes de perte de masse sont représentées en trait plein et les analyses thermodifférentielles en pointillé.*

Annexes 4
Tableaux des données SAXS

Dans cette annexe, sont rassemblés les tableaux rassemblant les valeurs extraites des diffractogrammes obtenus par SAXS pour les figures présentés dans le Chapitre III.

Figure 1 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de **Mono Vierge** et **Mono Co^{2+}**.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}	
				calculé	théorique
100	0,075	83,78	96,71	1,00	1,00
110	0,130	48,33		1,73	1,73
200	0,150	41,89		2,00	2,00
100	0,076	82,67	96,29	1,00	1,00
110	0,130	48,33		1,71	1,73
200	0,150	41,89		1,97	2,00

Figure 11 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de Mono Vierge traité thermiquement sous air à **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C pendant 2 h.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}	
				calculé	théorique
100	0,076	82,67	96,07	1,00	1,00
110	0,130	48,33		1,71	1,73
200	0,151	41,61		1,99	2,00
100	0,080	78,54	90,81	1,00	1,00
110	0,134	46,89		1,68	1,73
200	0,157	40,02		1,96	2,00
100	0,083	75,70	87,57	1,00	1,00
110	0,142	44,25		1,71	1,73
200	0,166	37,85		2,00	2,00

Figure 13 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des échantillons **Mono CoCo-Ox600**, **Mono CoCo-Ox700**, **Mono CoCo-Ox800**, **Mono CoCo-Ox900** et **Mono CoCo-Ox1000**.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}	
				calculé	théorique
100	0,082	76,62	89,27	1,00	1,00
110	0,140	44,88		1,71	1,73
200	0,162	39,03		1,96	2,00
100	0,082	76,62	88,48	1,00	1,00
110	0,142	44,25		1,73	1,73
200	0,164	38,31		2,00	2,00

Figure 22 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono Co/NO_3-Ox700**.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}
100	0,078	80,86	93,16	1,00
110	0,135	46,54		1,74
200	0,156	40,28		2,01

Figure 26 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono CoFe-Ox700**.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}
100	0,084	74,80	87,96	1,00
110	0,142	44,25		1,74
200	0,163	38,31		1,99

Figure 29 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono CoFe/NO_3-Ox700**.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}
100	0,076	82,67	96,26	1,00
110	0,131	47,96		1,72
200	0,149	42,17		1,96

Figure 34 : *Diffractogrammes des rayons X à petits angles de **Mono Vierge** traité thermiquement sous Ar/5% H_2 à **600**°C, **700**°C, **800**°C, **900**°C et **1000**°C pendant 2 h.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}	
				calculé	théorique
100	0,076	82,67	96,07	1,00	**1,00**
110	0,130	48,33		1,71	**1,73**
200	0,151	41,61		1,99	**2,00**
100	0,077	81,60	94,52	1,00	**1,00**
110	0,133	47,24		1,73	**1,73**
200	0,153	41,07		1,99	**2,00**
100	0,078	80,55	93,04	1,00	**1,00**
110	0,135	46,54		1,73	**1,73**
200	0,156	40,28		2,00	**2,00**

Figure 36 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de **Mono CoCo** traité thermiquement sous Ar/H_2 à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C pendant 2 h.*

Pic hkl	q ($Å^{-1}$)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}	
				calculé	théorique
100	0,080	78,54	90,81	1,00	**1,00**
110	0,138	45,53		1,73	**1,73**
200	0,160	39,27		2,00	**2,00**
100	0,081	77,57	89,63	1,00	**1,00**
110	0,140	44,88		1,73	**1,73**
200	0,162	38,79		2,00	**2,00**

Figure 40 : *Diffractogrammes des rayons X aux petits angles de **Mono CoCo-Ox500f** traité thermiquement sous Ar/5% H_2 à **600**, **700**, **800**, **900** et **1000**°C pendant 2 h.*

Pic hkl	q (Å^{-1})	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}	
				calculé	théorique
100	0,082	76,62	89,27	1,00	**1,00**
110	0,140	44,88		1,71	**1,73**
200	0,161	39,03		2,00	**2,00**
100	0,084	74,80	86,47	1,00	**1,00**
110	0,145	43,33		1,73	**1,73**
200	0,168	37,40		2,00	**2,00**

Figure 44 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono CoFe-Ox500f-Red700**.*

Pic hkl	q (Å^{-1})	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}
100	0,081	77,57	96,26	1,00
110	0,140	44,88		1,73
200	0,162	38,79		1,93

Figure 47 : *Diffractogramme des rayons X aux petits angles de **Mono CoFe-Ox500f-Red600**.*

Pic hkl	q (Å^{-1})	d_{hkl} (Å)	a (Å)	q_{hkl}/q_{100}
100	0,080	78,54	91,23	1,00
110	0,137	45,86		1,71
200	0,159	39,52		1,99

Annexes 5
Données de DRX

I. Oxydes

1. Co_3O_4

Name and formula

Reference code:	80-1545
ICSD name:	Cobalt Oxide
Empirical formula:	Co_3O_4
Chemical formula:	$CoCo_2O_4$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8.1691
b (Å):	8.1691
c (Å):	8.1691
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density:	5.87
Volume of cell:	545.16
Z:	8.00
RIR:	4.55

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetalic Corrosion Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	069378
Test from ICSD:	At least one TF missing.

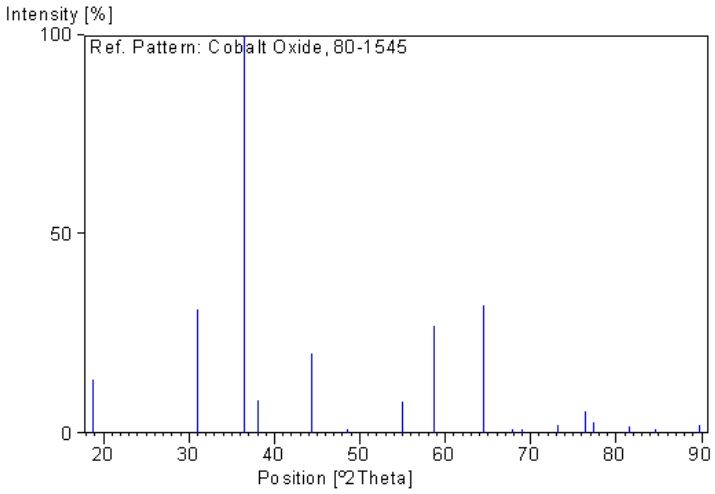
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Liu, X., Prewitt, C.T., *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 168, (1990)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	1	1	1	4.71643	13.6
2	2	2	0	2.88821	30.9
3	3	1	1	2.46308	100.0
4	2	2	2	2.35822	8.2
5	4	0	0	2.04228	19.9
6	3	3	1	1.87412	0.3
7	4	2	2	1.66751	7.7
8	5	1	1	1.57214	26.7
9	4	4	0	1.44411	32.1
10	5	3	1	1.38083	0.9
11	4	4	2	1.36152	0.1
12	6	2	0	1.29165	2.2
13	5	3	3	1.24578	5.7
14	6	2	2	1.23154	2.6
15	4	4	4	1.17911	1.8
16	5	5	1	1.14390	0.5
17	6	4	2	1.09164	2.2

Stick Pattern



2. CoO

Name and formula

Reference code: 02-1217

PDF index name: Cobalt Oxide

Empirical formula: CoO
Chemical formula: CoO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4.2200
b (Å):	4.2200
c (Å):	4.2200
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Measured density:	6.45
Volume of cell:	75.15
Z:	4.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetalic
Quality:	Doubtful (O)

Comments

Deleted by:	see Post comments February 1955.
Color:	Greenish brown
Melting point:	1800

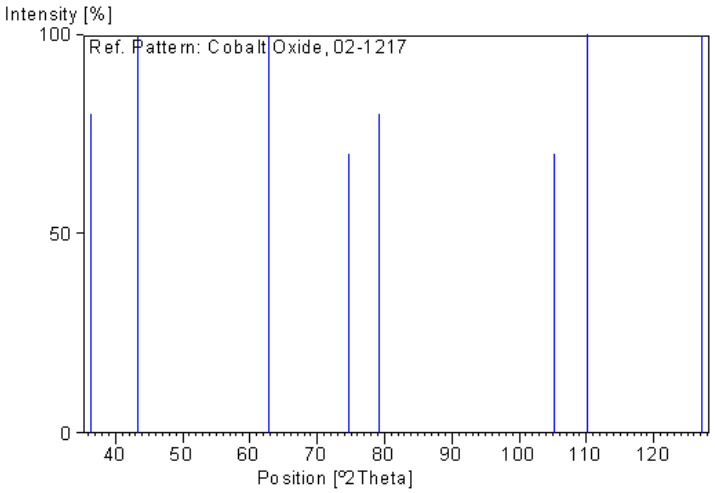
References

Primary reference:	Natta, Strada., *Gazz. Chim. Ital.*, **58**, 422, (1928)
Unit cell:	Wyckoff., *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1				2.47000	80.0
2	2	0	0	2.09000	100.0
3				1.48000	100.0
4	3	1	1	1.27000	70.0
5				1.21000	80.0
6	3	3	1	0.97000	70.0
7				0.94000	100.0
8	4	2	2	0.86000	100.0

Stick Pattern



3. $CoFe_2O_4$

Name and formula

Reference code: 22-1086

PDF index name: Cobalt Iron Oxide

Empirical formula: $CoFe_2O_4$
Chemical formula: $CoFe_2O_4$
Second chemical formula: $CoO \cdot Fe_2O_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd3m
Space group number: 227

a (Å): 8.3919
b (Å): 8.3919
c (Å): 8.3919
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density:	5.30
Volume of cell:	590.99
Z:	8.00
RIR:	2.70

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Corrosion Common Phase NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Black
Sample preparation:	Sample made by heating co-precipitated hydroxides at 950 C for 40 hours.
Additional pattern:	To replace 1-1121.
Temperature:	Pattern at 25 C.

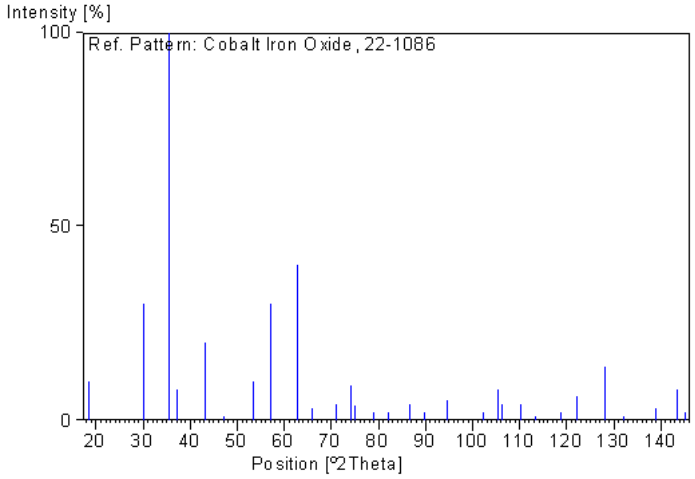
References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25*, **9**, 22, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	1	1	1	4.84700	10.0
2	2	2	0	2.96800	30.0
3	3	1	1	2.53100	100.0
4	2	2	2	2.42400	8.0
5	4	0	0	2.09900	20.0
6	3	3	1	1.92600	1.0
7	4	2	2	1.71300	10.0
8	5	1	1	1.61500	30.0
9	4	4	0	1.48300	40.0
10	5	3	1	1.41900	3.0
11	6	2	0	1.32730	4.0
12	5	3	3	1.27980	9.0
13	6	2	2	1.26520	4.0
14	4	4	4	1.21140	2.0
15	5	5	1	1.17490	2.0
16	6	4	2	1.12140	4.0
17	7	3	1	1.09250	2.0
18	8	0	0	1.04900	5.0
19	6	6	0	0.98910	2.0
20	7	5	1	0.96900	8.0
21	6	6	2	0.96270	4.0
22	8	4	0	0.93820	4.0
23	9	1	1	0.92130	1.0
24	6	6	4	0.89460	2.0
25	9	3	1	0.87970	6.0
26	8	4	4	0.85640	14.0
27	9	3	3	0.84340	1.0
28	10	2	0	0.82290	3.0
29	9	5	1	0.81120	8.0
30	10	2	2	0.80750	2.0

Stick Pattern



II. Alliages et Métaux

1. Co métallique

a) Cubique face centrée

Name and formula

Reference code:	15-0806
PDF index name:	Cobalt
Empirical formula:	Co
Chemical formula:	Co

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm3m
Space group number:	225
a (Å):	3.5447
b (Å):	3.5447
c (Å):	3.5447
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density:	8.79
Volume of cell:	44.54
Z:	4.00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetalic Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Dark gray
Sample preparation:	Sample prepared by heating cobalt oxalate in H_2 for 10 minutes at 300 C.
Analysis:	Spectroscopic analysis: 0.1 to 1.0% each of Ni and Sb; and 0.01 to 0.1% each of Al and Fe.
Temperature:	Pattern taken at 25 C.

