



HAL
open science

Matrices de silice mésoporeuses pour le développement de nanomatériaux multifonctionnels

Robinson Moulin

► **To cite this version:**

Robinson Moulin. Matrices de silice mésoporeuses pour le développement de nanomatériaux multifonctionnels. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS397 . tel-01456232

HAL Id: tel-01456232

<https://theses.hal.science/tel-01456232>

Submitted on 4 Feb 2017

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 : 2016SACLS397

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

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

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

M. Robinson Moulin

Matrices de silice mésoporeuses pour le développement
de nanomatériaux multifonctionnels

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 2 novembre 2016

Composition du Jury :

| | | |
|------------------------|---|---------------------|
| M. Salmon, Lionel | Directeur de recherches, Université Paul Sabatier | Rapporteur |
| M. Coradin, Thibaud | Directeur de recherches, Université Pierre et Marie Curie | Rapporteur |
| Mme Arrio, Marie-Anne | Chargée de recherches, Université Pierre et Marie Curie | Examinatrice |
| Mme Impéror, Marianne | Directrice de recherches, Université Paris-Sud | Examinatrice |
| M. Bouhkeddaden, Kamel | Professeur, Université Versailles-St Quentin | Président |
| Mme Bleuzen, Anne | Professeur, Université Paris-Sud | Directrice de thèse |



Remerciements

Ce manuscrit résulte avant tout d'un défi personnel, une vieille envie de comprendre le monde qui me trotte de la tête depuis mes huit ans. Il est ainsi adressé en premier lieu à tous ces hommes et femmes, passés, présents et futurs, qui ont le même désir irrésistible de plonger dans l'océan du pourquoi, en espérant sincèrement toucher le fond tout en sachant très bien qu'il est bien trop loin. Ironiquement, à l'origine de la rigueur scientifique il y a un rêve inaccessible, seule exception autorisée au pragmatisme nécessaire à la tâche que nous nous imposons.

Je remercie en premier lieu Anne, pour d'une part m'avoir proposé un sujet qui m'a permis d'entrer des deux pieds dans le monde de la recherche, et d'autre part pour son encadrement : j'ai l'impression d'avoir plus appris en lui posant des questions qu'en 5 ans d'études post-bac ! Le temps et l'aide qu'elle était disposée à m'accorder peu importe les contraintes extérieures me faisait sentir comme une réelle priorité, et chaque discussion régénérait ma motivation. Je pourrais dire que c'est la meilleure directrice de thèse que j'ai jamais eue (ce qui serait vrai), mais je me limiterais à affirmer que c'est une personne extraordinaire, scientifiquement et humainement.

Je remercie également Giulia et Amélie, car leur implication dans ce manuscrit fut importante. J'ai toujours écouté leur avis avec grande attention, et je considère l'aide que leurs conseils m'ont apporté sur divers plans vitale dans cette thèse.

Merci à Virgile, Julien, Merwen et Emilie pour ce qu'ils m'ont transmis de leur travaux, ainsi que pour leurs conseils quand j'en ai eu besoin.

Au sein du laboratoire, je dois également féliciter Eric, qui a supporté avec brio mes questions incessantes, mes demandes insensées et mes échantillons tombés au fond du SQUID pendant presque 4 ans. A sa place, j'aurais probablement fini par commander un bidon d'Helium supplémentaire, taille thésard.

Plus généralement, je dois nommer ici tous ceux de l'ICMMO (et des alentours) qui m'ont appris quelque chose et/ou qui ont collaboré à mon travail. Romuald, Jean-Pierre, Dominique, Cécile, Marianne, François,... Il en manque probablement, la liste est longue.

Merci à tous le LCI, les jeunes et aussi les moins jeunes, pour avoir fait de ce laboratoire un environnement agréable pour une thèse, et un des rares endroits au monde où l'idée d'aller un lundi matin n'était pas insupportable. Ceux qui sont passés avant moi, Julien, Baptiste, Jérôme, Virgile, Charlotte, Olga, Mauri, etc. merci d'avoir montré la voie, on a fait du mieux possible. Ceux qui restent, Feng, Marie, Alice, Salomé, Clémence, Antoine, Fred, Jean-No, Christian, Virgile (il est encore là ??) continuez à faire ce que vous faites, si ça se trouve un jour vous allez faire de la vraie science par erreur. En attendant, vous êtes et restez de très bonne compagnie. Enfin, The authors would like to thank Benjamin for fruitful discussions as well as insight on IT questions.



Il me reste à remercier tous ceux hors du laboratoire qui ont contribué avant la thèse et pendant la thèse, simplement en étant là : ma famille et mes amis. Si enlever un neutron à un atome le fait se désintégrer, imaginez ce qu'il peut m'arriver, moi qui ne suis qu'un tas d'atomes, si on m'enlève une de ces personnes (qui contient un sacré paquet de neutrons) ! En particulier toi, Emilie, car je à peu près certain que sans ton soutien je n'aurais jamais vu le bout de cette thèse.

Enfin je te remercie toi, lecteur, de te plonger dans mes travaux, car le savoir est fait pour être partagé et chaque fois que ces pages sont tournées c'est ma joie d'avoir apportée ma pierre à l'édifice de la Science qui renaît. Ceci étant, c'est plutôt toi qui devrais me remercier de toute cette connaissance que je suis sur le point de t'apporter à travers ce manuscrit.

Liste des abréviations

ABP(s) : Analogue(s) du Bleu de Prusse

TMOS : TétraMéthOxySilane

TMMS : TriMéthoxyMéthylSilane

P123 : Pluronic P123, ou poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol)

MET : Microscopie Electronique à Transmission

DRX : Diffraction des Rayons X

DRX-PA : Diffraction des Rayons X aux Petits Angles

IRTF : spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

SAX : Spectroscopie d'Absorption des rayons X

XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure, une partie de la SAX

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure, une autre partie de la SAX

SQUID : Single Quantum Interference Device, un type de magnétomètre

FC-ZFC : Field Cooled –Zero Field Cooled, refroidi sous champ-sans champ

AC : alternative current, mode de champ alternatif du magnétomètre

MOF : Métal Organic Framework

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| <i>Liste des abréviations</i> | 5 |
| <i>Introduction</i> | 12 |
| | |
| <i>Chapitre 1 : Etat de l'art et objectifs</i> | 15 |
| <i>I. Les analogues du Bleu de Prusse</i> | 18 |
| A. Structure | 18 |
| B. Propriétés photomagnétiques de l'ABP Rb₂CoFe | 19 |
| C. Propriétés magnétiques des ABP | 21 |
| <i>II. Contrôle de la taille des particules d'ABP et influence sur leurs propriétés</i> ... | 22 |
| A. Synthèse de nanoparticules d'ABP en solution | 22 |
| i. Synthèse de particules nues | 22 |
| ii. Synthèse en présence d'agent confinant | 23 |
| iii. Discussion..... | 24 |
| B. Croissance limitée par une matrice | 25 |
| <i>III. Utilisation de la silice pour confiner la croissance des particules</i> | 26 |
| A. Silice obtenue par procédé sol-gel | 27 |
| B. Silice mésoporeuse ordonnée | 28 |
| C. Monolithes de silice mésoporeux chargés en ions métalliques | 31 |
| <i>IV. Objectifs de la thèse</i> | 33 |
| A. Utilisation de la stratégie de synthèse dans le cadre de la thèse | 33 |
| i. Modulation de la matrice hôte..... | 34 |
| ii. Variation de la chimie confinée dans la matrice hôte | 35 |
| B. Plan du manuscrit | 35 |
| | |
| <i>Chapitre 2 : Utilisation de matrice de silice comme nanoréacteur modulaire pour la synthèse de nanoparticules</i> | 39 |
| <i>I. Synthèse de composés de coordination à l'intérieur d'un nanoréacteur de silice</i> | 41 |
| A. Synthèse de nanoréacteurs de silice chargés en ions cobalt | 41 |
| B. Utilisation des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules d'ABP Rb₂CoFe | 42 |
| i. Confinement de la synthèse | 42 |
| ii. Mode opératoire | 43 |
| iii. Caractérisations du composé..... | 43 |

| | | |
|---|---|-----------|
| C. | Utilisation des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules d'ABP CoFe ... | 46 |
| D. | Utilisation des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules d'ABP NiFe et NiCr | 49 |
| i. | Monolithes chargés au nickel | 49 |
| ii. | Synthèse de nanoparticules d'ABP NiFe..... | 50 |
| iii. | Synthèse de nanoparticules d'ABP NiCr..... | 52 |
| E. | Versatilité de la chimie en milieu confiné : extension de la synthèse à d'autres composés de coordination | 54 |
| i. | Synthèse de Co(pyrazine)[Pt(CN) ₄]..... | 54 |
| ii. | Synthèse de Co ₃ (benzene-1,3,5-tricarboxylate) ₂ | 57 |
| F. | Conclusion | 59 |
| II. | <i>Mise en œuvre de la versatilité de la chimie sol-gel en présence d'agents structurants pour l'étude de l'effet de la mise en forme sur les propriétés physiques de nanoparticules.....</i> | 59 |
| A. | Organisation de la matrice | 60 |
| B. | Nature chimique de la matrice | 63 |
| C. | Concentration en cations métalliques | 66 |
| D. | Formation de nanoparticules dans les matrices modifiées | 67 |
| i. | Particules de CoFe dans une matrice d'organisation variable..... | 67 |
| ii. | Particules de CoFe dans une matrice de composition chimique variable. | 69 |
| iii. | Quantité variable de particules de CoFe | 69 |
| iv. | Particules d'ABP NiCr de concentration variable. | 70 |
| v. | Obtention de particules de NiFe anisotropes..... | 71 |
| E. | Tableau récapitulatif des composés | 71 |
| III. | <i>Conclusion.....</i> | 72 |
| | | |
| Chapitre 3: Utilisation des matrices de silice pour l'étude des propriétés magnétiques de nanoparticules | | 75 |
| I. | <i>Magnétisme de nanoparticules et superparamagnétisme</i> | <i>77</i> |
| II. | <i>Propriétés magnétiques du nanocomposite Hex_1_CoFe.....</i> | <i>78</i> |
| A. | Mesures magnétiques..... | 78 |
| B. | Discussion | 82 |
| III. | <i>Propriétés magnétiques de nanocomposites de matrices modifiées.....</i> | <i>83</i> |
| A. | Particules d'ABP CoFe dans des matrices d'organisation variable | 83 |
| i. | Propriétés magnétiques | 83 |
| ii. | Discussion | 85 |
| B. | Particules d'ABP dans une matrice de silice de composition chimique variable... .. | 86 |
| i. | Propriétés magnétiques | 86 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| ii. | Discussion | 88 |
| C. | Particules d'ABP CoFe de dilution variable..... | 88 |
| i. | Propriétés magnétiques | 88 |
| ii. | Discussion | 89 |
| D. | Particules de NiCr de concentration variable dans la silice | 90 |
| i. | Propriétés magnétiques | 90 |
| ii. | Discussion | 91 |
| E. | Conclusion | 92 |
| IV. | Conclusion..... | 93 |

Chapitre 4 : Photomagnétisme des nanocomposites $Rb_2CoFe@SiO_2$ 97

| | | |
|-------------|--|------------|
| I. | Effet photomagnétique dans Hex_1_RbCoFe | 99 |
| A. | Aimantation avant et après irradiation..... | 99 |
| B. | Mise en evidence du transfert d'électrons photo-induit dans le nanocomposite | 101 |
| II. | Caractérisation de l'état photo-excité de Hex_1_RbCoFe..... | 103 |
| A. | Propriétés magnétiques de l'état photo-excité dans Hex_1_RbCoFe | 103 |
| B. | Relaxation thermique de l'état métastable..... | 105 |
| C. | Effet de l'environnement sur la relaxation thermique..... | 108 |
| i. | Influence de l'organisation | 108 |
| ii. | Influence de la concentration en particules | 110 |
| iii. | Influence de la nature chimique des murs de silice | 110 |
| D. | Conclusion..... | 112 |
| III. | Caractérisation de Hex_1_RbCoFe avant irradiation..... | 112 |
| A. | Propriétés magnétiques de Hex_1_RbCoFe dans l'état fondamental | 112 |
| B. | Etude par spectroscopie d'absorption X | 114 |
| C. | Conclusion..... | 117 |
| IV. | Conclusion..... | 117 |

Chapitre 5 : Utilisation de la matrice de silice pour induire de nouvelles propriétés121

| | | |
|------------|--|------------|
| I. | Obtention d'un fragment de monolithe possédant une organisation à longue distance | 124 |
| A. | choix de la forme anisotrope du monolithe | 124 |
| B. | Determination de la taille et de l'orientation des domaines par DRX..... | 125 |
| II. | Propriétés magnétiques du nanocomposite $RbNiFe/SiO_2$..... | 128 |

| | |
|--|------------|
| III. Conclusion..... | 130 |
| Conclusion..... | 133 |
| ANNEXES | 137 |
| Annexe A : Synthèse des ABP par précipitation en solution | 139 |
| Annexe B : Résumé des techniques expérimentales de caractérisation des échantillons | 141 |
| Annexe C : Utilisation d'un magnétomètre à SQUID..... | 147 |
| Annexe D : Modèle pour calculer la concentration en particules dans un monolithe | 149 |
| Publications | 151 |

Introduction

Avec l'avènement de l'informatique, coïncide le début de l'ère de l'information. La quantité, ainsi que la puissance des machines de calculs ou ordinateurs, et donc le nombre d'informations qui sont créés et/ou traités sont en augmentation depuis maintenant plus de soixante ans. L'arrivée des réseaux, et surtout leur regroupement dans l'Internet qui permet l'échange ultra-rapide de ces informations sans condition de distance, a multiplié par un facteur exponentiel la quantité de données existantes et transitant à travers le monde à des vitesses proches de celle de la lumière. Or, qu'elles soient lues, utilisées, créées ou échangées, ces données nécessitent forcément d'être stockées pendant des temps suffisamment longs pour être accessibles aux humains, et demandent donc toujours plus d'espace (Figure 1).

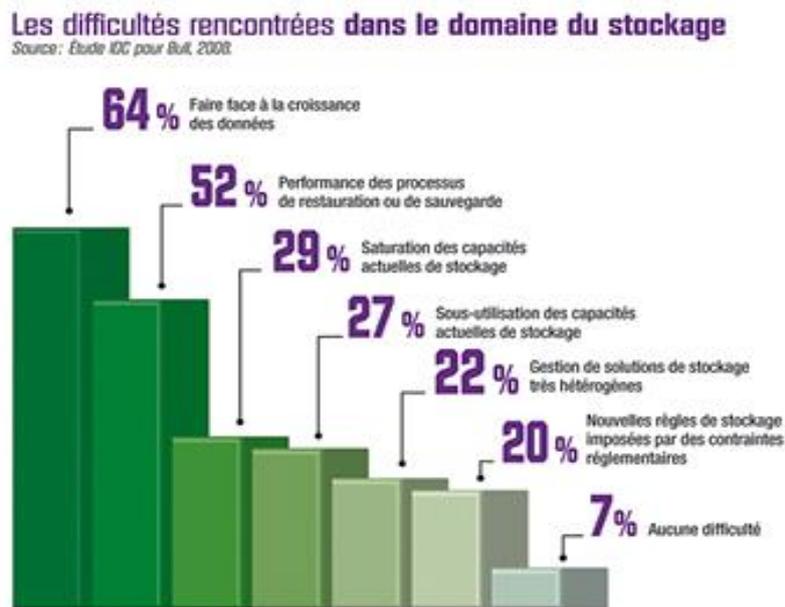


Figure 1 : Sondage recensant les principales difficultés associées au domaine du stockage de l'information. En première et troisième position figurent la question de l'espace de stockage insuffisant. D'après <http://www.linformaticien.com/dossiers/id/20023/pageid/10254/stockage-intelligent.aspx>

Pour les technologies de stockage, un compromis est à trouver : l'information doit se conserver longtemps sans s'effacer, mais doit également pouvoir être lue rapidement. L'outil actuel le plus satisfaisant en termes de capacité, de durée de conservation et de temps d'accès est le disque dur. L'information est ici enregistrée dans des particules ferromagnétiques à l'aide d'un champ magnétique. Aux deux sens que peut prendre l'aimantation de la particule le long d'un axe correspondent alors deux chiffres 0 et 1 permettant le codage de l'information en binaire. On parle ici de bistabilité magnétique, car les deux états présentent des propriétés magnétiques différentes. La taille des particules magnétiques utilisées est directement liée à la densité de stockage, et donc à la capacité du disque. Réduire cette taille fut, et reste un moteur de l'industrie électronique pour augmenter la capacité de stockage. La loi de Kryder (2005) constate une croissance fulgurante de la capacité des supports de stockages depuis 1990, qui a été multipliée par mille en 15 ans. Cependant une limite existe : le superparamagnétisme. En dessous d'une certaine taille, le magnétisme de la particule est sensible à l'agitation thermique, qui peut alors perturber l'aimantation imposée lors de l'écriture, et l'information s'efface. Pour pallier ce problème, plusieurs solutions ont été explorées, par exemple choisir des particules anisotropes afin de réduire l'effet de l'agitation thermique sur

l'aimantation. Récemment, de nouvelles solutions technologiques, utilisant des phénomènes physiques différents et donc de nouveaux matériaux, sont envisagées. C'est le cas par exemple des composés de coordination commutables.

Dans la famille des composés de coordination, certains possèdent des propriétés de bistabilité, c'est-à-dire qu'ils peuvent basculer entre deux états proches en énergie sous l'effet d'un stimulus externe comme la température ou la lumière, ce qui en fait donc de bons candidats pour le stockage de l'information. (Figure 2).

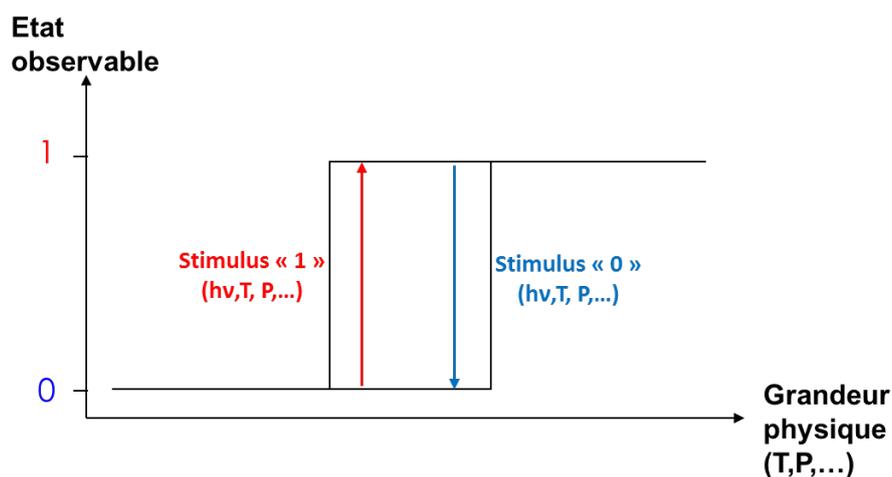


Figure 2 : principe de la bistabilité appliquée au stockage de l'information.

L'avantage de ces composés est la persistance de leur bistabilité à des tailles de particules extrêmement réduites, voire des molécules, ce qui fait de ces composés des solutions intéressantes en terme de densité de stockage. De plus, dans le cas d'un stimulus électromagnétique, les temps d'adressages sont extrêmement courts. Toutefois, il reste de nombreuses étapes à franchir avant d'envisager l'intégration de ces composés dans des applications réelles. L'une des difficultés les plus importantes est la mise en forme de ces matériaux à l'échelle nanométrique. Le problème est multiple : premièrement, le contrôle de la synthèse afin d'obtenir des particules de taille suffisamment réduites n'est pas une tâche aisée, à cause du processus même de formation de ces composés : ils sont obtenus par polymérisation inorganique, réaction difficile à maîtriser. Les quelques solutions proposées à l'heure actuelle ne sont pas universelles et ne s'appliquent qu'à certains composés. Deuxièmement, beaucoup de ces synthèses utilisent des conditions physicochimiques particulières ou des agents chimiques supplémentaires, ce qui rend la manipulation des composés finis très délicate. Dernièrement, la propriété de bistabilité souhaitée est sensible, et il n'est pas assuré qu'elle persiste aux tailles réduites envisagées (nanomètre et en-deçà). De plus les nanoparticules possédant une grande surface, les effets de l'environnement ou des conditions de synthèse sur le composé et donc ses propriétés sont très importants. Il est alors compliqué de savoir dans quelle mesure la mise en forme et la réduction en taille affectent chacun la propriété. Le choix du composé ainsi que de la mise en forme sont donc cruciaux pour progresser. Cependant, contrairement au magnétisme de nanoparticules, la science des nanoparticules de ces composés est encore à ses débuts, et très peu d'études peuvent être considérées comme une piste vers des solutions aux problèmes.

Le travail présenté ici a pour but le développement d'une mise en forme parfaitement contrôlée et non spécifique de composés fonctionnels sous forme de nanoparticules, afin de pouvoir utiliser leurs propriétés. Spécifiquement, la mise en forme utilisée, utilisant la voie «bottom-up »

d'accès aux tailles nanométriques, permet ainsi la modulation fine du composé, tant chimiquement que structurellement, pour l'étude de ses propriétés une fois mis en forme de plusieurs manières. En proposant non seulement des particules de taille nanométriques fonctionnelles, mais également en étudiant la relation entre leurs propriétés et la mise en forme grâce au contrôle apporté par notre voie de synthèse, nous espérons établir une base solide pour cette chimie et l'étude des propriétés physiques associées, et ainsi avancer d'un pas sur la route menant à l'application.