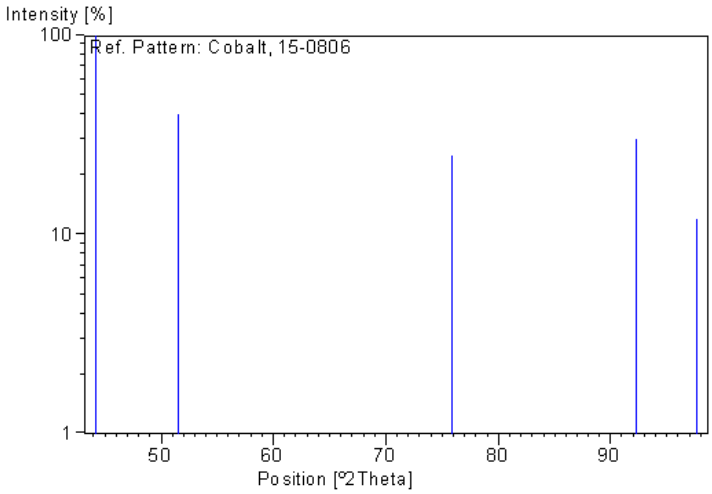
References

Primary reference:	*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25*, **4**, 10, (1966)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	1	1	1	2.04670	100.0
2	2	0	0	1.77230	40.0
3	2	2	0	1.25320	25.0
4	3	1	1	1.06880	30.0
5	2	2	2	1.02330	12.0

Stick Pattern



b) Hexagonale

Name and formula

Reference code: 01-1278

PDF index name: Cobalt

Empirical formula: Co
Chemical formula: Co

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194

a (Å): 2.5140
b (Å): 2.5140
c (Å): 4.1050
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Measured density: 8.90
Volume of cell: 22.47
Z: 2.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: see Weissmann comments November 1956.
Color: Gray with reddish tinge
Melting point: 1490

References

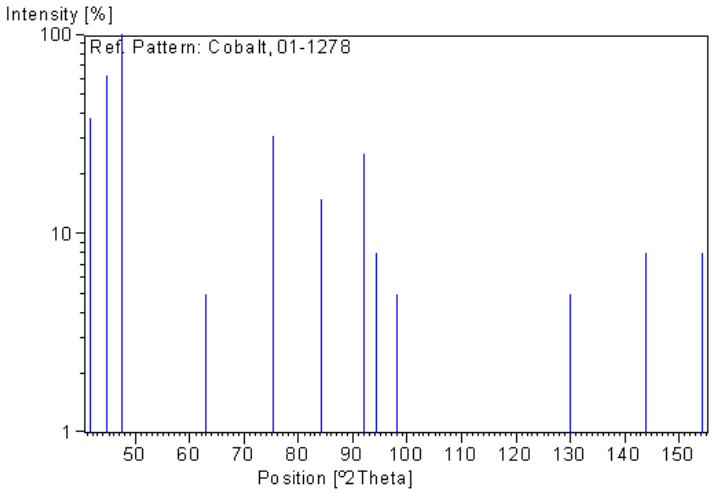
Primary reference: Dow Chemical Co., Midland, MI, USA., *Private Communication*
Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107*
Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	1	0	0	2.17000	38.0
2	0	0	2	2.03000	63.0
3	1	0	1	1.92000	100.0
4	1	0	2	1.48000	5.0
5	1	1	0	1.26000	31.0
6	1	0	3	1.15000	15.0
7	1	1	2	1.07000	25.0
8	2	0	1	1.05000	8.0
9	0	0	4	1.02000	5.0
10	2	0	3	0.85000	5.0

11	2	1	1	0.81000	8.0
12	1	1	4	0.79000	8.0

Stick Pattern



2. CoFe métallique

Name and formula

Reference code:	49-1568
PDF index name:	Cobalt Iron
Empirical formula:	CoFe
Chemical formula:	CoFe

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Pm-3m
Space group number:	221
a (Å):	2.8550
b (Å):	2.8550
c (Å):	2.8550
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell:	23.27
Z:	1.00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetalic
Quality:	Star (S)

Comments

General comments:	Cell parameter generated by least squares refinement. Fully disordered structure. See PDF 49-1567.
Sample preparation:	Powders were filed from extruded ingots and sieved to -200 mesh. The powder was annealed at 800 C for 2 hours, then quenched into iced saline solution.
Additional pattern:	See calculated pattern 44-1433.
Unit cell:	Reference reports: a=2.8558.

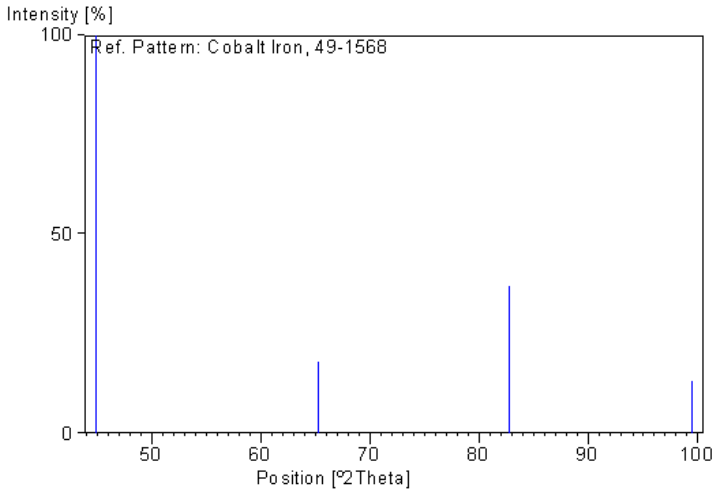
References

Primary reference:	Baker, I., Thayer School of Engineering, Dartmouth College, NH, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	1	1	0	2.01820	100.0
2	2	0	0	1.42760	18.0
3	2	1	1	1.16550	37.0
4	2	2	0	1.00940	13.0

Stick Pattern



3. Co_3Fe_7 métallique

Name and formula

Reference code:	48-1817
PDF index name:	Cobalt Iron

Empirical formula: Co_3Fe_7
Chemical formula: Co_3Fe_7

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221

a (Å):	2.8640
b (Å):	2.8640
c (Å):	2.8640
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell:	23.49
Z:	0.20
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetalic
Quality: Star (S)

Comments

General comments: Cell parameter generated by least squares refinement.
Fully disordered state.
Sample preparation: Powders were filed from extruded ingots and sieved to -200 mesh. The powder was annealed at 800 C for 2 hours, then quenched into iced saline solution.
Additional pattern: See PDF 48-1816.
Unit cell: Reference reports: a=2.8652.

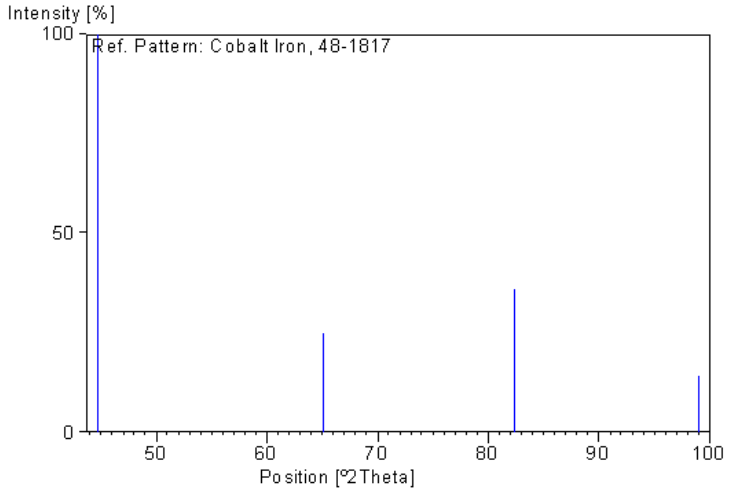
References

Primary reference: Baker, I., Thayer School of Engineering, Dartmouth College, NH, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	1	1	0	2.02470	100.0
2	2	0	0	1.43170	25.0
3	2	1	1	1.16920	36.0
4	2	2	0	1.01270	14.0

Stick Pattern



III. Support

1. Aluminium

Name and formula

Reference code:	02-1109
PDF index name:	Aluminum
Empirical formula:	Al
Chemical formula:	Al

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm3m
Space group number:	225
a (Å):	4.0143
b (Å):	4.0143
c (Å):	4.0143
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Measured density:	2.70
Volume of cell:	64.69
Z:	4.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS card.
Color: White
General comments: D-values corrected for absorption.
Melting point: 660
Temperature: Pattern taken at 25 C.

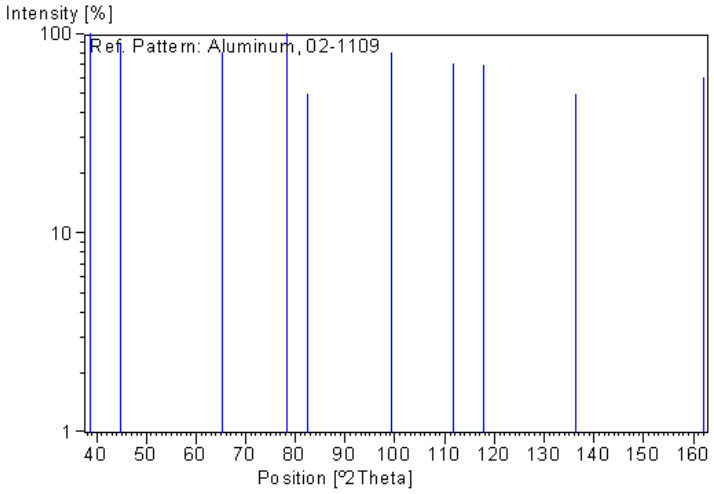
References

Primary reference: Crystallographic Laboratory, Cambridge, England, UK., *Private Communication*
Unit cell: Wyckoff., *The Structure of Crystals, 2nd ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	1	1	1	2.33000	100.0
2	2	0	0	2.02000	90.0
3	2	2	0	1.43000	80.0
4	3	1	1	1.22000	100.0
5	2	2	2	1.17000	50.0
6	4	0	0	1.01000	80.0
7	3	3	1	0.93000	70.0
8	4	2	0	0.90000	70.0
9				0.83000	50.0
10				0.78000	60.0

Stick Pattern



2. Alumine (HTK)

Name and formula

Reference code: 81-2267

Mineral name: Corundum
ICSD name: Aluminum Oxide

Empirical formula: Al_2O_3
Chemical formula: Al_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167

a (Å): 4.7540
b (Å): 4.7540
c (Å): 12.9820
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Calculated density: 4.00
Volume of cell: 254.09
Z: 6.00

RIR: 1.02

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetalic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 43-1484.
ICSD collection code: 073725

References

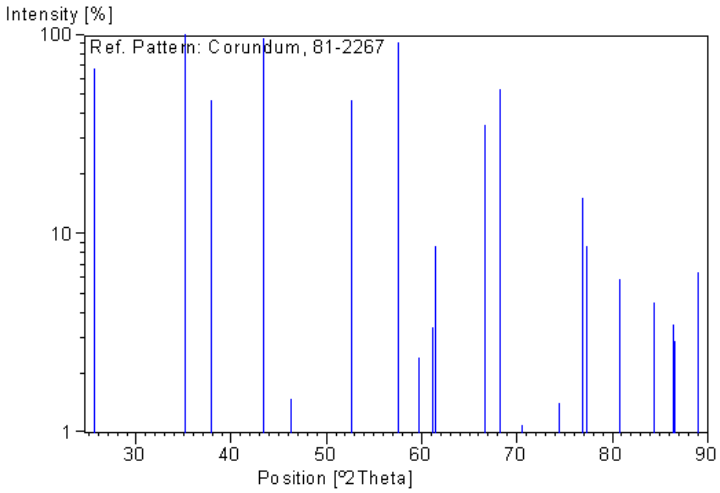
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., Ishizawa, N., Satow, Y., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **49**, 973, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	I [%]
1	0	1	2	3.47671	67.6
2	1	0	4	2.54879	100.0
3	1	1	0	2.37700	46.8
4	0	0	6	2.16367	0.5
5	1	1	3	2.08338	96.1
6	2	0	2	1.96223	1.5
7	0	2	4	1.73835	47.3
8	1	1	6	1.60006	91.5
9	2	1	1	1.54505	2.4
10	1	2	2	1.51323	3.4

11	0	1	8	1.50971	8.6
12	2	1	4	1.40316	35.4
13	3	0	0	1.37236	53.2
14	1	2	5	1.33475	1.1
15	2	0	8	1.27440	1.4
16	1	0	10	1.23811	15.1
17	1	1	9	1.23315	8.7
18	2	1	7	1.19207	0.8
19	2	2	0	1.18850	5.9
20	3	0	6	1.15890	0.7
21	2	2	3	1.14606	4.5
22	1	3	1	1.13748	0.3
23	3	1	2	1.12461	3.5
24	1	2	8	1.12316	2.9
25	0	2	10	1.09808	6.4

Stick Pattern



Publications

-1-

Using Prussian blue analogue nanoparticles confined into ordered mesoporous silica monoliths as precursors of oxides

Virgile Trannoy, Emilie Delahaye, Giulia Fornasieri, Patricia Beaunier and Anne Bleuzen

C. R. Chimie, 17, **2014**, 512–520

doi:10.1016/j.crci.2014.02.001

-2-

Towards bottom-up nanopatterning of Prussian blue analogues

Virgile Trannoy, Marco Faustini, David Grosso, Sandra Mazerat, François Brisset,

Alexandre Dazzi and Anne Bleuzen

Beilstein J. Nanotechnol., *5,* **2014**, 1933–1943

doi:10.3762/bjnano.5.204

-3-

In situ site-selective transition metal K-edge XAS A powerful probe of the transformation of mixed-valence compounds

Amelie Bordage, **Virgile Trannoy**, Olivier Proux, Hugo Vitoux, Robinson Moulin

and Anne Bleuzen

Phys. Chem. Chem. Phys., 17, **2015**, 17260-17265

10.1039/c5cp02591e

-4-

Using Prussian blue analogue nanoparticles confined into ordered mesoporous silica monoliths as precursors of oxides

Emilie Delahaye, Robinson Moulin, Merwen Aouadi, **Virgile Trannoy**, Patricia Beaunier,

Giulia Fornasieri and Anne Bleuzen

Chem. Eur. J., 21, **2015**, 16906–16916

doi:10.1002/chem.201501918

BEILSTEIN JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY

Towards bottom-up nanopatterning of Prussian blue analogues

Virgile Trannoy[1], Marco Faustini[2], David Grosso[2], Sandra Mazerat[1], François Brisset[1], Alexandre Dazzi[3] and Anne Bleuzen[*1]

Full Research Paper

Open Access

Address:
[1]Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay,UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud, 15 rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay Cedex, France, [2]Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6 and CNRS Collège de France, 11 place Berthelot 75231 Paris, France and [3]Laboratoire de Chimie Physique, UMR CNRS 8000, Université Paris-Sud, 15 avenue Jen Perrin, 91405 Orsay Cedex, France

Email:
Anne Bleuzen[*] - anne.bleuzen@u-psud.fr

* Corresponding author

Keywords:
nanopatterning; nanoperforated oxide monolayer; Prussian blue analogues

Beilstein J. Nanotechnol. **2014,** *5,* 1933–1943.
doi:10.3762/bjnano.5.204

Received: 30 June 2014
Accepted: 08 October 2014
Published: 31 October 2014

This article is part of the Thematic Series "Molecular materials – towards quantum properties".