Le présent manuscrit comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre établit et justifie le choix des Analogues du Bleu de Prusse comme composés possédant une bistabilité exploitable, notamment le photomagnétisme, et décrit leur structure. Un état de l'art dans le domaine de la mise en forme de ces composés est ensuite présenté, pour finir par une description de la mise en forme développée au laboratoire ainsi que de sa pertinence pour cette étude.
- Le second chapitre montre les possibilités apportées en termes de synthèse par notre procédé combinant une mise en forme par voie sol-gel et la chimie de coordination. La pertinence, ainsi que les perspectives offertes par notre mise en forme sont évaluées de deux manières : d'une part en montrant la possibilité de synthèse de nanoparticules de divers composés de coordination, et d'autre part en faisant varier la mise en forme autour d'un même composé (magnétique ou photomagnétique) afin de permettre l'étude de son influence sur les propriétés dans les chapitres suivants.
- Dans un troisième chapitre, les propriétés d'un nanocomposite magnétique sont étudiées afin de valider notre approche pour le composé photomagnétique. Le magnétisme étant la propriété la plus utilisée pour le stockage de l'information, sa sensibilité aux effets de mise en forme (taille, environnement) à l'échelle nanométrique est connue et a été bien étudiée. En utilisant ainsi cette propriété modèle et la palette de nanocomposites synthétisés, nous montrons qu'il est possible d'établir la relation entre la mise en forme choisie et les propriétés magnétiques des particules.
- Dans un quatrième chapitre, le comportement du nanocomposite photomagnétique est analysé. La propriété à l'échelle nanométrique est comparée à celle du composé obtenu sous forme de poudre par précipitation en solution aqueuse, afin de déterminer l'effet de la taille. L'effet de l'environnement est également étudié en utilisant les composés préparés au chapitre deux. Grâce à cette étude, les spécificités du composé bistable une fois mis en forme sont mises en évidence, ce qui a permis une compréhension inédite de ces nanoparticules de composés de coordination, et ouvrir de nouvelles perspectives.
- Dans le dernier chapitre, la versatilité de mise en forme par la silice est utilisée pour induire une propriété spécifique et choisie dans un matériau. En couplant des particules de NiFe anisotropes, dont la forme est déterminée par les nanoréacteurs, et l'ordre à longue distance propre à la silice mésoporeuse, un matériau possédant une anisotropie magnétique à l'échelle macroscopique est obtenu. Ceci ouvre des possibilités inédites en matière de synthèse de composés fonctionnels sur mesure à l'échelle du nanomètre.

Chapitre 1 : Etat de l'art et objectifs

Dans des domaines tels que l'électronique, l'évolution technologique demande d'augmenter la performance des matériaux tout en réduisant leur taille. Or les composés utilisés traditionnellement ont été développés avant tout à l'échelle macroscopique, et la réduction en taille peut impacter la propriété souhaitée, comme c'est le cas pour le magnétisme qui sert actuellement au stockage de l'information. Un changement technologique, et donc de composés, est nécessaire.

Parmi les matériaux potentiellement intéressants pour le stockage de l'information, on trouve les polymères de coordination qui possèdent des propriétés de bistabilité électronique. Sous l'effet d'un stimulus extérieur, comme la température ou la lumière, l'état de ces composés change, par exemple de diamagnétique à magnétique. Cette propriété présente plusieurs avantages pour le stockage de l'information. Premièrement, la bistabilité pouvant être intrinsèquement moléculaire (et non collective comme le magnétisme), elle peut persister dans des objets de taille très réduite. Deuxièmement, la commutation photo-induite (photomagnétisme) est un phénomène physique à l'échelle de temps très courte, ce qui est particulièrement attractif pour réduire les temps d'adressage. Afin d'utiliser efficacement cette propriété, il est nécessaire d'intégrer ces composés dans des dispositifs, et donc de les obtenir sous forme de nanoparticules.

Plusieurs stratégies ont donc été mises en œuvre pour réduire la taille de ces composés d'une part, et les mettre en forme d'autre part. Cependant pour des composés de taille nanométrique, qui possèdent un rapport surface/volume beaucoup plus grand que des composés macroscopiques, l'influence de l'environnement est très importante. Des études de nanoparticules¹ et de films² de composés photomagnétiques ont montré des modulations des propriétés de commutation. Ces dernières peuvent être modifiées par la taille ou l'environnement directement au contact du matériau. Avant d'envisager des applications, il est donc nécessaire non seulement de contrôler la taille mais également de comprendre les effets imposés par la mise en forme qui peuvent impacter les propriétés. Un grand nombre de travaux à ce sujet existent dans le cas de nanoparticules magnétiques, en revanche le photomagnétisme de nanoparticules est moins bien décrit. Il existe très peu d'études systématiques reliant mise en forme et photomagnétisme.

Au laboratoire, une méthode d'obtention de nanoparticules d'un composé de coordination photomagnétique a été développée utilisant les pores d'une silice mésoporeuse comme nanoréacteur. La modularité de la chimie sol-gel, sur laquelle repose le confinement, rend possible la modification sélective des caractéristiques du nanoréacteur. En utilisant cette versatilité, il devrait alors être possible de dé-corréler les effets de la mise en forme sur les propriétés d'un composé photomagnétique. Toutefois, afin de valider cette approche, ces résultats doivent être comparés à ceux déjà présents dans la littérature. Or le manque d'information dans le cas du photomagnétisme nous pousse à utiliser dans un premier temps cette stratégie sur des composés possédant une propriété mieux connue à l'échelle nanométrique : le magnétisme.

Le travail présenté ici porte donc sur la synthèse modulaire de nanocomposites magnétiques et photomagnétiques afin d'obtenir des nanoparticules de composés aux propriétés parfaitement définies et comprises, utilisables dans des applications. Les composés de coordination choisis pour l'étude sont les Analogues du Bleu de Prusse (ou ABP). En effet les composés de cette famille peuvent présenter des propriétés magnétiques ou des propriétés de photo-commutation. De plus étant donné qu'ils appartiennent à la même famille, les voies de synthèse pour les obtenir ainsi que leurs structures cristallographiques sont très proches. Par conséquent des effets similaires de mise en forme peuvent être anticipés pour les ABP magnétiques et photomagnétiques, ce qui permet leur comparaison.

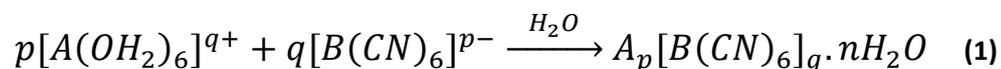
Dans cette partie, nous présentons en premier lieu les ABP qui seront étudiés en détail dans la suite du manuscrit. Puis une revue des principales méthodes d'obtention de nanoparticules de ces composés est effectuée, et les effets de la réduction en taille ainsi que de la mise en forme sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques sont décrits, avant de présenter la méthode choisie et les objectifs de ce travail.

I. Les analogues du Bleu de Prusse

Le composé à l'origine de ce travail est l'ABP à base d'ions cobalt et de fer contenant des cations rubidium qui peut posséder, lorsque sa stœchiométrie est bien contrôlée, des propriétés de photo-commutation. Afin de pouvoir comparer les résultats, les composés magnétiques utilisés pour la validation de la méthode d'étude doivent être affectés de la même manière par la mise en forme, c'est-à-dire qu'ils doivent être proches chimiquement de ce composé de départ et être obtenus par une réaction similaire. Nous avons donc choisi d'autres composés de la même famille des ABP : (i) L'analogue à base de cobalt et fer sans cations alcalins, qui est ferrimagnétique, (ii) l'analogue à base de nickel et de fer qui est ferromagnétique, (iii) l'analogue à base de nickel et chrome qui est également ferromagnétique. De plus, l'ABP à base de cobalt et fer a une structure électronique proche de celle de l'état photo-excité de l'ABP contenant du rubidium³, c'est donc un composé modèle idéal.

A. Structure

Les ABP sont des polymères de coordination qui sont généralement synthétisés en solution aqueuse par réaction entre une base de Lewis, un hexacyanométallate de formule chimique $[B(CN)_6]^{p-}$, et un acide de Lewis, un cation métallique hydraté $[A(OH_2)_6]^{q+}$. L'équation de la réaction de formation des ABP en solution aqueuse est la suivante **(1)**:



Ce polymère inorganique constitué d'enchaînements B-CN-A parfaitement définis, cristallise dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées⁴, groupe d'espace Fm3m. Une maille élémentaire est représentée **Figure 1-1**.

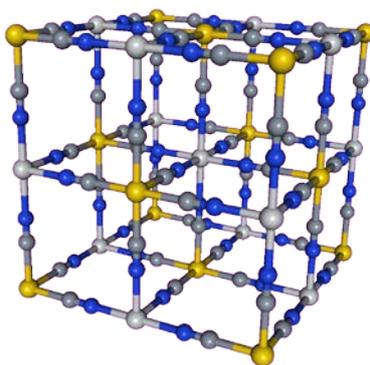


Figure 1-1 : Schéma de la structure d'une maille élémentaire d'un Analogue du bleu de Prusse.

Les atomes A occupent les positions de Wyckoff 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) tandis que les entités B occupent les positions 4a (0,0,0)³. Le taux d'occupation du site 4a dépend de la stœchiométrie q/p.

Dans la première série des métaux de transition, une stœchiométrie fréquente est p/q= 3/2, où l'ion A est au degré d'oxydation +II et l'ion B au degré d'oxydation +III. La formule chimique pour une maille élémentaire de ces composés est alors $A_4^{II}[B^{III}(CN)_6]_{8/3} \square_{1,3} \cdot nH_2O$ avec 1,3 de lacunes (\square) en

entités $[B^{III}(CN)_6]$ afin d'assurer la neutralité électronique. Au voisinage des sites vacants en entités $[B(CN)_6]^p$, les ions A^{q+} complètent leurs sphères de coordination par une ou plusieurs molécules d'eau. La composition moyenne de la première sphère de coordination de l'atome A est ainsi $A(NC)_4(OH_2)_2$. Le réseau contient également des molécules d'eau zéolitiques autour des positions de Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) c'est-à-dire au centre des octants de la maille, qui ne sont pas coordonnées aux ions A^{q+} . C'est le cas de l'ABP formé à partir d'ions cobalt (II) et d'hexacyanoferrates (III), de formule $Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7\frac{1}{3}}.nH_2O$ appelé ABP CoFe par la suite. Sa maille élémentaire est schématisée **Figure 1-2a**.

Lorsque la synthèse des ABP est réalisée en présence de cations alcalins, ceux-ci peuvent s'insérer dans la structure. Ils se répartissent dans les positions 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) et ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). L'insertion des cations alcalins entraîne l'insertion d'entités $[B^{III}(CN)_6]$ supplémentaires pour compenser la charge. La formule chimique générale, pour une maille élémentaire, est alors $C_xA''_4[B^{III}(CN)_6]_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}.nH_2O$ pour $p=3, q=2$, et $0 \leq x \leq 4$. Dans cette formule, C est un cation alcalin (Na^+, K^+, Rb^+ ou Cs^+). Dans le cas où deux cations sont insérés dans la maille, une structure semi-lacunaire est obtenue, elle est représentée **Figure 1-2b**. C'est le cas de l'analogue à base d'ions cobalt et fer formé en présence d'un excès de cations Rubidium, de formule $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3,3}\square_{0,7}.nH_2O$ et appelé Rb_2CoFe dans la suite.

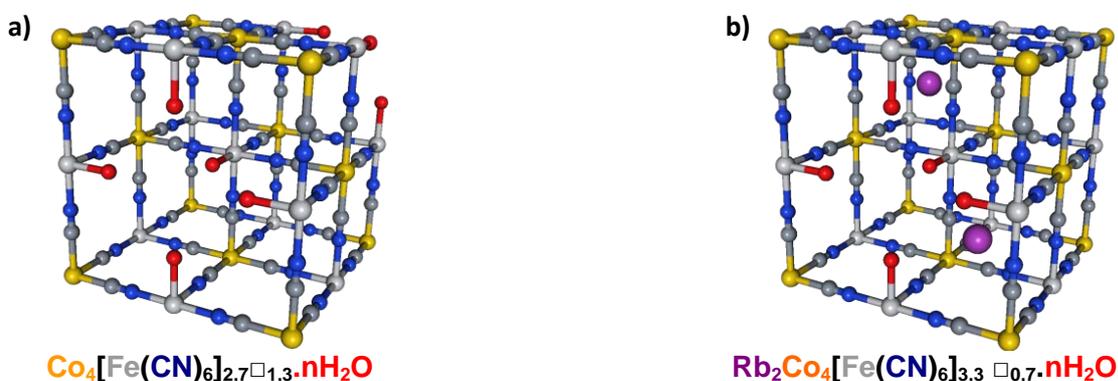


Figure 1-2 : Schéma de la structure d'une maille élémentaire d'un analogue du bleu de Prusse avec $p=3$ et $q=2$ pour a) CoFe, b) Rb_2CoFe . Les hydrogènes ont été omis par clarté.

Pour la structure cubique des ABP, les valeurs des paramètres de maille sont comprises entre 9,9 et 10,9 Å.⁵⁻⁶ La longueur de la liaison CN reste proche de 1,14 Å et le paramètre de maille reflète les variations des distances A-N (principalement) et C-B.

En se limitant à la première série des métaux de transition, il est possible d'obtenir, à partir des couples A/B, un grand nombre de composés nommés communément «ABP AB», tels que le composé de formule chimique $Ni_4[Fe(CN)_6]_{2,7\frac{1}{3}}.nH_2O$, appelé ABP NiFe dans la suite, ou encore le composé de formule chimique $Ni_4[Cr(CN)_6]_{2,7\frac{1}{3}}.nH_2O$, appelé ABP NiCr par la suite. En ajoutant à cela la possibilité d'insérer des cations alcalins dans la structure, la chimie des analogues du bleu de Prusse offre une grande variété de compositions chimiques et donc de propriétés.

B. Propriétés photomagnétiques de l'ABP Rb_2CoFe

Le premier effet de commutation dans un ABP a été mis en évidence en 1996 par l'équipe de K. Hashimoto⁷, qui a montré l'existence d'un phénomène d'aimantation photo-induite à basse température dans un ABP CoFe de composition chimique $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6].6,9H_2O$. Depuis, des propriétés semblables ont été mises en évidence dans d'autres ABPs comme les ABP MnFe⁸, FeCr⁹ ou CoOs¹⁰. Cet effet photomagnétique confère des propriétés de bistabilité aux matériaux, ce qui en fait de bons candidats pour le stockage de l'information.

allonge la liaison Co-N. C'est cette modification structurale accompagnant le transfert d'électron qui augmente la barrière ΔE , et confère à l'état métastable un long temps de vie à basse température avec une température de relaxation thermique aux alentours de 110 K¹¹. Cette propriété de commutation est intrinsèquement moléculaire. Le transfert d'électron n'est pas un phénomène collectif : il est présent à l'échelle de la paire CoFe. Des expériences visant à remplacer les paires CoFe photomagnétiques dans un ABP de formule $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ par des paires ZnFe ou CoCo non-photomagnétiques ont observé la persistance de l'effet photomagnétique jusqu'à 75% de substitution.¹⁴ L'effet a également été observé dans des composés moléculaires formés de moins d'une dizaine de paires CoFe.¹⁵ Il devrait donc être possible de réduire la taille des particules sans perdre la propriété photomagnétique recherchée.

C. Propriétés magnétiques des ABP

Les propriétés magnétiques des ABP ont fait l'objet de nombreuses études, et ont été rationalisées grâce au modèle orbitalaire de l'interaction d'échange de Kahn et Briat¹⁶. La constante de couplage J entre les moments magnétiques des deux centres métalliques A et B, qui peut être décrite comme la somme des intégrales d'échange, dépend du nombre et de la nature des chemins d'échange entre 2 électrons célibataires des deux ions **(2)**.

$$J = 2k + 4\beta S \quad (2)$$

Avec k l'intégrale d'échange entre les électrons de chaque orbitale (toujours positif), β l'intégrale de résonance mono électronique (toujours négative) et S l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales. S'il existe plus d'un électron célibataire sur les centres métalliques, il suffit de sommer J pour tous les couples d'électrons existants. Il est ainsi possible de prévoir le comportement magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme ou ferrimagnétisme) d'un ABP à partir de la configuration électronique des centres métalliques¹⁷. La température de curie du matériau T_c est proportionnelle à J , selon l'équation de Néel **(3)**.

$$k_B \cdot T_c = \frac{z \cdot |J| \cdot (C_A \cdot C_B)^{1/2}}{N_A \cdot g^2 \cdot \beta^2} \quad (3)$$

Dans cette expression, k_B est la constante de Boltzmann, z est le nombre de voisins magnétiques, C_A et C_B les constantes de Curie des ions A et B, N_A la constante d'Avogadro, g le facteur de Landé et β le magnéton de Bohr.

L'ABP CoFe, le plus proche électroniquement de l'état métastable de l'ABP Rb_2CoFe , est composé des centres métalliques $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ portant trois électrons non appariés et $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ portant 1 électron non apparié. Le couplage entre ces centres magnétiques est de nature antiferromagnétique, ainsi le spin total d'une paire CoFe est $S=1$. L'ABP CoFe est ferrimagnétique sous sa T_c de 16 K¹⁸.

La versatilité de la chimie des ABP permet de remplacer dans l'ABP CoFe l'un des deux centres métalliques de manière à rendre l'interaction d'échange ferromagnétique. Ainsi en remplaçant les ions cobalt par des ions nickel, on obtient l'ABP composé d'ions Ni^{II} (2 électrons non appariés) et d'ions $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ (1 électron), pour un spin total par paire de $S = 3/2$. Cet ABP NiFe a une T_c de 23 K¹⁹. Dans le but de maximiser le moment magnétique pour les mesures magnétiques, il est possible d'augmenter le moment total de la paire métallique, tout en gardant le couplage ferromagnétique. En choisissant l'ion Cr^{III} à la place de l'ion $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$, on forme l'analogie NiCr qui possède un spin total par paire $S = 5/2$, et une T_c de 53 K¹⁵.

Les ABP pouvant posséder des propriétés de magnétisme et de commutation, un grand nombre d'applications peuvent être envisagées. Le contrôle de la taille et de la mise en forme de composés fonctionnels est nécessaire pour leur insertion dans des dispositifs, et plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature.

II. Contrôle de la taille des particules d'ABP et influence sur leurs propriétés

La synthèse des polymères de coordination en général, et des ABP en particulier, repose principalement sur la capacité des réactifs, ou précurseurs, à s'assembler pour former le matériau. En effet, ces unités primaires sont des complexes métalliques et/ou des ligands, qui sont souvent réactifs l'un vis-à-vis de l'autre et forment des liaisons définies par la nature (structure électronique) du métal et des ligands. Yaghi²⁰ parle de synthèse « réticulaire », car le réseau s'étend spontanément de manière périodique. Ceci peut être un avantage, mais également un inconvénient dans le cas de la synthèse de nanoparticules où la taille doit être limitée.

Parmi les voies employées pour le contrôle de la taille des particules, on peut distinguer les voies en solution, avec ou sans agent de contrôle, et les voies confinées, où la croissance est limitée par la présence d'une matrice. La synthèse à partir des monolithes de silice mésoporeuse utilisée dans ce travail fera l'objet d'une attention particulière dans une partie suivante.

A. Synthèse de nanoparticules d'ABP en solution

La synthèse des ABP s'effectuant traditionnellement par précipitation en solution aqueuse, une première idée pour obtenir des nanoparticules de ces composés est de modifier les paramètres physicochimiques du milieu réactionnel pour limiter la taille des particules.

i. Synthèse de particules nues

La stabilisation de nanoparticules en solution peut s'effectuer uniquement grâce aux interactions électrostatiques entre nanoparticules, qui portent une charge de surface. Si la répulsion coulombienne entre deux particules de même charge est plus forte que les interactions attractives (van der Waals, forces de déplétion), les particules atteignent un état d'équilibre où elles sont dispersées au maximum dans la solution. En jouant sur la concentration et la nature des réactifs, on peut ainsi moduler la taille des particules et limiter l'agrégation. Cette méthode a été développée dans le cas des analogues du bleu de Prusse par Catala *et al.*, qui a ainsi synthétisé des particules d'ABP NiCr contenant des ions césium, d'une taille d'environ 10 nm, ainsi que des hétérostructures formées d'un cœur et d'une coquille de deux ABP différents.²¹

Une hétéro-structure contenant l'ABP Rb₂CoFe a été réalisée par l'équipe de Talham²², en utilisant ce procédé. Les particules, d'une taille comprise entre 100 et 300 nm, ont une architecture cœur-coquille ou cœur-coquille-coquille, en alternant l'analogue Rb₂CoFe et l'analogue NiCr contenant des ions alcalins (K, Cs ou Rb). Un effet de la coquille de NiCr sur le cœur photomagnétique RbCoFe a été observé²³, comme présenté en **Figure 1-5**. Ici la structure cristallographique de l'ABP RbCoFe est modifiée par la présence d'une coquille de NiCr, car les deux ABP ont un paramètre de maille différent, et dépend de l'épaisseur de la coquille. De plus, lors de la photo-excitation, le changement de paramètre de maille qui accompagne le transfert d'électron (Co^{III}(BS)Fe^{II} ->Co^{II}(HS)Fe^{III}(BS)) est beaucoup moins prononcé (coquille de 9 nm) voire disparaît complètement (coquille de 25 nm).

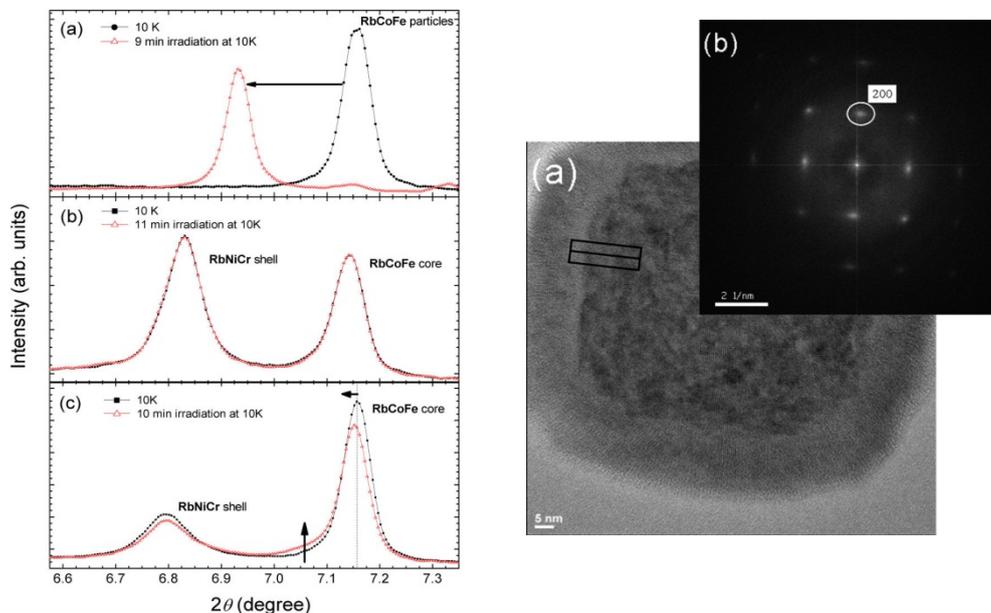


Figure 1-5 : Gauche : Position de la raie de diffraction (400) avant et après irradiation à 10K pour (a) des particules d'ABP RbCoFe nues (diamètre 50 nm), (b) des particules RbCoFe@RbNiCr (coquille de 25 nm), (c) des particules de RbCoFe@RbNiCr (coquille de 9 nm). Droite : a) cliché de microscopie électronique à transmission (MET) des particules RbCoFe@RbNiCr (coquille de 25 nm). b) diffraction de la même particule. D'après Presle *et al.*^{23b}

ii. Synthèse en présence d'agent confinant

Les particules d'ABP obtenues traditionnellement par mélange de deux solutions de précurseurs, comme décrit plus haut (§1.A), ont en général une taille de l'ordre de la centaine de nanomètre, qui varie avec les conditions réactionnelles (concentration, vitesse d'addition). En 2003, pour limiter la taille des particules de bleu de Prusse, Uemura *et al.*²⁴ rajoutent à leur solution d'ions Fe^{2+} un polymère organique, du poly(vinylepyrrolidone)(PVP) ou du poly(diallyldi-méthylammonium chloride) (PDDA), avant l'ajout de la solution de ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. L'interaction entre les ions divalents et le polymère stabilise les particules à une taille dépendant de la quantité de PVP introduite dans le milieu. Des nanoparticules de Bleu de Prusse ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) sont alors obtenues, d'une taille variant entre 6 et 30 nm. Ces particules étant recouvertes d'une couche de polymères, elles sont re-dispersibles dans tous les solvants organiques.