Guest Editor: M. Ruben

© 2014 Trannoy et al; licensee Beilstein-Institut.
License and terms: see end of document.

Abstract

Ordered nanoperforated TiO_2 monolayers fabricated through sol–gel chemistry were used to grow isolated particles of Prussian blue analogues (PBA). The elaboration of the TiO_2/CoFe PBA nanocomposites involves five steps. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) all along the synthesis process. Selected physico-chemical parameters have been varied in order to determine the key steps of the synthesis process and to optimize it. This study is an important step towards the full control of the fabrication process.

Introduction

The development of methods to place nanoparticles into spatially well-defined, ordered arrays is one challenging aspect of nanotechnology. This is usually achieved by using top-down approaches, implementing optical and electron beam lithography. Here, we explore the possibilities of elaborating nanopatterned surfaces by a pure bottom-up approach.

The nanopatterned surfaces are mainly built from molecular precursors in solution through a succession of chemical steps. The advantages of this approach are very low fabrication costs, and easy adaptability of the fabrication process to the industrial scale. Our synthesis process is based on two main chemistries. The positioning of the functional objects and their isolation from each other is realized thanks to the exceptional processing flexibility inherent to sol–gel chemistry combined with organic templating agents. Coordination chemistry allowing for the controlled assembly of a large variety of transition metal building units is preferred to build the functional compound.

Prussian blue analogs (PBAs) are interesting for the design of bistable compounds for two reasons. Firstly, some of them are molecular magnets with an ordering magnetic temperature that can exceed room temperature [1,2]. Secondly, some PBAs exhibit a photomagnetic effect [3,4]. Thus, in some CoFe Prussian blue analogs, an irradiation in the visible range transforms a diamagnetic state into a ferrimagnetic state with a long life time. This photomagnetic effect is interesting for high-density storage since the property of bistability is intrinsically molecular and therefore persists up to molecular scale [5-8]. These coordination polymers are obtained by a reaction between hexacyanometalates and hydrated cations of the transition metal series in aqueous solution. The resulting solid exhibits the well-known face centered cubic structure of Prussian blue [9].

The sol–gel process is a method for producing metal oxides from small molecules via inorganic polymerization reactions in solution. The sol–gel transition allows one to obtain the oxide in any desired shape including films, fibers, monolithes [10]. Furthermore, the addition of self-assembling liquid crystalline templates to the sol can lead to the ordered nanostructuration of the oxide matrix [11]. Thus, nanoperforated thin layers, exhibiting hexagonal arrays of nanoperforations aligned perpendicular to the surface of the film surface have been developed [12,13]. These nanoperforated films are particularly appealing to organize isolated bistable dots on a solid surface [14,15].

The elaboration of the oxide/Prussian blue analogue nanocomposite involves five main steps, which have been described elsewhere for the fabrication of nanometer-scale patterns of photoswitchable PBA [15]. The substrate is first covered with a gold layer through sputtering, which will allow for the chemical differentiation of the surfaces and therefore their selective functionalization in the following. The second step is the deposition through dip-coating of an ethanolic solution of titanium molecular species containing block copolymers to obtain an ordered nanostructured organic–inorganic hybrid layer. The third step is a thermal treatment, which induces the decomposition of the organic part and the crystallization of the titanium dioxide leading to the nanoperforated layer. The fourth step is the selective functionalization of the surfaces to localize the PBA growth within the perforations while avoiding its formation outside. The last step is the PBA growth by a layer-by-layer directed assembly approach inspired from methods already implemented for the synthesis of PBA thin films [16-18].

Here, we study the impact of each step on the structure of the nanocomposite. We show that the first gold layer can undergo some changes in the course of the fabrication process and has to be optimized in order to obtain well-ordered nanoperforated oxide layers. We also show that the density of filled perforations strongly depends on physico-chemical parameters used for the PBA growth step, which turns out to be the trickiest step of the elaboration process.

Experimental

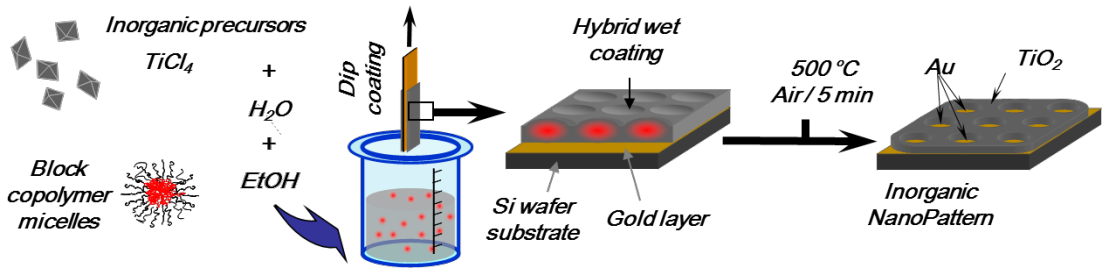
Synthesis of the TiO_2/PBA nanocomposite

The five steps involved in the fabrication of the PBA/TiO_2 nanocomposites are the following [15]: In a first step, the silicon substrate is covered by a gold layer by sputtering under vacuum in a sputter coater (Quorum, Q150T ES) for use in scanning electron microscopy. This gold layer will allow for the chemical differentiation of the surfaces in the following. Layers having thicknesses of 10 nm, 20 nm and 50 nm were deposited under an electric current of 30 mA during calibrated times (30 s, 60 s and 150 s). The three samples resulting from this first step and corresponding to the different thicknesses are called **Au10**, **Au20** and **Au50** in the following (see below in Table 1).

The second step is the deposition by dip-coating of an ethanolic solution of titanium molecular species containing block copolymers micelles that after evaporation are self-assembled to obtain an ordered nanostructured organic–inorganic hybrid layer. The solution for dip-coating was prepared by dissolving 37.5 mg of polybutadiene-*block*-poly(ethylene oxide) (M_w(PB) = 22000 g·mol^{-1}, M_w(PEO) = 15500 g·mol^{-1}) in 9.85 g of EtOH and 0.5 g of H_2O at 70 °C for 2 h. It was added then 0.27 g of an ethanolic solution of $TiCl_4$ (molar ratio 1:5) [12,19]. The deposition of the film was performed under controlled conditions of temperature of the chamber (80 °C), of ascent speed (2 mm/s) and of humidity rate (<2%).

The third step is a thermal treatment under an IR-lamp at 450 °C over 5 min, which results in the decomposition of the organic part and the crystallization of the titanium dioxide leading to the nanoperforated layer (ca. 15 nm) with homogeneous and ordered holes (50 nm in diameter) giving access to the gold layer underneath (Scheme 1) [15]. The three samples resulting from this third step and corresponding to the three different thicknesses of the gold layer are called **Au10NC**, **Au20NC** and **Au50NC** in the following (see below in Table 1).

The fourth step is the selective functionalization of the surfaces. In order to prevent the formation of PBA outside the nanoperforations, the TiO_2 surface was passivated by grafting with hydrophobic groups. The sample was placed in a solution of phenylphosphonic acid ($3\cdot10^{-3}$ M) in an ethanol/water mixture (3:1 EtOH/H_2O) for 12 h. The film was rinsed with EtOH and acetone and allowed to dry at 120 °C for 2 h. Then, an anchoring layer for PBA was grafted onto the gold bottom of the nanoperforations by dipping the substrate in an ethanolic



Scheme 1: Fabrication of the nanoperforated TiO_2 layer (steps 2 and 3).

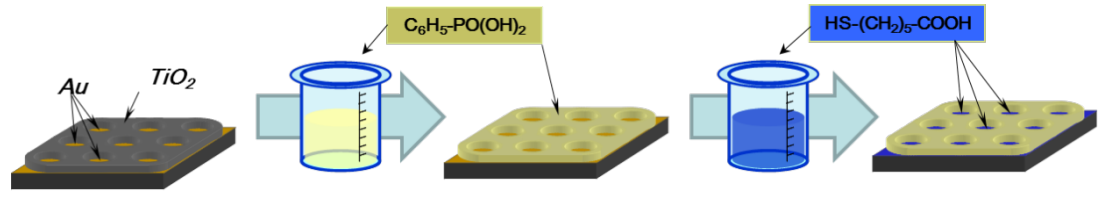
solution of mercaptohexanoic acid ($3{\cdot}10^{-3}$ M), 4-mercaptopyridine ($3{\cdot}10^{-3}$ M) or 4-aminothiophenol ($3{\cdot}10^{-3}$ M) for 12 h. Mercaptohexanoic acid, 4-mercaptopyridine or 4-aminothiophenol are abbreviated as MHA, 4-MPy and 4-ATP, respectively, in the following. The film was rinsed with EtOH and water. Scheme 2 shows the successive functionalization steps of the film in the case of the MHA anchorage [20,21].

The last step is the PBA growth through a layer-by-layer approach consisting of successive immersions of the functionalized substrate in PBA precursor solutions. The substrate was first immersed in a hexaaquacobalt(II) solution for 12 h. Then, it was successively immersed for 2 min in a $3{\cdot}10^{-3}$ M $[Fe(CN)_6]^{3-}$ aqueous solution and in a 10^{-1} M $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ aqueous solution. The substrate was carefully rinsed with water after each immersion. The sample was dipped 15 times in both solutions (Scheme 3) [15].

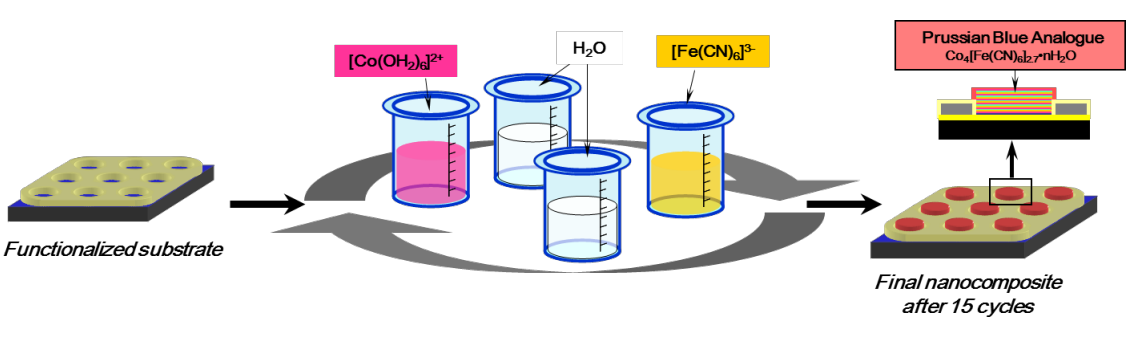
The same protocol was carried out while replacing the water solvent with i) butanol for the Co^{2+} solution and ethanol/water (1:1 EtOH/H_2O) for the $[Fe(CN)_6]^{3-}$ solution and ii) ethanol/water (1:1 EtOH/H_2O) for the Co^{2+} solution and for the $[Fe(CN)_6]^{3-}$ solution. The name and the conditions used for the preparation of the samples resulting from this fifth step are gathered in Table 1 (**NC01**–**NC05**).

Materials characterization

SEM images were obtained by using a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM Zeiss Sigma HD microscope) equipped with an in-lens detector working at 1 kV and at a short working distance (WD) equal to 3.3 mm for the TiO_2 thin film images and equipped with a secondary electron detector (SE) working at 1 kV and at a short working distance (WD) equal to 3.8 mm for the TiO_2/PBA nanocomposite images. Tapping mode topography and phase imaging was



Scheme 2: Selective functionalization of the TiO_2 and gold surfaces (step 4).



Scheme 3: Layer-by-layer PBA growth (step 5).

Table 1: Conditions used for the preparation of the different samples.

name of the sample	thickness of the gold layer/nm	TiO_2 deposition	gold functionalization	solvent or mixture of solvents for the PBA precursor solution	
				Co^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
Au10	10	—	—	—	—
Au20	20	—	—	—	—
Au50	50	—	—	—	—
Au10NC	10	×	—	—	—
Au20NC	20	×	—	—	—
Au50NC	50	×	—	—	—
NC01	20	×	MHA	H_2O	H_2O
NC02	20	×	4-ATP	H_2O	H_2O
NC03	20	×	4-MPy	H_2O	H_2O
NC04	20	×	MHA	BuOH	EtOH/H_2O = 1:1
NC05	20	×	MHA	EtOH/H_2O = 1:1	EtOH/H_2O = 1:1

accomplished by using an Innova AFM (Bruker) with NanoDrive v8.02 software. Tapping mode images were acquired by using silicon tips from Nanosensors (PPP NCSTR) with a resonance frequency ranging between 76 and 263 kHz. Images were processed by using WsXM software. Fourier transform-infrared (FTIR) spectra were collected in the attenuated total reflection (ATR) mode by using a Vertex 70 spectrometer with a germanium crystal. XPS spectra were collected on a SPECS (Phoibos MCD 150) X-ray photoelectron spectrometer, by using Mg Kα ($h\nu$ = 1253.6 eV) X-ray source having a 150 W (12 mA, 12.5 kV) electron beam power and a 7 × 20 mm spot size. The emissions of photoelectrons from the sample were analyzed at a takeoff angle of 90° under ultra-high vacuum conditions ($1 \cdot 10^{-8}$ Pa). High resolution spectra were collected at a pass energy of 10 eV for S 2p core XPS levels. No charge compensation was applied during acquisition.

Results and Discussion

The gold layer

The silicon wafer and the samples **Au10**, **Au20** and **Au50** were studied by AFM. Representative AFM images are shown in Figure 1. After gold deposition, whatever the deposition time, the silicon substrate is completely and homogeneously covered by gold nanoparticles (as expected for sputtering deposition). But, the size of the particles depends on the deposition time. The gold layers obtained with 30 s, 60 s and 150 s deposition time are composed of gold nanoparticles of 10 nm, 15 nm and 40 nm in diameter, respectively. The roughness is 0.27 nm for the silicon substrate, 0.44 nm for the 10 nm thick gold layer, 0.48 nm for the 20 nm thick gold layer and 1.01 nm for the 50 nm thick one. After the gold deposition, the surfaces exhibit a small roughness and are therefore of good quality for the nanoperforated oxide layer deposition.