Des nanoparticules photomagnétiques d'un composé dérivé du bleu de Prusse à base de molybdène et cuivre ont été synthétisées par Catala *et al.* en suivant cette même méthode²⁵. Les particules ainsi obtenues sont des nano-bâtonnets, de taille environ $70 \times 10 \text{ nm}^2$, qui peuvent être organisées sous forme de film sur une surface. Le photomagnétisme de ce système a été étudié (Figure 1-6).

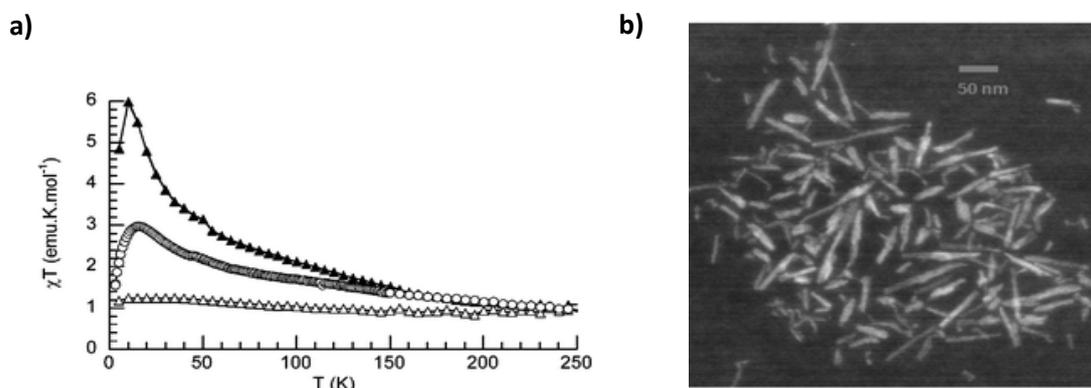


Figure 1-6 : a) Susceptibilité magnétique en fonction de la température après irradiation d'un film de $\text{Mo}(\text{CN})_8\text{Cu}_2$ non mis en forme (cercles), de nanoparticules déposées sur une surface (triangles pleins), et de nanoparticules après chauffage à 300 K (triangles). b) MET des nanoparticules. D'après Catala *et al.*²⁵

L'effet de photo-conversion attribué à un transfert de charge $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ (puis plus tard à une conversion de spin de l'ion Mo^{26}) observé pour ces particules est plus important que dans le composé massif identique. L'explication donnée est une meilleure pénétration de la lumière dans le cas d'un film de nanoparticules.

Cette même voie de synthèse a été appliquée à l'ABP Rb_2CoFe par l'équipe de Talham^{2,27}. Des particules de plusieurs tailles entre 3 et 13 nm de diamètre avec une bonne dispersion en taille, recouvertes de PVP, ont ainsi été synthétisées. L'effet de changement d'aimantation sous l'effet de la lumière, attribué au transfert de charge $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, est bien observé dans ces particules mais le comportement des particules dépend de leur taille, comme présenté sur la **Figure 1-7**. Les particules les plus grosses (10 et 13 nm) présentent un ordre magnétique avant irradiation, ainsi qu'une température de relaxation thermique de l'état excité (au-dessus de laquelle l'aimantation après irradiation est égale à l'aimantation avant) de 20 K dans les deux cas.

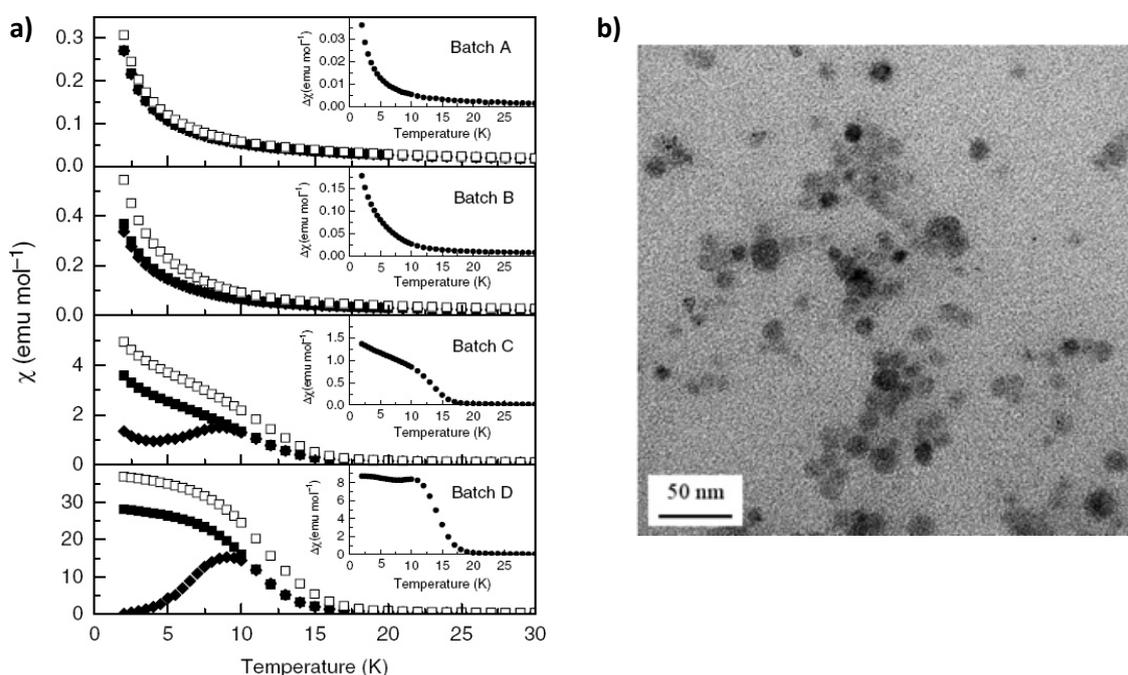


Figure 1-7 : a) Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour des particules $\text{Rb}_2\text{CoFe}@PVP$ de 3, 7, 10 et 13 nm (de haut en bas). L'insert représente la différence entre aimantation avant et après irradiation. b) cliché MET des particules. (Pajeroski *et al*²⁷).

iii. Discussion

Compte tenu du grand rapport surface/volume de ces particules, les polymères directement au contact des nanoparticules peuvent exercer une influence notable sur les propriétés des composés. Il est intéressant de voir que les particules de Rb_2CoFe de plus de 10 nm présentent un comportement magnétique dans l'état initial (**Figure 1-7**)²⁷, alors que le composé de même composition chimique obtenu sous forme de poudre est majoritairement composé de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ qui sont diamagnétiques¹¹. Ceci a été attribué à une transformation incomplète $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ lors de la synthèse de l'ABP. Il est possible que le polymère, en interagissant avec les ions Co^{2+} pendant la synthèse, empêche le transfert de charge qui accompagne normalement la formation de l'ABP Rb_2CoFe . Des effets similaires avaient déjà été observés par Uemura sur des particules de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ recouvertes de polymères^{24b}. Leur étude par spectroscopie UV montre effectivement une modification de la bande associée au transfert de charge $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, induite par les interactions entre les ions Fe^{II} et le polymère. De plus, le comportement magnétique des particules varie non seulement avec la taille des particules, ce qui est attendu, mais également suivant la nature du polymère utilisé^{23b}. Un changement de polymère n'a pas été tenté dans le cas de nanoparticules d'ABP

Rb₂CoFe, mais l'étude de Uemura sur les particules magnétiques de Bleu de Prusse laisse supposer que le comportement photomagnétique pourrait lui aussi être affecté.

Les particules obtenues par précipitation en solution sont donc idéales pour limiter l'effet de l'environnement. Toutefois il est difficile de récupérer ces particules sans agrégation et sans ajout d'un agent dispersant. Ces particules sont donc peu manipulables, tant pour la mise en forme que pour l'étude de leurs propriétés. Dans le cas des hétéro-structures, l'ABP Rb₂CoFe et l'espèce directement au contact sont en interaction, ce qui modifie les propriétés des deux composés et conduit même à la disparition de la photo-excitation dans le cas d'une coquille trop épaisse^{22b}.

Ces différentes méthodes de synthèses mettent en évidence l'influence des espèces à l'interface sur les propriétés du composé étudié, ainsi que la sensibilité des matériaux commutables à toute variation des conditions chimiques pendant la synthèse. Une possibilité pour contourner ce problème est d'envisager un confinement par une matrice physique.

B. Croissance limitée par une matrice

Une autre solution pour obtenir des nanoparticules est de limiter l'espace ou la quantité de réactifs disponibles pour la formation de la particule. Ceci peut être réalisé grâce à l'utilisation de matrices qui vont de la matière molle (émulsion) au solide (matrice d'oxyde) en passant par les polymères organiques étendus.

La première synthèse décrite est la synthèse en micro-émulsion, développée dans le cas des ABP par Mann *et al.*²⁸. Dans cette synthèse, une solution (généralement hydrophile) de chacun des précurseurs de l'ABP est stabilisée dans un milieu (généralement hydrophobe) sous forme de micro-émulsion inverse à l'aide d'un tensioactif. La réaction de précipitation de l'ABP a lieu à l'intérieur des micelles au moment de leur dimérisation, et la croissance de la particule est limitée par la quantité de précurseurs disponible dans chaque micelle, comme illustré en **Figure 1-8**²⁹.

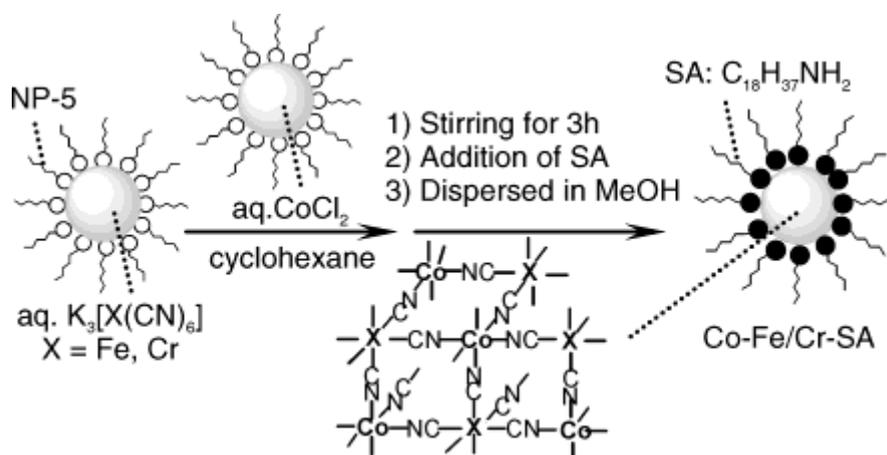


Figure 1-8 : Synthèse de nanoparticules d'analogue du bleu de Prusse en microémulsion, d'après Yamada *et al.*²⁹.

Des nanoparticules d'ABP NiCr magnétiques, d'une taille de 3±1 nm ont ainsi été synthétisées par l'équipe du professeur Mallah³⁰ en 2003. La taille très réduite de ces particules a un impact fort sur leurs propriétés magnétiques : ces particules sont superparamagnétiques.

Aucune synthèse d'ABP photomagnétique par cette méthode n'a été décrite. En effet celle-ci nécessite un bon contrôle de l'émulsion afin d'obtenir des micelles avec une dispersion en taille faible. De plus, s'il n'est pas lavé le tensioactif peut se fixer à la surface de la particule finale et modifier ses propriétés, et l'élimination du tensioactif sans modifier les particules est parfois

impossible, ou peut provoquer une agrégation des particules. D'autres voies de synthèses, moins délicates à mettre en œuvre, ont été développées ensuite.

Deuxièmement, le confinement de la croissance peut également être effectué grâce à des matrices solides, en utilisant la porosité d'un solide pour limiter la croissance. C'est alors souvent la taille de la porosité et la disponibilité des réactifs qui limite la taille des particules obtenues à l'intérieur. Des matrices de type polymère organique³¹ peuvent ainsi être utilisées, en se servant de la flexibilité inhérente à la chimie des polymères pour former facilement une matrice convenable. Les propriétés magnétiques de nanoparticules d'ABP NiFe enfermées dans des billes de chitosane révèlent à nouveau des effets d'interaction avec la matrice, mais également une modification des propriétés lorsque les billes de chitosane sont dissoutes dans une solution aqueuse acide^{31c}. Les suspensions colloïdales ainsi formées, où les particules sont solubilisées grâce à une coque de chitosane, ont des propriétés magnétiques différentes selon la dilution des particules, comme décrit sur la **Figure 1-9**.

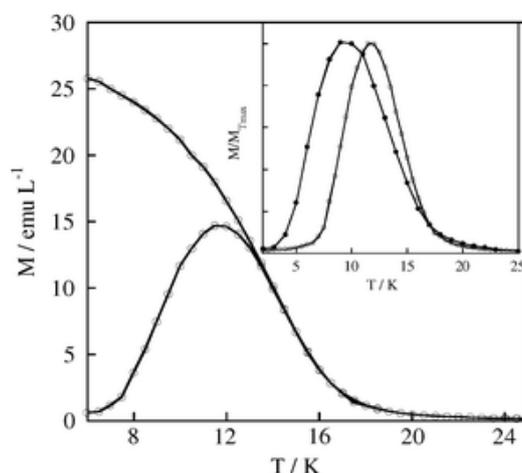


Figure 1-9 : Courbes FC-ZFC de nanoparticules d'ABP NiFe@chitosan en solution aqueuse. L'insert montre l'effet d'une dilution 1/8 sur le maximum de la courbe ZFC. D'après Folch *et al.*^{31c}

Aucune synthèse de composé photomagnétique dans ces matrices n'a été détaillée dans la littérature ; cependant il est probable que l'influence de ces matrices soit la même que celles des agents stabilisants organiques utilisés par Uemura *et al.*^{24b}.

Afin de limiter l'influence chimique de la matrice lors de la synthèse des nanoparticules, une méthode de synthèse utilisant un oxyde inerte, la silice, a été développée au laboratoire.³² Cette matrice possède plusieurs avantages : outre le fait qu'elle ne joue aucun rôle dans les réactions de formation de l'ABP, ses propriétés optiques dans le visible sont très bonnes, ce qui est important pour des propriétés utilisant la lumière comme la photocommutation. De plus, la synthèse de silice peut s'effectuer par voie sol-gel, ce qui apporte une énorme flexibilité tant sur le plan de la chimie que de la mise en forme.

III. Utilisation de la silice pour confiner la croissance des particules

La méthode utilisée au laboratoire repose sur la polymérisation inorganique d'alcoxydes de silicium en oxyde de silicium SiO_2 (ou silice) par voie sol-gel. Le procédé sol-gel permet d'obtenir des oxydes métalliques dans des conditions dites de chimie douce, et rend accessible une grande variété de mises en forme³³, notamment des films minces ou des monolithes comme dans ce travail. Une description rapide du procédé sol-gel sera donc présentée en premier lieu. Dans notre cas, la porosité de la silice est contrôlée grâce à l'ajout pendant la synthèse d'un agent structurant, et ces

pores servent ensuite de nanoréacteurs pour la synthèse des nanoparticules. Ce procédé sera développé dans une seconde partie.

A. Silice obtenue par procédé sol-gel

La polymérisation des alcoxydes de silicium met en jeu des réactions d'hydrolyse-condensation décrites **Figure 1-10**.

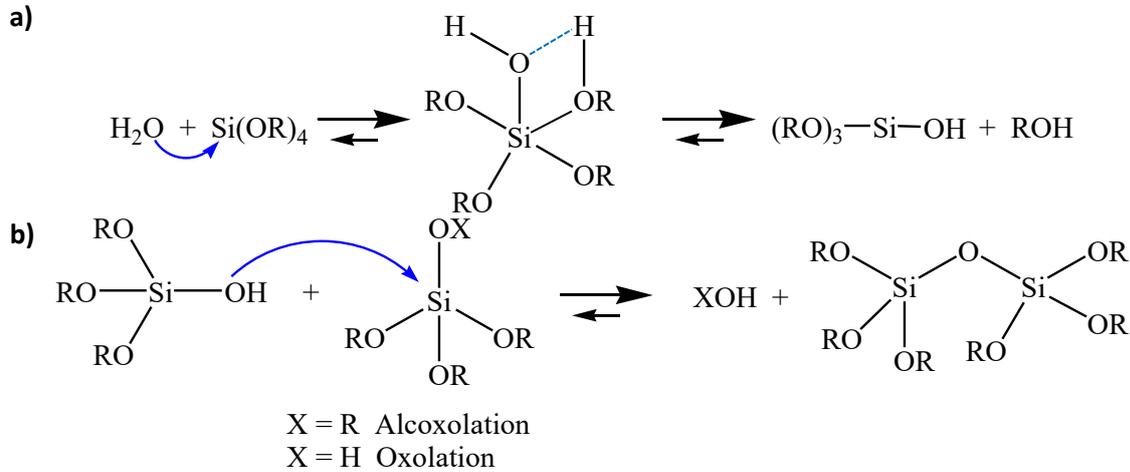


Figure 1-10 : (a) Hydrolyse et (b) condensation d'un alcoxyde de silice.

Le précurseur de la silice est activé par réaction avec l'eau (**Fig.1-10a**), et le précurseur hydrolysé réagit avec un autre précurseur (modifié ou non) pour former des ponts Si-O-Si (**Fig.1-10b**). Cette réaction se poursuit pour former des espèces en solution composées de plusieurs centres Si. On a alors une suspension d'oligomères de silice, appelée un sol. Cette réaction est souvent catalysée par la présence d'acide ou de base. La condensation peut continuer jusqu'à ce qu'un réseau de liaisons Si-O-Si occupe tout le volume de la solution, piégeant ainsi les molécules de solvant restantes : c'est le gel. La condensation se poursuit ensuite tant qu'il existe encore des fonctions Si-OH réactives, durcissant le gel. Cette étape est appelée étape de vieillissement.

Le sol étant formé d'oligomères de silice en suspension, il peut être mis en forme, par exemple en film mince par spin- ou dip-coating sur un substrat, ou en fibre par extrusion. La **figure 1-11** présente la variété de mises en forme possibles par voie sol-gel.

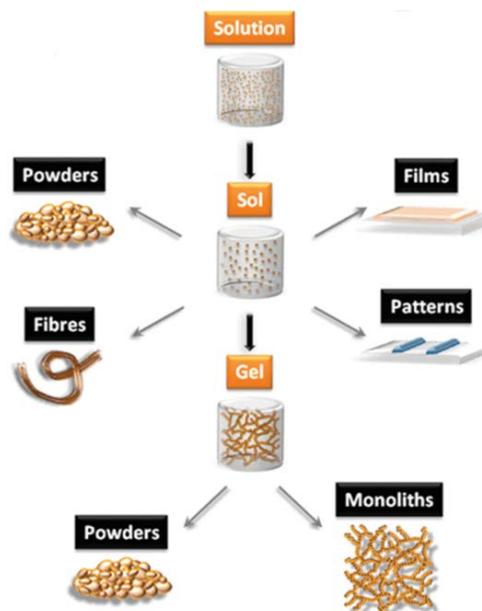


Figure 1-11 : Mises en forme d'un oxyde obtenu par voie sol-gel, d'après Sanchez *et al.*³³

Un gel de silice non structuré a été utilisé comme matrice pour la croissance de particules d'ABP CoFe par le groupe de Moore en 2003³⁴, en mélangeant les deux précurseurs (nitrate de cobalt et ferricyanure de potassium) au sol. Les particules ainsi obtenues ont une taille entre 8 et 10 nm avec une bonne dispersion en taille. Cependant le composé précipitant avant la gélification, le confinement ici n'est probablement pas dû à la limitation de l'espace par une matrice solide, mais plutôt à la dilution des précurseurs dans le milieu.

Au laboratoire, des particules d'ABP Rb₂CoFe ont été synthétisées à l'intérieur d'un xerogel, c'est-à-dire un gel sec³⁰. Cette fois ci, la synthèse de l'ABP s'effectue après le vieillissement et le séchage du gel. Les particules obtenues par cette méthode ont un diamètre de 40±12 nm. La taille des particules étant cette fois limitée par la porosité du gel, la dispersion en taille des particules est liée à la porosité non-calibrée du gel. Si la taille des particules est déterminée par la taille des pores, une porosité contrôlée et bien définie est donc obligatoire afin d'obtenir une dispersion en taille satisfaisante. La méthode utilisée au laboratoire repose sur l'utilisation de silices mésoporeuses ordonnées, présentant une porosité calibrée.

B. Silice mésoporeuse ordonnée

Les silices mésoporeuses ordonnées sont des oxydes de silices obtenus en présence d'un agent structurant, présentant une porosité régulière et bien définie. Le diamètre des pores ainsi que leur périodicité sont déterminés par la nature de l'agent structurant utilisé, ainsi que sa concentration et son interaction avec le milieu environnant. En effet, ces agents structurants sont des tensioactifs (molécules amphiphiles), qui s'auto-organisent en solution en fonction de leur nature et de leur concentration (phase lyotrope), fournissant ainsi un patron autour duquel la silice peut gélifier. Une fois le gel obtenu, il suffit d'éliminer le tensioactif par décomposition thermique ou lavage pour libérer la porosité. Une des premières synthèses de ces matériaux dans la littérature a été décrite par des ingénieurs de la société Mobil en 1991³⁵. Le tensio-actif utilisé était du bromure de cetyltriméthylammonium (ou CTAB) qui a permis d'obtenir une poudre de silice (MCM 41) avec des pores parfaitement organisés en structure 2D-hexagonale, et présentant un diamètre de pores de 2 nm. Plus tard, en 1994, un matériau similaire a été obtenu à l'université de Santa Barbara (Californie) en utilisant un tensioactif de la famille des Pluronic³⁶. Il s'agit d'un copolymère triblocs possédant une partie hydrophobe (Polypropylène glycol) entourée par deux parties hydrophiles (Polyéthylène glycol). Sa formule ainsi que celle du CTAB sont données en **Figure 1-12**.