The nanoperforated TiO_2 monolayer

The nanoperforated TiO_2 monolayer deposited on the silicon wafer covered by a 10 nm thick gold layer (sample **Au10**) was studied by AFM and SEM. Representative AFM and SEM images are shown in Figure 2a and Figure 2b. Two different kinds of zones can be observed on the AFM and SEM pictures. Some lighter islands appear on the darker background. The fraction of the light areas can be estimated to be around 40%. The dark spots correspond to nanoperforations aligned perpendicularly to the surface. Their depth has been estimated to be 15 nm and their diameter to be 50 nm (Figure S1 in Supporting Information File 1). The distance between two adjacent nanoperforations is 80 nm. Whatever the area, light or dark, the 2D-hexagonal organization of the perforations is visible. This indicates

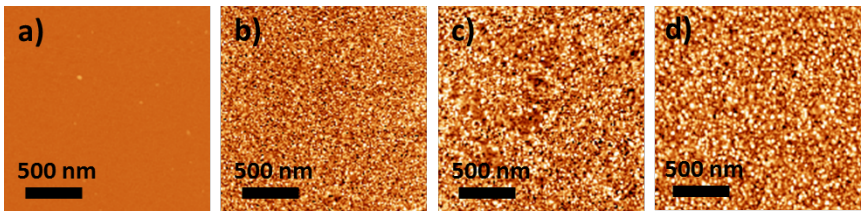


Figure 1: AFM images of a) the Si substrate b) **Au10**, c) **Au20** and d) **Au50**.

that the nanoperforated oxide film covers the whole surface. The two kinds of zones have been assigned to areas with and without gold between the silicon substrate and the perforated oxide layer. Figure 2c and Figure 2d show the depth distribution histogram in the dark and light areas of the AFM image. This AFM study indicates that the bright zones have higher relief (up to 80 nm above the silicon wafer) with a wide height distribution. In contrast, the depth distribution histogram in dark areas shows a narrow distribution centered around 15 nm corresponding to the thickness of the TiO_2 nanoperforated layer. This suggests a dewetting of the gold layer from the silicon surface to form gold droplets between the silicon wafer and the nanoperforated oxide layer corresponding to the light areas. The bottom of the nanoperforations in the dark areas would therefore be made of silicon rather than of gold. This hypothesis has been confirmed by energy dispersive X-ray analysis (EDX) performed in a bright and in a dark area. The results clearly show the presence of gold in the bright area, whereas this element is absent in the dark area (Figure S2 in Supporting Information File 1).

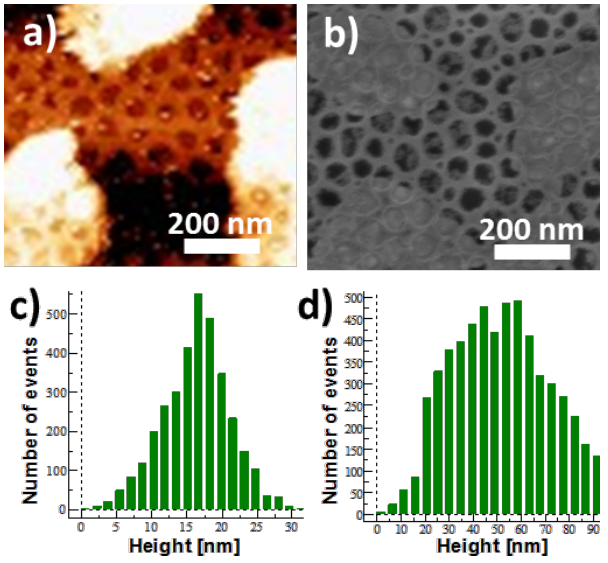


Figure 2: a) AFM and b) SEM images of the sample **Au10NC**. Depth distribution histogram in the c) dark and d) light areas.

Nanoperforated TiO_2 monolayers deposited on 20 nm and 50 nm thick gold layers (samples **Au20NC** and **Au50NC**) were also studied by AFM and SEM. Representative SEM images of **Au20NC** and **Au50NC** at a low magnification are shown in Figure 3, and AFM and SEM images with higher magnification are shown in Figure 4.

The SEM images of **Au20NC** and **Au50NC** show few dark islands of around 1 µm, standing out from the light background.

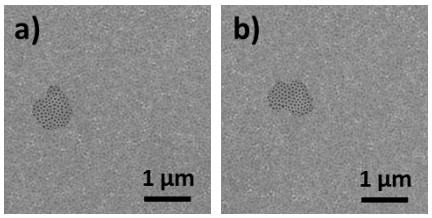


Figure 3: SEM micrographs of a) **Au20NC** and b) **Au50NC**.

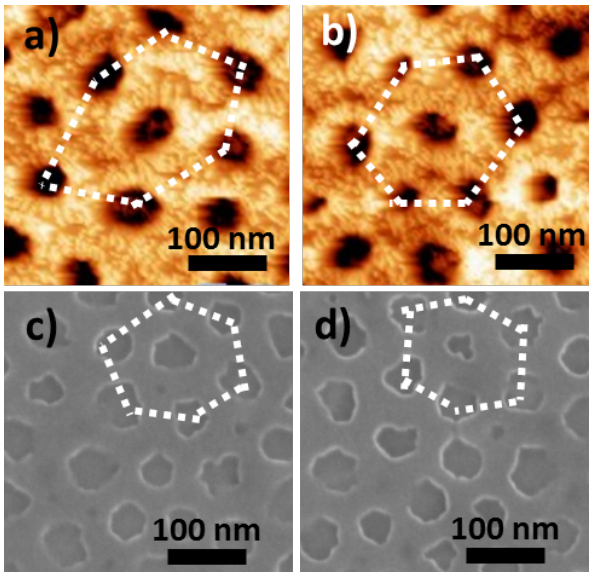


Figure 4: AFM images of a) **Au20NC**, b) **Au50NC** and SEM micrographs of c) **Au20NC** and d) **Au50NC**.

As for the sample **Au10NC**, the 2D organization of the nanoperforations is visible over the whole surface. The minority of dark areas (less than 6% of the whole surface) are assigned to zones where a dewetting of the gold layer from the silicon substrate occurred. In contrast to sample **Au10NC**, the gold layer still covers a great majority of the surface after the formation of the oxide nanoperforated layer.

Figure 4, corresponding to a magnification of the majority of light areas, shows that the AFM and SEM images of the films obtained with the 20 nm and the 50 nm gold layers are comparable. They show dark spots corresponding to nanoperforations of same depth and of same diameter as those obtained with the 10 nm thick gold layer and exhibiting a 2D-hexagonal organization (shown by the dashed lines in Figure 4). Nevertheless, the degree of hexagonal order is lower for these films deposited on gold layers than for films directly deposited on the silicon substrate [19,22-24]. This loss of order is probably due to matter displacement during the thermal treatment, leading to an accumulation of gold in some regions of the sample and to a lack of

gold in others. As a consequence, the TiO_2 nanoperforated layer forms on an undulating gold surface, which results in a certain lowering of the degree of long-range order.

Whatever the sample, the AFM and SEM studies also revealed the presence of some perforations, the bottom of which seems not to be completely cleared of TiO_2. This effect is more visible in areas without gold. A SEM image corresponding to such areas of sample **Au20NC** is shown in Figure 5. A light grey pellicle, indicating the presence of TiO_2, partially covers the bottom of some perforations.

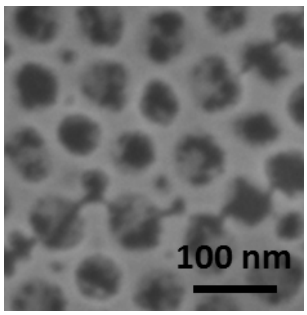


Figure 5: SEM image corresponding to a dark area of the sample **Au20NC**.

The non-homogeneous and non-planar surface exhibiting a different chemical nature of the bottom of the nanoperforations of the films deposited on a 10 nm thick gold layer, such as sample **Au10NC**, can be assigned to a dewetting of the gold layer from the silicon during the thermal treatment at 450 °C. This inhomogeneity of the surface led us to exclude samples with such gold layers for the study. The films synthesized with the 20 nm thick gold layer, such as sample **Au20C**, were used in the following without further optimization. Nevertheless, this study shows an unexpected behavior of the gold layer, which has to be optimized in the future.

Functionalization of the Au and TiO_2 surfaces

To localize the growth of PBA into the nanoperforations, a selective functionalization of the Au and TiO_2 surfaces has been implemented. The oxide surface is rendered hydrophobic in order to prevent the adsorption of PBA precursors. The phosphonate function allows for the selective grafting of the phenyl group on TiO_2 [20,21]. Then, MHA, 4-MPy or 4-ATP are used as coupling agents for anchoring a first layer of Co^{2+} ions at the bottom of the nanoperforations.

To evaluate the efficiency of the TiO_2 functionalization, this step was omitted while the functionalization with MHA and the growth of CoFe PBA in aqueous solution were performed. A representative SEM image of this sample is shown in Figure 6. The whole surface seems bumpy as if a crust constituted by very small PBA particles covered it and under which the nanoperforations are hardly visible. Without hydrophobization of TiO_2, PBA precursors interact with the accessible oxide surface leading to the formation of PBA particles everywhere.

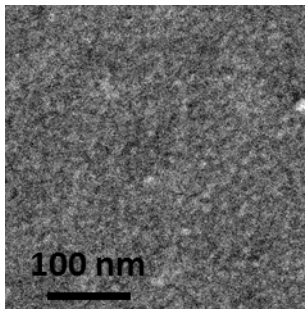


Figure 6: SEM image corresponding to CoFe PBA grown on the nanoperforated films without prior functionalization of TiO_2.

In order to verify the effectiveness of the gold functionalization through the MHA anchoring function at the bottom of the perforations, the presence of sulfur atoms at the surface of the sample was monitored by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) throughout the functionalization step. XPS was carried out right after removing the sample from the MHA solution and after rinsing with EtOH (Figure 7). Before rinsing (Figure 7a), the spectrum exhibit two doublets that can be assigned to a free thiol function and a thiolate species bound to the gold surface [25,26]. After rinsing, the band characteristic of the free function has disappeared (Figure 7b). But, the band corresponding to bound thiolate species still remains. The grafting of the gold surface with MHA therefore was successful.

The effect of the functionalized gold layer at the bottom of the perforations on the growth of PBA is nicely illustrated by a SEM image of the film exhibiting areas with and without gold after PBA growth. PBA particles are concentrated in the areas with gold at the bottom of the nanoperforations, whereas the areas without gold are almost completely free of PBA particles (Figure S3 in Supporting Information File 1).

TiO_2/PBA nanocomposites

Microscopy study

The TiO_2/CoFe PBA nanocomposite **NC01** synthesized by using MHA as anchor and water as the solvent was studied by AFM and SEM. Representative AFM and SEM images of the sample **NC01** are shown in Figure 8a and Figure 8c. The height profile along the green dashed line passing through one hole and three particles on the AFM image is shown in Figure 8b.

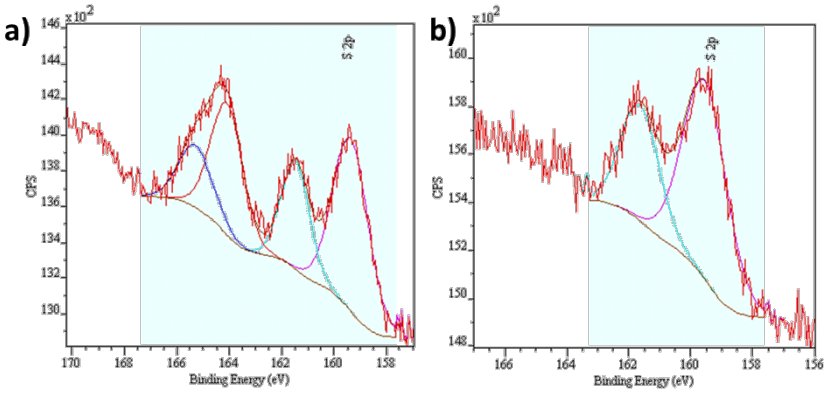


Figure 7: XPS spectra of a film immersed in MHA solution a) before and b) after rinsing with EtOH.

The AFM and SEM images show the 2D-hexagonal arrangement of the nanoperforations and some light objects assigned to PBA particles localized on some of the nanoperforations (Figure 8a and Figure 8c). The shape of the particles is spherical or half-spherical. On the TEM image it is difficult to see if the particles are located in the pores or on the TiO_2 grid. On the contrary, in the AFM image, the particles clearly seem to be located in the nanoperforations. Furthermore, the AFM height profile (Figure 8b) shows three maxima and one minimum corresponding to three particles and one perforation. The distance between these maxima and minimum fairly corresponds to the distance between adjacent nanoperforations of the TiO_2 film before PBA growth (see above), which supports the location of the particles on the nanoperforations. Nevertheless, one cannot conclude whether or not the particles are anchored to the bottom of the perforations.

Each particle seems to be located on one perforation, but not all of the nanoperforations are filled. The average rate of perforations containing one PBA particle is around 15%. The localization of the PBA particles in the perforations indicates that the hydrophobic groups have successfully passivated the oxide surface. The partial loading of the perforations by PBA particles can be due to several reasons listed below:

- the presence of TiO_2 at the bottom of the perforations, which have been rendered hydrophobic when the substrate has been immersed in phenylphosphonic acid, which prevents i) the grafting of the anchoring function for PBA growth and ii) the adsorption of any of the PBA precursors or PBA particles;

- a low yield of the complexation reaction of the Co^{2+} ions by the anchoring functions grafted onto the bottom of the nanoperforations;

- the occurrence of dissolution–recrystallization phenomena during the PBA growth step: during the successive immersions of the functionalized film, the particles or a few of the particles formed during the first cycles can dissolve and the released precursors reform new particles.