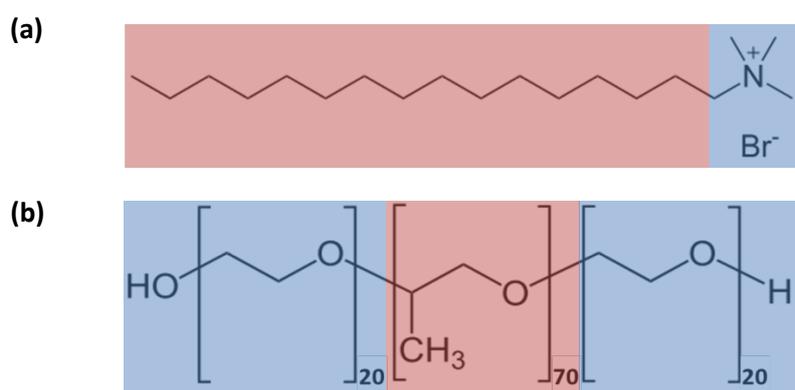


Figure 1-12 : (a) formule du CTAB et (b) formule du pluronic P123. Les parties hydrophobes ont été surlignées en rouge, les parties hydrophiles ont été surlignées en bleu.

Des particules d'ABP ont été obtenues dans une silice de type MCM-41 par Vo *et al.*³⁷ Une fois la silice formée autour du copolymère, la poudre de silice hybride est imprégné d'une solution de nitrate de cobalt. Les molécules de CTA⁺ sont partiellement échangées avec des ions Co^{II}, ce qui

assure la présence de précurseurs uniquement à l'intérieur des pores. Puis la silice est plongée dans une solution de ferricyanure de potassium, qui précipite en ABP au contact des Co^{II} , c'est-à-dire dans les pores, et la croissance des particules est ainsi limitée par la silice et le tensioactif restant. Des nanocomposites ABP/ SiO_2 ont ainsi été obtenus, dont les propriétés magnétiques ont été étudiées. Des propriétés différentes de celles de l'ABP CoFe sous forme de poudre, attribuées à la réduction en taille des particules ont été observées. La **Figure 1-13** présente les courbes d'aimantation du nanocomposite comparées à celles d'un ABP CoFe obtenu par précipitation en solution aqueuse.

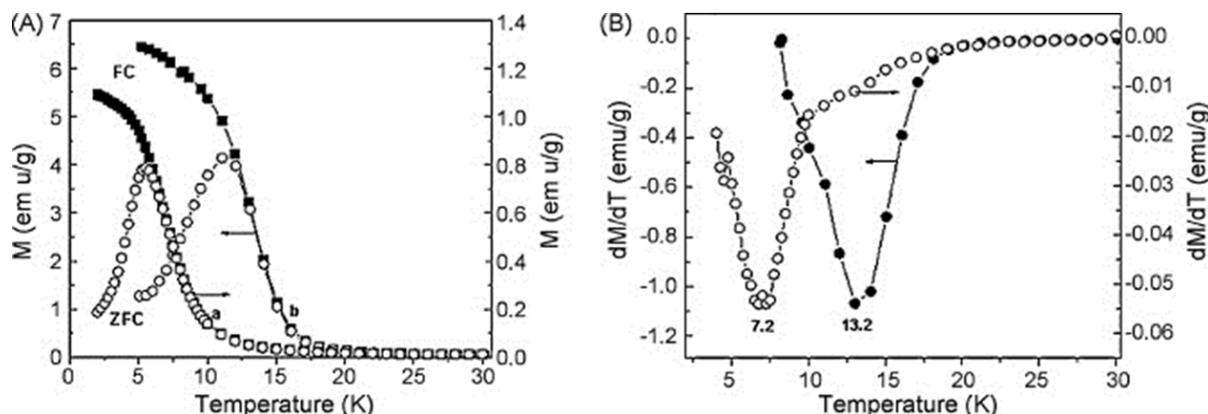


Figure 1-13 : A) courbes FC et ZFC pour le nanocomposite ABP CoFe/MCM-41 entre 2 et 30 K (a) et l'ABP CoFe poudre entre 5 et 30 K (b) à 15 Oe, (B) dépendance en température de la dérivée de l'aimantation pour le nanocomposite (cercles ouverts) et l'ABP CoFe poudre (cercles pleins) à 15 Oe. D'après Vo *et al.*³⁷

L'équipe de Larionova³⁸ a utilisé une méthode différente mais toujours à partir de silice mésoporeuse. L'intérieur des pores d'une silice mésoporeuse organisée, obtenue sous forme de poudre, a tout d'abord été fonctionnalisée (pyridine) pour permettre le greffage par complexation de l'un des précurseurs de l'ABP. En imprégnant successivement une poudre de silice mésoporeuse par des solutions de nitrate d'ions métalliques et de cyanométallate de potassium, les particules d'ABP croissent à l'intérieur des pores. La poudre a été lavée soigneusement entre chaque imprégnation afin de limiter la précipitation à l'extérieur. La silice a ensuite été dissoute à l'aide d'acide fluorhydrique pour récupérer les nanoparticules. Les particules ainsi obtenues sont de l'ordre de 6 nm, ce qui correspond au diamètre des pores^{38b}. Les nanocomposites synthétisés par cette méthode présentent un comportement superparamagnétique, caractérisé par la dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique en champ alternatif du composé (voir **Figure 1-14**). Cependant le comportement observé diffère du superparamagnétisme observé généralement pour des nanoparticules similaires. Les auteurs ne parviennent pas à complètement comprendre le comportement de ces nanocomposites, et proposent alors plusieurs hypothèses pour expliquer la déviation du comportement superparamagnétique attendu : anisotropie des spins à la surface ou interactions entre particules. Ces explications sont toutefois liées à la mise en forme du composé.

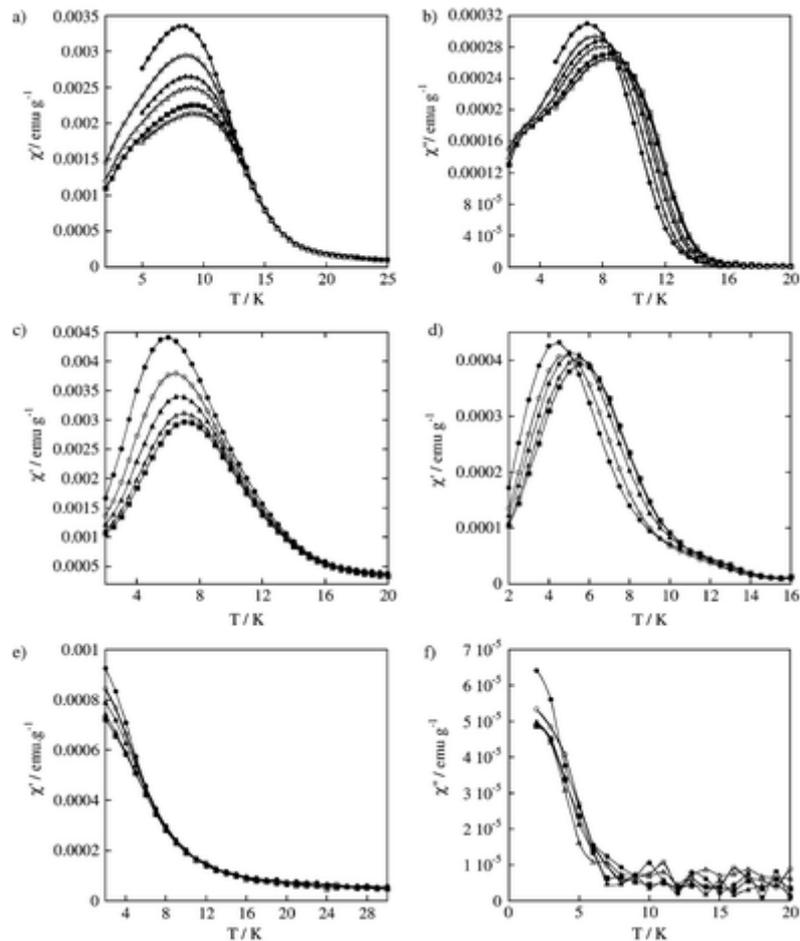


Figure 1-14 : dépendance en température de la susceptibilité en champ alternatif de nanoparticules d'ABP NiFe de taille variable, composante en phase χ' (a)taille $7,4 \pm 1,9$ nm, (c)taille $5,1 \pm 1,2$ nm et (e)taille $2,0 \pm 0,2$ nm (champ fixe 0 Oe) et composante en opposition de phase χ'' (b)taille $7,4 \pm 1,9$ nm, (d)taille $5,1 \pm 1,2$ nm et (f)taille $2,0 \pm 0,2$ nm. Fréquences: 1 Hz (\bullet), 9.98 Hz (\circ); 125 Hz (\blacktriangle), 499 Hz (\triangle), 998 Hz (\blacksquare) and 1498 Hz (\square). D'après Folch *et al.*^{38b}

Une autre utilisation de la silice mésoporeuse a été proposée par le même groupe en collaboration avec E. Prouzet³⁹. Cette fois-ci, des précurseurs de nitrate de cobalt et d'hexacyanoferrate ont été ajoutés pendant la synthèse de la matrice à l'étape de sol. Des nanoparticules d'ABP CoFe ont ainsi été formées dans le gel de silice par un processus dit de « chimie intégrative ». Ces particules, entre 2 et 5 nm de diamètre, sont plus petites que le diamètre des pores (Figure 1-15).

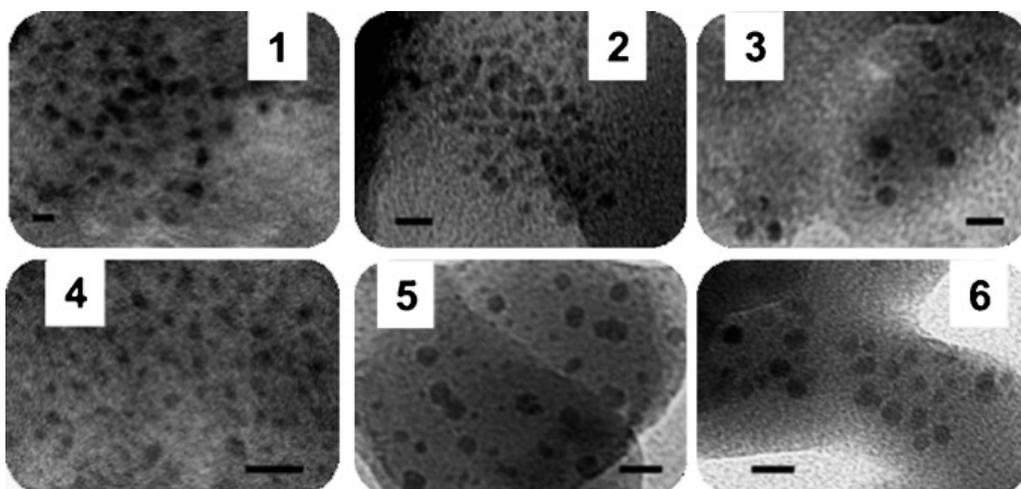


Figure 1-15 : Clichés de microscopie électronique à transmission (MET) des nanoparticules d'ABP CoFe obtenues dans la matrice de silice mésoporeuse avec des rapports molaires ABP/Silice croissants de 0,004 (1) à 0,04 (6). Toutes les barres d'échelles font 10 nm. D'après Lartigue *et al.*^{39b}

L'étude des propriétés magnétiques de ces nanocomposites révèle que les particules possèdent chacune un moment magnétique, et que le moment de chaque particule est influencé par les moments des particules alentours^{39b}. Ce comportement, qualifié de verre de spin (ou pseudo verre de spin), est indentifiable à partir de la dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique en champ alternatif du composé. Les courbes correspondant à ces mesures sont présentées en **Figure 1-16**.