The size of the PBA particles ranges from 20 to 100 nm. The size of the smallest particles is of the order of magnitude expected for PBA particles formed by a layer-by-layer ap-

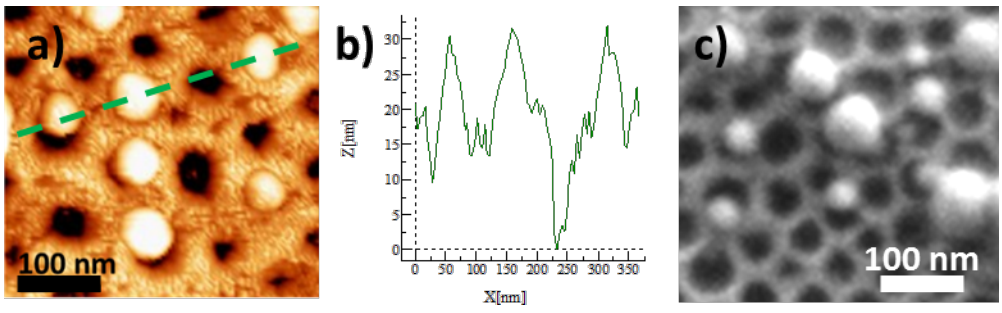


Figure 8: a) AFM image, b) height profile along the green dotted line on the AFM image and c) SEM image of **NC01**.

proach since 15 units of –Fe–CN–Co- (corresponding to 15 cycles) corresponds to approximately 8 nm. Therefore, a growth from Co ions anchored to the bottom of the perforations could result in half-spherical particles of 16 nm in diameter. The formation of particles of bigger size can be explained by the occurrence of dissolution–recrystallization phenomena.

Effect of the chemical nature of the anchoring function for PBA: The TiO_2/CoFe PBA nanocomposites **NC02** synthesized by using 4-MPy (Figure 9a and Figure 9c) and **NC03** synthesized by using 4-ATP (Figure 9b and Figure 9d) as anchoring functions while keeping water as the solvent were studied by AFM and SEM. Representative AFM and SEM images are shown Figure 9.

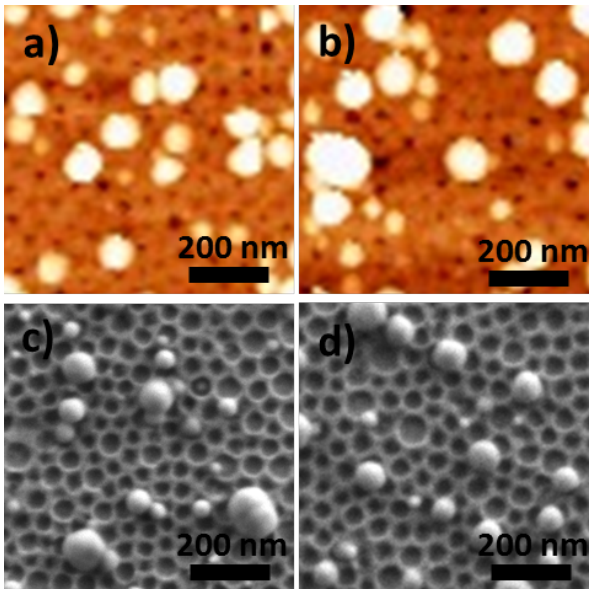


Figure 9: AFM images of a) **NC02**, b) **NC03** and SEM micrographs of c) **NC02**, d) **NC03**.

The AFM and SEM images are very similar to those obtained with MHA. They show the same spherical or half-spherical particles localized on the nanoperforations. The size of these PBA particles ranging from 20 to 80 nm in diameter is comparable to that of the previous sample. As before, around 15% of the nanoperforations are filled with PBA particles. The chemical nature of the complexing agent for the transition metal ion seems to play little or no role in the growth process of the PBA particles.

Effect of the solvent or of the solvent mixture of the PBA precursors solutions: The TiO_2/CoFe PBA nanocomposites synthesized by using alcohol or a water/alcohol mixture for the PBA growth were studied by AFM and SEM. Figure 10a and Figure 10c show representative AFM and SEM images of the TiO_2/CoFe PBA nanocomposite **NC04** synthesized by using a butanolic Co^{2+} solution and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in a 1:1 EtOH/H_2O mixture as PBA precursors solutions. Figure 9b and Figure 9d show representative AFM and SEM images of the TiO_2/CoFe PBA nanocomposite **NC05** synthesized by using solutions of Co^{2+} in a 1:1 EtOH/H_2O mixture and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in 1:1 EtOH/H_2O mixture as PBA precursors solutions. The AFM and SEM images are very different from those of the previous samples (**NC01** to **NC03**). This difference shows the important role of the reaction medium for PBA growth. The images show a great number of faceted particles with a pyramidal shape or a cubic shape with one corner inserted in one perforation.

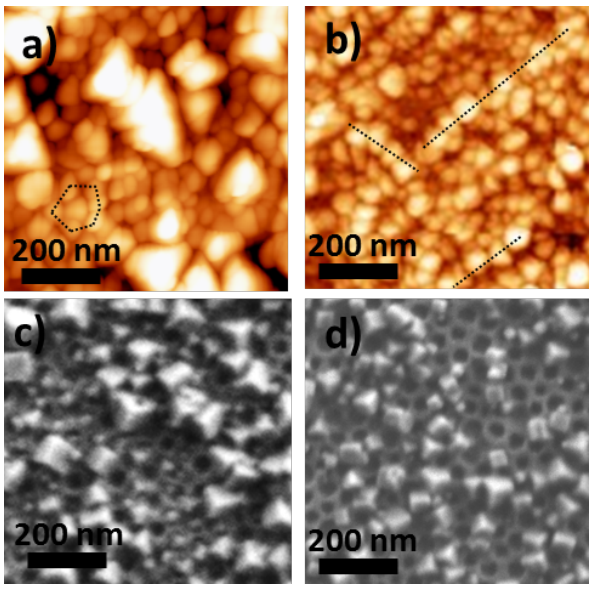


Figure 10: AFM images of a) **NC04**, b) **NC05** and SEM micrographs of c) **NC04**, d) **NC05**.

Except some differences in the particles size range, which seems somewhat larger in the case of **NC04** than in the case of **NC05**, the AFM and SEM images of **NC04** and of **NC05** are very similar. The average density of filled perforations is very high for the two samples, which makes it difficult to see if the particles are localized in the perforations. However, some organization of the particles can be seen in the AFM images (dotted lines in Figure 10a and Figure 10b), which could result from the organization of the perforations. For instance, a hexagonal organization of some particles is visible and the distance between the aligned particles fairly corresponds to the distance between the centers of the perforations. **NC04** and **NC05** exhibit particles with a completely different shape compared to samples **NC01** to **NC03**. Because the particles have the same chemical composition (see IR spectroscopic study below), these different shapes probably reflect different determining factors in the

particles formation. Indeed, different shapes for particles of same chemical composition usually correspond to growth rates limited by different parameters. PBA particles crystallize in the *Fm*−3*m* cubic face centered space group. They are often cubic due to different interface energies for the different crystallographic faces and therefore different growth rates leading to the formation of cubic particles. Nevertheless, under some specific conditions of concentrations, spherical particles can be obtained when the growth reaction rate is limited by the diffusion of the precursors. In the case of the films, the pyramidal or cubic shape is systematically obtained when the reaction medium is BuOH or the 1:1 mixture EtOH/H_2O whereas the half-spherical or spherical shape is obtained in aqueous solutions. PBA particles are less soluble in BuOH and in the EtOH/H_2O mixture than in H_2O and therefore the dissolution–recrystallization rates are different. The diffusion rates of the precursors in the two reaction media are also different. These differences probably accounts for the different shape of the particles.

A pyramidal shape has been predicted by Tricard et al. [27,28] for a layer-by-layer growth process without additional dissolution–recrystallization phenomena. The study of the mechanisms involved in the PBA nanoparticles growth is still in progress and seems to be more complicated than the layer-by-layer process often evoked in the literature to describe the growth of PBA films [16-18].

Infrared spectroscopic investigation

Infrared spectroscopy, and especially the ν(C≡N) vibration band located in the spectral range of 2100–2200 cm^{-1} is usually used to characterize PBA species. Indeed, the cyanide bridge is extremely sensitive to its environment, including the oxidation state and the spin state of the transition metal ions [29].

Because samples **NC01** to **NC03** on the one hand and samples **NC04** and **NC05** on the other hand are very similar, the results are presented for samples **NC01** and **NC04**. The spectra of **NC01** and **NC04** are shown in the range of 1900–2250 cm^{-1} in Figure 11. Both spectra display one narrow and intense band centered at 2106 cm^{-1}. This band is attributed to the CN stretching vibration. The position of the band corresponds neither to a terminal Fe^{III}–CN group (expected around 2118 cm^{-1}) [29] nor to a Fe^{II}–CN group (expected around 2044 cm^{-1}) [29]. The narrowness of this band and its energy position are in line with the formation of a CoFe PBA. The band is located at the same energy (within the experimental resolution) in both spectra. This indicates the formation of PBA of the same chemical composition for all the samples. The position of the band corresponds to CN in Fe^{II}–CN–Co^{II} linkages of the $Co^{II}Fe^{II}$ PBA. Starting from Co^{II} and $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ ions as PBA precursors, the energy position of the band indicates the reduction of $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ into $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ during the formation of PBA. Such a reduction reaction during the synthesis of PBA thin films has already been observed [30]. The strong difference in the intensity of the band from **NC04** to **NC01** reflects different amounts of PBA on the surface of the films. The intensity ratio of the bands of **NC04** and **NC01** is 15% in agreement with the average density of filled perforations determined by microsopy: around 15% for **NC01** and very high, close to 100%, for **NC04**.

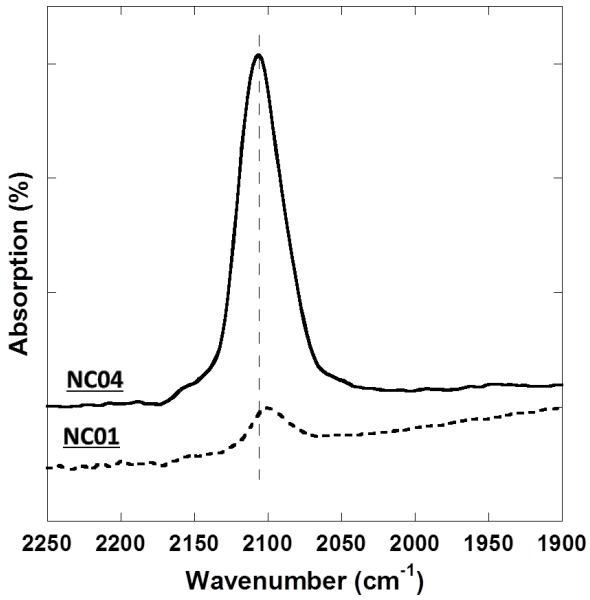


Figure 11: IR spectra of **NC01** and **NC04**.

Conclusion

In conclusion, this first approach to study step-by-step the controlled growth of PBA particles within the perforations of ordered nanoperforated oxide layers allows for pointing out the steps the optimization of which would improve the final composite. Some steps are well-controlled or already optimized and some others are trickier and need to be optimized in order to get perfectly ordered nanoperforated layers with all the perforations filled with PBA particles.

After deposition, the small roughness of the gold layer is suitable for the subsequent deposition of the oxide layer. Nevertheless, the morphology of this layer undergoes important changes during the thermal treatment (step 3). The evolution is spectacular in the case of the 10 nm thick gold layer, but also exists for the layers with higher thicknesses. The unexpected thermal behavior of the gold layer shows that the first step clearly needs to be optimized to avoid any gold displacement modifying the planarity of the layer, which necessarily affects the ordered organization of the nanoperforations.

The deposition (step 2) and the thermal treatment (step 3) of the ordered hybrid organic–inorganic layer have already been extensively studied [12,19]. The smaller the diameters of the perforations are, the higher is the degree of order. Nevertheless, a perfect accessibility of the gold bottom of all the perforations is mandatory in order to fill all of them with PBA particles. Work is in progress to check and to improve this point.

The selective functionalization of the surfaces is a necessary step to localize PBA growth within the nanoperforations. The hydrophobization of the accessible oxide layer efficiently avoids the formation of PBA outside the perforations. The chemical nature of the anchoring function for the PBA growth seems not to be a determining factor in the average density of filled perforations.

The growth of PBA is undoubtedly the trickiest step. The average density of filled perforations and the shape of the particles seem strongly linked to the solubility of the growing particles in the reaction media. Work is in progress in order to fully control this step.

Supporting Information

Supporting Information File 1

Additional experimental data.
[http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-5-204-S1.pdf]

Acknowledgements

This research was carried out with the support of C'Nano IdF, the University Paris-Sud and the University Paris 6. Virgile Trannoy thanks Region Ile-de-France C'Nano program for the Ph.D. financial support.

References

1. Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Science* **1995,** *268,* 397–400. doi:10.1126/science.268.5209.397
2. Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995,** *378,* 701–703. doi:10.1038/378701a0
3. Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996,** *272,* 704–705. doi:10.1126/science.272.5262.704
4. Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, F.; Varret, F.; Cartier dit Moulin, C.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122,* 6648–6652. doi:10.1021/ja000348u
5. Li, D.; Clérac, R.; Roubeau, O.; Harté, E.; Mathonière, C.; Le Bris, R.; Holmes, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008,** *130,* 252–258. doi:10.1021/ja0757632
6. Mercurol, J.; Li, Y.; Pardo, E.; Risset, O.; Seuleiman, M.; Rousselière, H.; Lescouëzec, R.; Julve, M. *Chem. Commun.* **2010,** *46,* 8995–8997. doi:10.1039/c0cc02024a
7. Hoshino, N.; Iijima, F.; Newton, G. N.; Yoshida, N.; Shiga, T.; Nojiri, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Oshio, H. *Nat. Chem.* **2012,** *4,* 921–926. doi:10.1038/nchem.1455
8. Cafun, J.-D.; Cartier dit Moulin, C.; Fornasieri, G.; Arrio, M.-A.; Briois, V.; Bleuzen, A. *New J. Chem.* **2011,** *35,* 2074–2080. doi:10.1039/c1nj20180h
9. Ludi, A.; Güdel, H. Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides. *Inorganic Chemistry;* Structure and Bonding, Vol. 14; Springer: Berlin, Germany, 1973; pp 1–21. doi:10.1007/BFb0016869
10. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., Eds. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing;* Gulf Professional Publishing, 1990.
11. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992,** *359,* 710–712. doi:10.1038/359710a0
12. Fisher, A.; Kuemmel, M.; Järn, M.; Linden, M.; Boissière, C.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Grosso, D. *Small* **2006,** *2,* 569–574. doi:10.1002/smll.200500333
13. Schulze, C.; Faustini, M.; Lee, J.; Schletter, H.; Lutz, M. U.; Krone, P.; Gass, M.; Sader, K.; Bleloch, A. L.; Hietschold, M.; Fuger, M.; Suess, D.; Fidler, J.; Wolff, U.; Neu, V.; Grosso, D.; Makarov, D.; Albrecht, M. *Nanotechnology* **2010,** *21,* 495701. doi:10.1088/0957-4484/21/49/495701
14. Allouche, J.; Lantiat, D.; Kuemmel, M.; Faustini, M.; Laberty, C.; Chaneac, C.; Tronc, E.; Boissiere, C.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Grosso, D. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010,** *53,* 551–554. doi:10.1007/s10971-009-2130-z
15. Lepoutre, S.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Fornasieri, G.; Rivière, E.; Bleuzen, A. *Adv. Mater.* **2010,** *22,* 3992–3996. doi:10.1002/adma.200903768
16. Volatron, F.; Heurtaux, D.; Catala, L.; Mathonière, C.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Repetto, D.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Mallah, T. *Chem. Commun.* **2011,** *47,* 1985–1987. doi:10.1039/c0cc04940a
17. Pajerowski, D. M.; Gardner, J. E.; Frye, F. A.; Andrus, M. J.; Dumont, M. F.; Knowles, E. S.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *Chem. Mater.* **2011,** *23,* 3045–3053. doi:10.1021/cm2003337
18. Cobo, S.; Molnár, G.; Carcenac, F.; Szilágyi, P. Á.; Salmon, L.; Vieu, C.; Bousseksou, A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010,** *10,* 5042–5050. doi:10.1166/jnn.2010.2430
19. Kuemmel, M.; Allouche, J.; Nicole, L.; Boissière, C.; Laberty, C.; Amenitsch, H.; Sanchez, C.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2007,** *19,* 3717–3725. doi:10.1021/cm0706245
20. Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *C. R. Chim.* **2003,** *6,* 1153–1164. doi:10.1016/j.crci.2003.07.006
21. Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2001,** *13,* 4367–4373. doi:10.1021/cm001253u
22. Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L. *Chem. Mater.* **2008,** *20,* 682–737. doi:10.1021/cm702100t
23. Faustini, M.; Drisko, G. L.; Boissiere, C.; Grosso, D. *Scr. Mater.* **2014,** *74,* 13–18. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.07.029
24. Faustini, M.; Boissière, C.; Nicole, L.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2014,** *26,* 709–723. doi:10.1021/cm402132y
25. Shon, Y.-S.; Gross, S. M.; Dawson, B.; Porter, M.; Murray, R. W. *Langmuir* **2000,** *16,* 6555–6561. doi:10.1021/la000329y
26. Pasquinet, E.; Bouvier, C.; Thery-Merland, F.; Hairault, L.; Lebret, B.; Méthivier, C.; Pradier, C. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2004,** *272,* 21–27. doi:10.1016/j.jcis.2003.11.025
27. Tricard, S.; Raza, Y.; Mazerat, S.; Aissou, K.; Baron, T.; Mallah, T. *Dalton Trans.* **2013,** *42,* 8034–8040. doi:10.1039/c3dt50259g
28. Tricard, S.; Fabrice, C.; Mallah, T. *Dalton Trans.* **2013,** *42,* 15835–15845. doi:10.1039/c3dt51636a

29. Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds,* 4th ed.; Wiley-Interscience: New York, NY, USA, 1986.
30. Bonhommeau, S.; Pontius, N.; Cobo, S.; Salmon, L.; de Groot, F. M. F.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Durr, H. A.; Eberhardt, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008,** *10,* 5882–5889. doi:10.1039/b806783j

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (http://creativecommons.org/licenses/by/2.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (http://www.beilstein-journals.org/bjnano)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at: doi:10.3762/bjnano.5.204

PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Open Access Article. Published on 28 May 2015. Downloaded on 25/09/2015 09:52:31.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 17260

In situ site-selective transition metal K-edge XAS: a powerful probe of the transformation of mixed-valence compounds†

Amélie Bordage,*[a] Virgile Trannoy,[a] Olivier Proux,[bc] Hugo Vitoux,[d] Robinson Moulin[a] and Anne Bleuzen[a]

Received 4th May 2015,
Accepted 28th May 2015

DOI: 10.1039/c5cp02591e

www.rsc.org/pccp

We present herein the first *in situ* site-selective XAS experiment performed on a proof-of-principle transformation of a mixed-valence compound: the calcination of the $K_{0.1}Co^{II}_4[Co^{III}(CN)_6]_{2.7}{\cdot}20H_2O$ Prussian Blue analogue (containing Co^{2+} and Co^{3+} ions in two different O_h sites) into Co_3O_4 (containing Co^{2+} ions in a T_d site and Co^{3+} in an O_h site). By recording the Co K-edge X-ray absorption spectra using a spectrometer aligned at the Co $K\beta_{1,3}$ emission line, the evolution of each species was singly monitored from 20 °C up to the oxide formation. The experimental spectrum of the $Co^{2+}(T_d)$ and Co^{3+} (O_h) species in Co_3O_4 is reported for the first time. Our results demonstrate the possibilities offered by site-selective XAS for the investigation of chemical transformations and the study of materials under working conditions whenever the chemical element of interest is present in several states and/or sites.

Introduction

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a well-known powerful tool to characterize the electronic and crystallographic structure of an element in a compound. In the hard X-ray range, XAS is now routinely performed under extreme conditions (pressure, temperature, and irradiation); *in situ* XAS[1–7] is also a mature technique widely used to study chemical processes. However, the classical detection modes (transmission, total fluorescence and total electron yield) average over all species of the absorbing atom in the sample, which hinders the investigation of compounds with the absorbing atom present under different oxidation/spin states and/or in different sites. Site-selective XAS has recently brought new opportunities since it can overcome this limitation[8–10] by taking advantage of the high sensitivity of the $K\beta_{1,3}$ emission line of one element to the spin and oxidation states as well as to covalency.[11–16] The spectra are recorded using a high-resolution Rowland-circle spectrometer with analyzer crystals aligned at the maximum of the $K\beta_{1,3}$ emission line of a given site. The analyzer selects this particular fluorescence line for each incident energy and reflects it on a detector. This technique has been successfully used for instance to discriminate the Co ions from the core and the shell of nanoparticles[17,18] or to investigate in detail the active site in [FeFe] hydrogenase.[19,20] Herein, we demonstrate for the first time that this demanding XAS technique can be used for *in situ* investigations. This opens new perspectives to unravel the mechanisms of chemical processes (redox processes, homogeneous or heterogeneous catalysis,...) and to study materials under working conditions (batteries, catalysts,...), which are everyday challenges for chemists.

As a proof-of-principle study, we chose to follow the calcination in air of the monometallic Prussian Blue analogue (PBA) of formula $K_{0.1}Co^{II}_4[Co^{III}(CN)_6]_{2.7}{\cdot}20H_2O$ (called **Co-PBA**) into Co_3O_4.[21] PBAs are well-known for their face-centred cubic structure made of cyanide bridges linking two transition metals in the three directions of space.[22,23] In **Co-PBA**, Co^{2+} high-spin ions (Fig. 1, orange balls) and Co^{3+} low-spin ions (Fig. 1, green balls) are both present in an octahedral (O_h) site but surrounded by different neighbours: Co^{2+} is linked to an average of four cyanide bridges (at the N side) and two water molecules, while Co^{3+} is linked to six cyanide bridges (at the C side). The Co_3O_4 oxide crystallizes in a direct spinel structure with the Co^{3+} ions in the O_h site and the Co^{2+} ones in the tetrahedral (T_d) site; both Co ions are linked to O^{2-} ions. In the case of monometallic PBAs, reference compounds are available for each single site. For instance, in the case of **Co-PBA**, the Co^{2+} site is analogous to the Co site in $Co^{II}_4[Fe^{III}(CN)_6]_{2.7}{\cdot}20H_2O$ PBA, while the Co^{3+} site resembles that in $Fe^{II}_4[Co^{III}(CN)_6]_{2.7}{\cdot}20H_2O$ PBA. However, in the case of the Co_3O_4 spinel or the transient states, such reference compounds

[a] *ICMMO, Université Paris-Sud, UMR CNRS 8182, Equipe de Chimie Inorganique, Rue du doyen Georges Poitou, 91405 Orsay Cedex, France. E-mail: amelie.bordage@u-psud.fr*
[b] *OSUG, UMR CNRS 832, Université Grenoble-Alpes, F-38041 Grenoble Cedex 9, France*
[c] *BM30B/FAME, ESRF, Polygone scientifique Louis Néel, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France*
[d] *European Synchrotron Radiation Faciliy, Sample Environment Service, 71 avenue des Martyrs, 38043 Grenoble, France*

† Electronic supplementary information (ESI) available: The X-ray diffraction pattern of the final phase. See DOI: 10.1039/c5cp02591e

 This journal is © the Owner Societies 2015

Open Access Article. Published on 28 May 2015. Downloaded on 25/09/2015 09:52:31.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

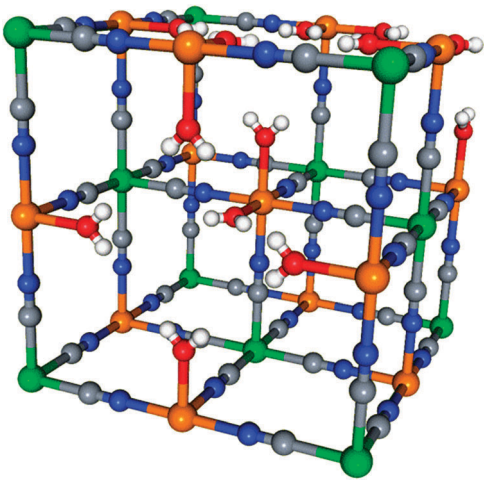


Fig. 1 Unit cell structure of **Co-PBA** showing the two possible Co sites. The Co^{2+} ions are in orange and the Co^{3+} ones in green. The grey balls represent the C atoms, the blues ones the N atoms, the red ones the O atoms inside a water molecule.

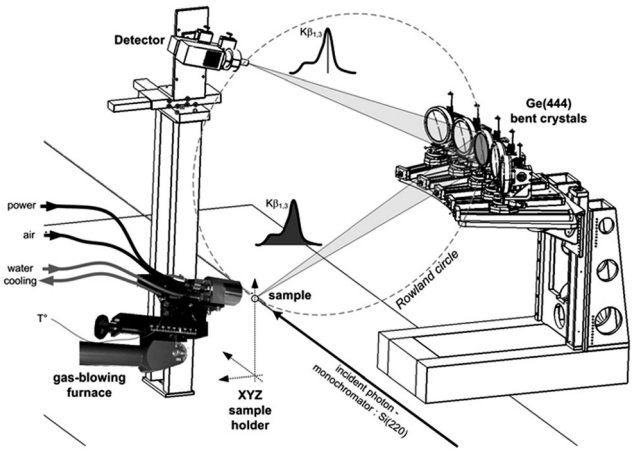


Fig. 2 Experimental setup on the FAME beamline (BM30B, ESRF) for *in situ* site-selective XAS measurements.

are unavailable. The calcination of **Co-PBA** into Co_3O_4 is therefore an ideal case to test the opportunities offered by *in situ* site-selective XAS to follow complex chemical processes since at least four different sites are involved in the transformation (Co^{3+}–CN (O_h), Co^{2+}–NC (O_h), Co^{3+}–O (O_h), Co^{2+}–O (T_d)) and the calcination completely redistributes the Co species. In this contribution we concentrate on the XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) part of the X-ray absorption spectrum.

Experimental

Materials

Co-PBA ($K_{0.1}Co^{II}_4[Co^{III}(CN)_6]_{2.7}\cdot 20H_2O$) and a reference *ex situ* sample (obtained by the calcination of **Co-PBA** in air during 2 h hours at 900 °C, and called **exsitu**) were synthesized as described in ref. 21. The two $Co_4[Fe(CN)_6]_{2.7}\cdot 20H_2O$ (called **Co^{2+}–N**) and $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3}\cdot 11H_2O$ (called **Co^{3+}–N**) PBAs used as references were prepared as described in ref. 24. The other two reference compounds, $[Co(OH_2)_6](NO_3)_2$ (called **Co^{2+}–O**) and $K_3[Co(CN)_6]$ (called **Co^{3+}–C**), were supplied by Sigma-Aldrich.

X-ray spectroscopy

Co K-edge XANES spectra were recorded on the CRG-FAME (BM30B) beamline of the ESRF (Grenoble, France) using their five-crystal spectrometer.[25] The energy of the incident radiation was selected using a pair of Si(220) crystals (flux of *ca.* 5.10^{11} photons s^{-1}). Co Kβ site-selectivity was performed by recording the XANES spectra with spherically bent Ge(444) crystals in a Rowland geometry. The detector was a Silicon Drift Detector (energy resolution: 250 eV) in order to discriminate the signal diffracted by the crystals from the scattered one and so to improve the signal-to-noise ratio. Self-absorption effects were ruled out by diluting **Co-PBA** in BN and we checked that no radiation damage occurred by recording fast spectra as a function of time. The combined resolution of the incident beam and the spectrometer was ΔE = 0.6 eV, measured from the pseudo-elastic peak full-width at half-maximum. Spectra were simultaneously recorded in the transmission mode. The *in situ* calcination was achieved using a Cyberstar gas-blower furnace. Calibration of the furnace was performed prior to measurements and the temperature stability was checked during measurements. This setup is illustrated in Fig. 2.

The X-ray emission spectrum of **Co^{2+}–O** (resp. **Co^{3+}–C**) was recorded at room temperature and was used to align the spectrometer for the +II (resp. +III) oxidation state. Data were acquired at seven temperatures from room temperature up to 400 °C. In the following text, only the spectra corresponding to the most relevant temperatures for the discussion (20 °C, 145 °C and 400 °C) are presented; for better clarity, the temperature is now specified next to the **Co-PBA** name (**Co-PBA**@temperature). For each temperature at which **Co-PBA** was investigated, a Co $K\beta_{1,3}$ X-ray emission spectrum and Co K- edge X-ray absorption spectra for the two positions of the spectrometer were recorded. The X-ray absorption spectra of **Co-PBA** and of the references were also recorded in transmission mode at each investigated temperature.

Results and discussion

Formation of the targeted phase

In order to attest the formation of the targeted Co_3O_4 phase during the *in situ* calcination process, the Co K-edge spectrum of **exsitu** was recorded. It is compared to the transmission spectrum of **Co-PBA**@400 °C in Fig. 3. A very good agreement is observed both between them and the Co_3O_4 spectra reported in the literature and in particular the maximum of the white line at 7729.4 eV.[18,26,27] This agreement attests that the targeted Co_3O_4 phase was produced during the *in situ* chemical transformation of **Co-PBA**; this is also confirmed by X-ray diffraction (see ESI†). Therefore, the information obtained from the spectra recorded at the different temperatures actually reflects the processes involved in the calcination described in ref. 21.

Open Access Article. Published on 28 May 2015. Downloaded on 25/09/2015 09:52:31.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

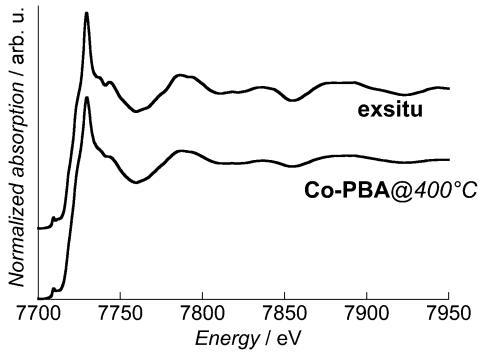


Fig. 3 Normalized Co K-edge XANES spectra in transmission mode of **Co-PBA**@400 °C and **exsitu**.

The slight differences in the relative intensities can be explained by a lower crystallinity for the *in situ* sample due to the lower temperature of calcination.

In situ X-ray emission spectroscopy

A high-resolution spectrometer such as the one on FAME[25] also enables us to perform X-ray emission spectroscopy (XES). This technique is well-known for its high-sensitivity to the spin state of transition metal ions[11–16] and can be performed *in situ*.[1,2,28–30] The Co $K\beta_{1,3}$ X-ray emission spectra of **Co-PBA** as a function of temperature are displayed in Fig. 4, as well as the spectrum of **exsitu**. A shift of the maximum towards higher energy is observed upon heating and reveals a change in the Co species during the calcination process. However, it becomes clear that XES reaches a limit for the study of transformations in multisite compounds. The changes observed with the temperature are indeed (i) too small to enable a precise determination of the changes in the Co environment and (ii) averaged over the different species.

Extraction of the Co^{2+} and Co^{3+} pure contributions

The Co $K\beta_{1,3}$ X-ray emission spectrum of **Co-PBA**@20 °C is shown in Fig. 5a, along with those of the **Co^{2+}–O** and **Co^{3+}–C** references for the two sites of Co (called simply as Co^{2+} and Co^{3+} sites in the following text) in this compound. The important feature here is the shift in energy of the $K\beta_{1,3}$ line maximum from 7650.6 eV for **Co^{2+}–O** down to 7649 eV for **Co^{3+}–C**. XANES spectra were therefore successively recorded using a spectrometer aligned at these two energies. However, it is clear from Fig. 5a that experimentally, one cannot record a pure site-selective X-ray absorption spectrum: whatever the energy chosen for the spectrometer, the spectrum includes a contribution from both sites. The pure Co^{2+} and Co^{3+} contributions for each temperature must consequently be extracted from the measured spectra at the two energies of the spectrometer. We describe now this procedure, which is illustrated in Fig. 5 for the 20 °C measurement. In the following text, the term 'Kβ-HERFD X-ray absorption spectrum' refers to the spectrum measured using the spectrometer, while the term 'site-selective spectrum' refers to the 'pure' Co^{2+} and Co^{3+} extracted contribution. The reader should keep in mind that the pure term is used here with the understanding that the spectra it refers to are obtained after deconvolution of two experimental spectra and were not directly measured as real pure spectra.

First, from a linear combination of the normalized X-ray emission spectra of **Co^{2+}–O** and **Co^{3+}–C** wherein the Co^{2+} : Co^{3+} ratio of the integrated intensity is 4 : 2.7, we obtain the expected $K\beta_{1,3}$ spectrum for a $Co^{II}_4Co^{III}_{2.7}$ PBA; an excellent agreement is observed with the experimental spectrum of **Co-PBA**@20 °C (Fig. 5a). The Co^{2+} fraction is then determined as the ratio of the normalized spectrum of **Co^{2+}–O** to the expected $K\beta_{1,3}$ X-ray emission spectrum of $Co^{II}_4Co^{III}_{2.7}$ PBA or of **Co-PBA**@20 °C (Fig. 5b). For the two positions of the spectrometer chosen to record the Kβ-HERFD X-ray emission spectra (at 7649 eV and 7650.6 eV), the value of the Co^{2+} fraction (γ_{7649} and $\gamma_{7650.6}$; Fig. 5b) is determined. They are then used to extract the pure Co^{2+} and Co^{3+} site-selective spectra ($S(Co^{2+})$ and $S(Co^{3+})$) by a linear combination of the

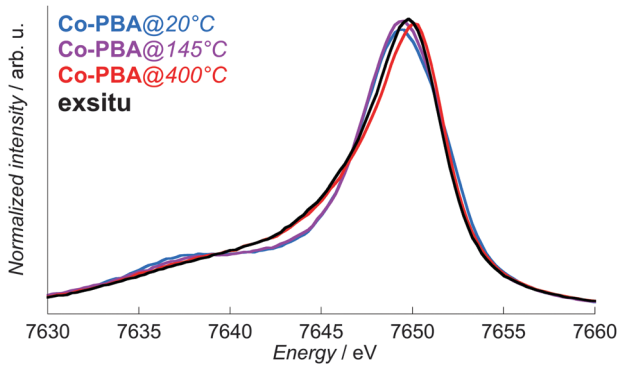


Fig. 4 *In situ* normalized Co $K\beta_{1,3}$ X-ray emission spectra of **Co-PBA**@20 °C, **Co-PBA**@145 °C and **Co-PBA**@400 °C, presented with the spectrum of **exsitu**.

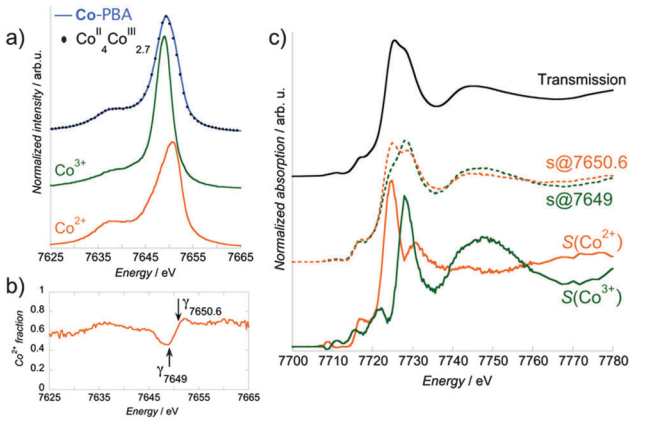


Fig. 5 Extraction of the Co^{2+} and Co^{3+} site-selective XANES spectra. (a) Normalized Co $K\beta_{1,3}$ emission line for the **Co^{2+}–O** and **Co^{3+}–C** references, and **Co-PBA**@20 °C. The dotted line on the upper curve represents the linear combination of the normalized X-ray emission spectra of **Co^{2+}–O** and **Co^{3+}–C** so that the Co^{2+} : Co^{3+} ratio of the integrated intensity is 4 : 2.7 ($Co^{II}_4Co^{III}_{2.7}$). (b) Co^{2+} fraction at room temperature, with the values for the two positions of the spectrometer (γ_{7649} and $\gamma_{7650.6}$). (c) Normalized Co K-edge XANES spectra of **Co-PBA**@20 °C recorded in transmission mode (upper curve) and for the two positions of the spectrometer (s@7649, orange middle curve and s@7650.6 orange middle curve), with the extracted pure Co^{2+}(S(Co^{2+}); orange lower curve) and Co^{3+}(S(Co^{3+}); green lower curve) contributions.

This journal is © the Owner Societies 2015

Open Access Article. Published on 28 May 2015. Downloaded on 25/09/2015 09:52:31.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

measured Kβ-HERFD X-ray emission spectra (s@7649 and s@7650.6) (Fig. 5c):

$$S(\mathrm{Co}^{2+}) = \frac{(1-\gamma_{7650.6}).\mathrm{s@7649} - (1-\gamma_{7649}).\mathrm{s@7650.6}}{\gamma_{7649} - \gamma_{7650.6}}$$

This equation corresponds to a standard deconvolution of a multi-component system and was already used in previous site-selective XAS investigations.[8,11,17]

In order to assess the reliability of this extraction procedure, additional XANES spectra in the transmission mode were recorded for two references: **Co^{3+}–C** and **Co^{2+}–N**, where the Co ions are present in the same O_h Co^{3+} and Co^{2+} sites as those in **Co-PBA**@20 °C. An excellent agreement is observed between the site-selective spectra of **Co-PBA**@20 °C and the related references in transmission mode (Fig. 6). This indicates that the extraction procedure is reliable and it was therefore applied to all measured temperatures.

Evolution of the Co^{2+} and Co^{3+} contributions with temperature

In the following text, we do not discuss the pre-edge features of the site-selective spectra since the selection of the Co $K\beta_{1,3}$ emission line to record the XANES spectrum may result in the modification of some spectral features in the pre-edge.[18,31,32] The pre-edge measured using HERFD indeed corresponds to a constant emission energy cut in the resonant XES (RXES) plane[11,33,34] and it was shown that such a scan may show features that are not actual absorption features.[35] The reliable interpretation of the HERFD pre-edge thus requires the measurement and careful analysis of the full RXES plane,[11,35] which was beyond the scope of this study. However, it is to be noted that the main edge region of the spectrum (above the pre-edge features) should mainly be affected by sharpening as compared to a conventional XANES spectrum. This is due to the resolution that has the order of magnitude of the core hole lifetime. Detailed discussion about this point can be found in ref. 11 and 33–35.

The Co^{2+} and Co^{3+} site-selective XANES spectra of Co-PBA as a function of temperature and of **exsitu** are displayed in Fig. 7. At 20 °C, the shape of the spectra is the signature of the Co^{3+} (Fig. 6 and 7a) or Co^{2+} (Fig. 6 and 7b) ions in the two O_h sites of the PBA structure. Both **Co-PBA**@400 °C and **exsitu** consists of Co_3O_4; their site-selective Co^{3+} (Fig. 7a) and Co^{2+} (Fig. 7b) spectra are the first experimental signature of the single $Co^{2+}(T_d)$ and $Co^{3+}(O_h)$ sites in the spinel structure. These experimental spectra of **Co-PBA**@400 °C and **exsitu** are also in quite good agreement with multiple-scattering calculations performed on Co_3O_4 by Jiang and Ellis.[36]

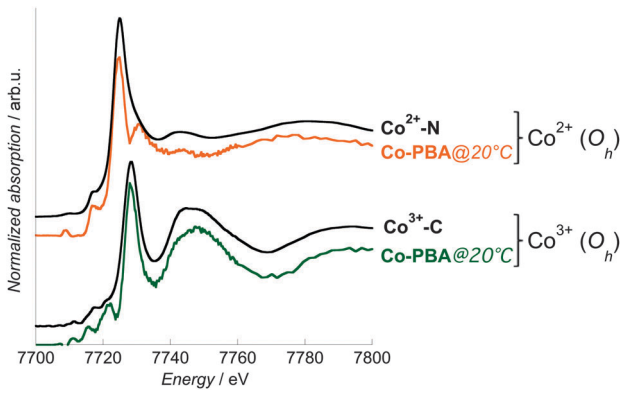


Fig. 6 Co K-edge Co^{2+} and Co^{3+} site-selective spectra of **Co-PBA**@20 °C (orange line: Co^{2+} pure spectrum; green line: Co^{3+} pure spectrum) and transmission spectra of **Co^{2+}–N** and **Co^{3+}–C** (black lines).

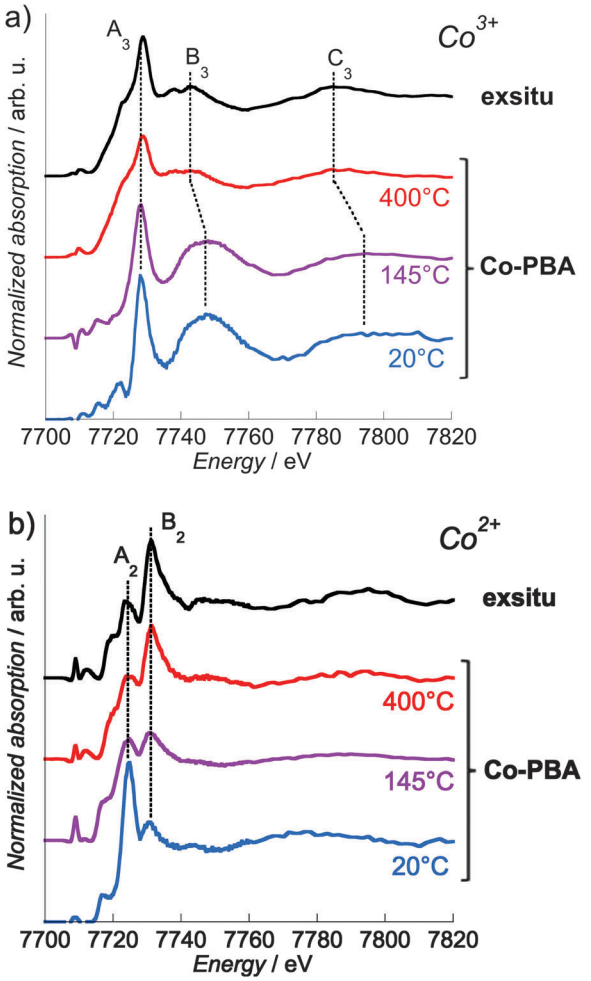


Fig. 7 Co K-edge Co^{3+} (a) and Co^{2+} (b) pure site-selective XANES spectra of ***exsitu*** and **Co-PBA** (measured *in situ* at 20 °C, 145 °C and 400 °C).

The pure Co^{2+} and Co^{3+} site-selective XANES spectra display significant changes with temperature (Fig. 7). In the case of Co^{3+} (Fig. 7a), the spectra at 20 °C and 145 °C are very close, indicating that this site of the PBA is not modified and that the Co^{3+} ion remains sixfold-coordinated to CN^- ligands. At 400 °C the spectrum displays some modification, in particular for the B_3 and C_3 features. On the contrary the energy of the white line (7728.2 eV; peak A_3) remains nearly constant. In Co_3O_4, the Co^{3+} cation is known to sit in the octahedral site, which is consistent with these spectral features observed at 400 °C and for **exsitu**. The high intensity of the B_3 feature at 20 °C results from the significant multiple scattering (MS) in the Co^{3+}–CN linkages.[37–40] Its strong and abrupt intensity-decrease above

Open Access Article. Published on 28 May 2015. Downloaded on 25/09/2015 09:52:31.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

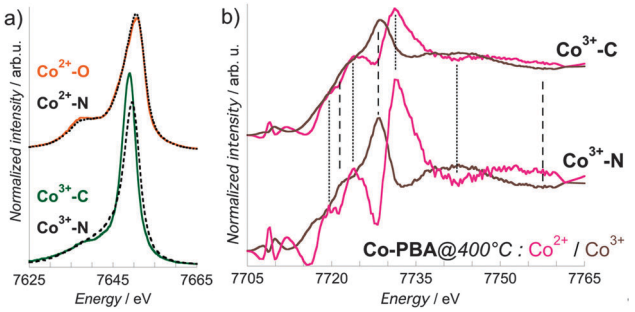


Fig. 8 (a) Co K$\beta_{1,3}$ X-ray emission spectra of the Co^{2+} (upper curves) and Co^{3+} (lower curves) references **Co^{2+}–O** for a Co^{2+}–OH_2 bond, **Co^{2+}–N** for a Co^{2+}–NC bond, **Co^{3+}–C** for a Co^{3+}–CN bond and **Co^{3+}–N** for a Co^{3+}–NC bond. (b) Comparison of the Co^{2+} and Co^{3+} site-selective XANES spectra of **Co-PBA**@400 °C extracted using **Co^{3+}–C** (upper curves) or **Co^{3+}–N** (lower curves) as a reference for the +III oxidation state. The dotted (resp. dashed) lines are guides to compare the energy of the Co^{2+} (resp. Co^{3+}) spectral features.

200 °C reveals the decomposition of the cyanide bridges already observed by previous thermodifferential and thermogravimetric analyses[21] and is consistent with the lower MS in Co_3O_4. The shift towards the lower energy of the B_3 and C_3 features at 400 °C also reflects the lengthening of the Co-to-ligand bond expected for the Co^{3+}–CN → Co^{3+}–O transformation,[41,42] according to Natoli's rule.[43] These observations indicate that the Co^{3+} site mainly undergoes a change in the chemical nature of the neighbours, *i.e.* the abrupt replacement of the six C neighbours by the six O neighbours above 200 °C following the cyanide bridge decomposition.[21] In contrast, in the case of Co^{2+} (Fig. 7b), a continuous evolution of the spectra is observed upon heating: at 145 °C, the relative intensity of the A_2 and B_2 features is almost 1 : 1, and at 400 °C it is inverted with respect to the spectrum at 20 °C. These spectral changes upon heating are consistent with the progressive transformation from $Co(NC)_4(OH_2)_2$ (20 °C) to Co_3O_4 (400 °C), probably *via* a $Co(NC)_4$ transient state (145 °C). This transient state is supported by our previous thermogravimetric analyses, which showed the loss of water molecules above 90 °C.[21] In addition to the determination of the steps of the transformation, this clearly different behavior of the two sites also shows that it is possible with site-selective XAS (i) to discriminate between active and inert species and (ii) to monitor the active species during the transformation.

Effect of the ligands

In this proof-of-principle *in situ* study, the successful extraction of the pure Co^{2+} and Co^{3+} site-selective spectra justifies *a posteriori* the use of only two references and consequently the recording of the spectra for only two energies (positions) of the spectrometer. It is known that for a given oxidation and spin state, the K$\beta_{1,3}$ lines are also sensitive to the nature of the ligand,[11,12,19] as illustrated in Fig. 8, where in addition to **Co^{2+}–O** (Co^{2+}(HS)–OH_2 bond) and **Co^{3+}–C** (Co^{3+}(LS)–CN bond), two more references are displayed: **Co^{2+}–N** for an average of four Co^{2+}(HS)–NC and two Co^{2+}(HS)–OH_2 bonds, and **Co^{3+}–N**[24] for an average of five Co^{3+}(LS)–NC and one Co^{3+}(LS)–OH_2 bonds. In the case of Co^{2+} (Fig. 7a, upper curves), the two K$\beta_{1,3}$ X-ray emission spectra are almost superimposed, as expected by the close covalency of the Co^{2+}(HS)–O and Co^{2+}(HS)–N bonds. On the contrary, the K$\beta_{1,3}$ X-ray emission spectra of **Co^{3+}–N** and **Co^{3+}–C** (Fig. 8a, lower curves) display significant differences, both in the spectral shape and in the energy of the maximum. This ligand-dependence of the K$\beta_{1,3}$ X-ray emission spectrum makes preferable the choice of references with a covalency of the Co-to-ligand bond as close as possible as in the chemical species under study. Nevertheless, we observed here that whatever the choice of the reference compound, the position of the features of the site-selective spectra is not modified and that only their relative intensity varies (Fig. 8b). Measurements for as many spectrometer positions as required by the different oxidation state – spin state – covalency sites possibly found in the compound under investigation should strengthen the results. However, even if references are chosen only from the known states of the material under investigation, reliable results are still obtained from the site-selective XANES spectra. This point has to be noted, since the transient (and possibly the final) species are usually unknown.

Conclusions

We present herein the first *in situ* site-selective XAS study, with an emphasis on the XANES part of the spectrum. We successfully managed to singly resolve the evolution of the Co^{2+} and Co^{3+} sites during the calcination of **Co-PBA** into Co_3O_4. The spectra of $Co^{2+}(T_d)$ and $Co^{3+}(O_h)$ ions in Co_3O_4 were also singly recorded for the first time. Obtaining pure spectra for all the sites demonstrates again the power of site-selective XANES to investigate very complex samples such as the spinel family, which presents direct and inverse spinels as well as solid solutions. In addition, herein we showed that site-selective XANES experiments can innovatively be trustfully performed *in situ*, which opens new perspectives for the study of chemical transformation or materials under working conditions (catalytic systems, biological systems, materials used for data storage, battery, renewable energies, *etc.*).

Acknowledgements

The authors warmly thank the ID26 beamline of the ESRF for the loan of their Ge(111) crystals, E. Lahera and I. Kieffer (OSUG and FAME beamline, Grenoble, France) for technical support and fruitful discussion. The gas-blowing furnace was borrowed to the Sample Environment Support Service of the ESRF. This work was supported by the C'Nano network *via* contract AF2012-a1-12 EPIMAGE. The adaptation of the spectrometer at 1 m was supported by a grant from Labex OSUG@2020 (Investissement d'avenir – ANR10 LABX56).

Notes and references

1 C. Garino, E. Borfecchia, R. Gobetto, J. van Bokhoven and C. Lamberti, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **277–278**, 130–186.
2 A. Boubnov, H. W. P. Carvalho, D. E. Doronkin, T. Günter, E. Gallo, A. J. Atkins, C. R. Jacob and J.-D. Grunwaldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13006–13015.

Open Access Article. Published on 28 May 2015. Downloaded on 25/09/2015 09:52:31.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

3 A. Gorczyca, V. Moizan, C. Chizallet, O. Proux, W. Del Net, E. Lahera, J.-L. Hazemann, P. Raybaud and Y. Joly, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 1–5.
4 F. F. Amalraj and D. Aurbasch, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 877–890.
5 J. Singh, C. Lamberti and J. A. van Bokhoven, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4754–4766.
6 M. W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dinca, V. K. Yachandra and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13692–13701.
7 J. B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Bellin, E. Elkaïm and F. Baudelet, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A606–A610.
8 P. Glatzel, L. Jacquamet, U. Bergmann, F. de groot and S. Cramer, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3121–3127.
9 F. de Groot, *Top. Catal.*, 2000, **10**, 179–186.
10 M. Grush, G. Christou, K. Hämäläinen and S. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5895–5896.
11 P. Glatzel and U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 65–95.
12 U. Bergmann, C. R. Thorne, T. J. Collins, J. M. Workman and S. P. Cramer, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **30**, 119–124.
13 N. Lee, T. Petrenko, U. Bergmann, F. Neese and S. DeBeer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9715–9727.
14 R. Alonso-Mori, E. Paris, G. Giuli, S. G. Eeckhout, M. Kavcic, M. Zitnik, K. Bucar, L. G. M. Pettersson and P. Glatzel, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6468–6473.
15 U. Bergmann and P. Glatzel, *Photosynth. Res.*, 2009, **102**, 255–266.
16 G. Vanko, T. Neisius, G. Molnar, F. Renz, S. Karpati, A. Shukla and F. de Groot, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 11647–11653.
17 T.-J. Kühn, J. Hormes, N. Matoussevitch, H. Bönnemann and P. Glatzel, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8367–8375.
18 T.-J. Kühn, W. Caliebe, N. Matoussevitch, H. Bönnemann and J. Hormes, *Appl. Organomet. Chem.*, 2011, **25**, 577–584.
19 C. Lambertz, P. Chernev, K. Klingan, N. Leidel, K. Sigfridsson, T. Happe and M. Haumann, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1187–1203.
20 N. Leidel, P. Chernec, K. Havelius, S. Ezzaher, S. Ott and M. Haumann, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 4546–4559.
21 V. Trannoy, E. Delahaye, G. Fornasieri, P. Beaunier and A. Bleuzen, *C. R. Chim.*, 2014, **17**, 512–520.
22 H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Peter and A. Lüdi, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2704–2710.
23 A. Lüdi and H. U. Güdel, *Structure and Bonding*, Spinger, Berlin, 1973, vol. 1, p. 21.
24 A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, Ch. Cartier dit Moulin and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6648–6652.
25 I. Llorens, E. Lahera, W. Del Net, O. Proux, A. Braillard, J.-L. Hazemann, A. Prat, D. Testemale, Q. Dermigny, F. Gelebart, M. Morand, A. Shulkla, N. Bardou, O. Ulrich, S. Arnaud, J.-F. Bérar, N. Boudet, B. Caillot, P. Chaurand, J. Rose, E. Doelsch, Ph. Martin and P. L. Solari, *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, **83**, 063104.
26 *Nanoparticles from the gas phase: Formation, Structure, Properties*, ed. A. Lorke, M. Winterer, R. Schmechel and C. Schulz, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012, p. 69.
27 J. T. Thienprasert, S. Klaithong, A. Niltharach, A. Worayingyong, S. Na-Phattalung and S. Limpijumnong, *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**, S279–S284.
28 G. Vanko, A. Bordage, P. Glatzel, E. Gallo, M. Rovezzi, W. Gawelda, A. Galler, Ch. Bressler, G. Doumy, A.-M. March, E. P. Kanter, L. Young, S. H. Southworth, S. E. Canton, J. Uhlig, G. Smolentsev, V. Sundström, K. Haldrup, T. B. van Driel, M. M. Nielsen, K. S. Kjaer and H. T. Lemke, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2013, **188**, 166–171.
29 G. Vanko, P. Glatzel, V.-T. Pham, R. Abela, D. Grolimund, C. N. Borca, S. L. Johnson, C. J. Milne and Ch. Bressler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 5910–5912.
30 J. Badro, J.-P. Rueff, G. Vanko, G. Monaco, G. Fiquet and F. Guyot, *Science*, 2004, **305**, 383–386.
31 G. Vanko, F. M. F. de Groot, S. Huotari, R. J. Cava, T. Lorenz and M. Reuther, 2008, arXiv:0802.2744v1.
32 D. Friebel, M. Bajdich, B. S. Yeo, M. W. Louie, D. J. Miller, H. Sanchez Casalongue, F. Mbuga, T.-C. Weng, D. Nordlund, D. Sokaras, R. Alonso-Mori, A. T. Bell and A. Nilsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **14**, 17460–17467.
33 P. Glatzel, T.-C. Weng, K. Kvashnina, J. Swarbrick, M. Sikora, E. Gallo, N. Smolentsev and R. Alonso-Mori, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2013, **188**, 17–25.
34 M. Rovezzi and P. Glatzel, *Semicond. Sci. Technol.*, 2014, **29**, 023002.
35 P. Glatzel, M. Sikora, G. Smolentsev and M. Fernandez-Garcia, *Catal. Today*, 2009, **145**, 294–299.
36 T. Jiang and D. E. Ellis, *J. Mater. Res.*, 1996, **11**, 2242–2256.
37 A. Kuzmin and J. Purans, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, **5**, 267–282.
38 M. Giorgetti, M. Berrettoni, A. Filipponi, P. J. Kulesza and R. Marassi, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **275**, 108–112.
39 T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato and K. Hashimoto, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1998, **58**, 8257–8266.
40 Ch. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, Ph. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J.-J. Gallet and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6653–6658.
41 P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 094408.
42 N. A. Curry and W. A. Runciman, *Acta Crystallogr.*, 1959, **12**, 674–677.
43 C. Natoli, in *EXAFS and Near-Edge Structure III, Springer proceedings in physics 2*, ed. B. H. K. O. Hodgson and J. Penner-Hahn, Springer-Verlag, 1984, pp. 38–42.