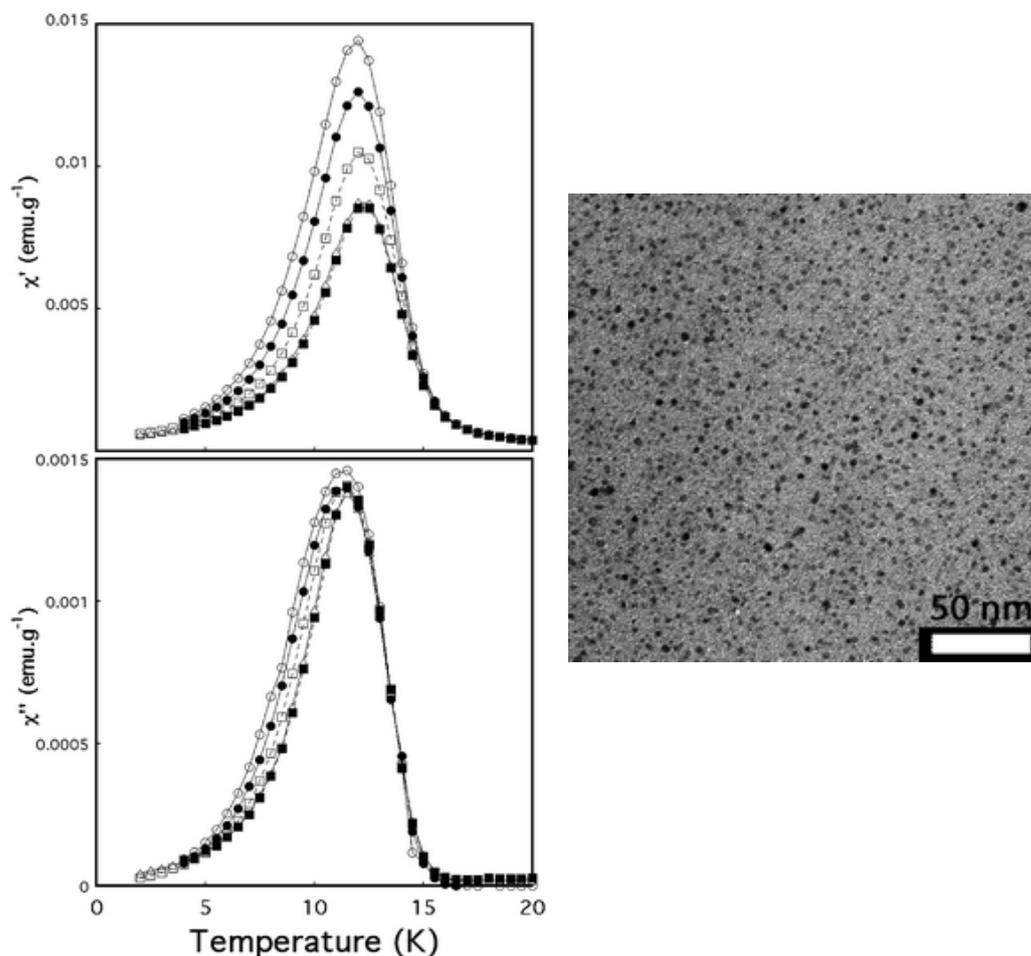


Figure 1-16 : Gauche : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique en champ alternatif, composantes en phase χ' (haut) et en opposition de phase χ'' (bas) pour un nanocomposite $\{\text{Co}_3[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_2\}_{0.07}\cdot\text{MSU}_{0.93}$ en champ fixe nul. Fréquences: 1 Hz (\circ), 9.99 Hz (\bullet), 125 Hz (\square), 998 Hz (\blacksquare) and 1498 Hz (\triangle). Droite : cliché MET des particules d'ABP CoFe récupérées après dissolution de la silice. D'après Mouawia *et al.*^{39a}

Le comportement des particules obtenu dans ces trois cas est différent, alors que les nanoparticules sont très semblables en taille et composition chimique. La seule différence est la méthode de synthèse utilisée. Ceci confirme l'importance de la maîtrise de la mise en forme employée.

C. Monolithes de silice mésoporeux chargés en ions métalliques

Un des facteurs importants pour le confinement de la croissance de nanoparticules est de limiter la possibilité de réaction des précurseurs à l'extérieur de la matrice. Pour cela, la méthode utilisée au laboratoire est fondée sur l'utilisation de monolithes de silices, qui présentent moins de surface extérieure qu'une poudre. De plus, le bloc de matière formant la matrice peut alors être moulé pour obtenir différentes formes. Cette méthode a été développée pendant la thèse de Merwen Aouadi⁴⁰. Elle est inspirée de la méthode de synthèse de monolithes de silice mésoporeuse décrite par El Safty⁴¹. Une solution de tétraméthylorthosilicate (TMOS) comme précurseur de silice et de pluronic P123 comme agent structurant est hydrolysée pour obtenir un gel hybride de silice

mesostructuré par la composante organique. Afin de synthétiser des particules d'ABP à l'intérieur des pores, un ion métallique M^{2+} est ajouté pendant la synthèse des monolithes hybrides, avant la condensation. Les temps ainsi que les conditions de vieillissement du sol et du gel ont été optimisés à 1h à 23°C pilulier fermé pour le sol et une semaine à 23°C pilulier ouvert pour le gel. Les monolithes sont ensuite placés une nuit à l'étuve à 80°C afin d'accélérer la condensation et le séchage⁴⁰. La synthèse par voie sol-gel d'un monolithe hybride de structuration 2D-hexagonale au cobalt est schématisée par la **Figure 1-17**.

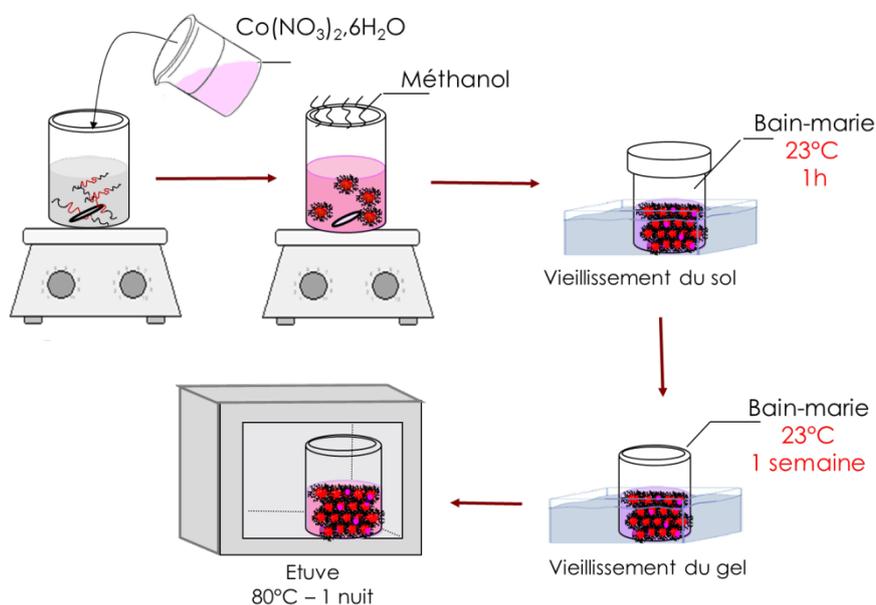


Figure 1-17 : Schéma de la synthèse de monolithes organisés hybrides chargés en cobalt, d'après *Aouadi et al.*⁴⁰

Après passage à l'étuve, la porosité est libérée à l'aide d'un traitement thermique à 500°C, pour décomposer le copolymère organique. Le monolithe translucide devient alors opaque. Les ions métalliques introduits lors de la synthèse sont localisés à l'intérieur des pores. Dans le cas du cobalt, avant l'élimination du P123, les monolithes sont roses, couleur des ions Co en symétrie octaédrique. Après calcination, les monolithes sont bleus. Il a été montré que cette couleur est due à une espèce de cobalt tétraédrique de type $[Co(OH)_4]^{12-}$ très peu condensée⁴². Cette espèce nécessite une re-protonation pour être utilisée comme précurseur dans la synthèse d'ABP.

Pour synthétiser des nanoparticules d'ABP, les pores sont ensuite remplis par imprégnation du monolithe d'une solution acide de $K_3[M'(CN)_6]$ et l'ABP MM' désiré précipite à l'intérieur des pores. La croissance des particules est limitée par les murs de silice, et la particule a ainsi une taille définie par le diamètre du pore⁴³, comme montré sur le cliché de microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-TEM) de la **Figure 1-18**.

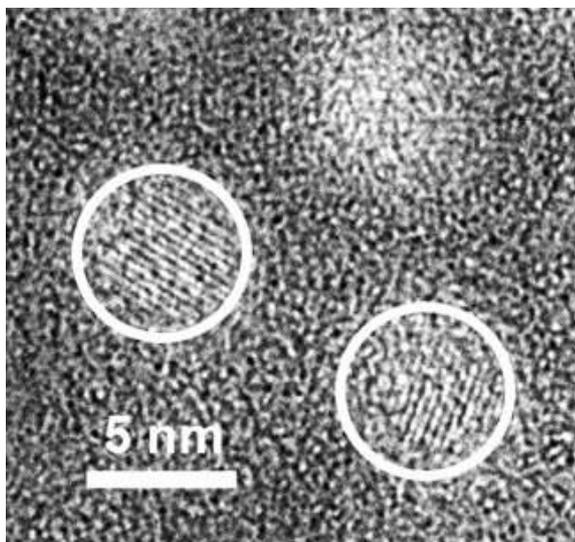


Figure 1-18 : image HR-TEM (coupe transversale) d'un nanocomposite $\text{Rb}_2\text{CoFe}/\text{SiO}_2$, d'après Fornasieri *et al*⁴³

Sur cette coupe perpendiculaire à l'axe longitudinal des pores, les parties sombres sont la matrice de silice et les cercles clairs les pores. Dans certains pores, des stries sont visibles, dont l'espacement correspond à la distance inter-réticulaire de l'ABP Rb_2CoFe . Ces plans sont visibles uniquement dans les pores et dans tout son volume, ce qui montre le confinement de la particule par les murs de silice.

Dans le même groupe, cette voie de synthèse a également été étendue avec succès à d'autres ABP comme l'ABP CoCo , afin d'utiliser ces nanoparticules dans la silice comme précurseurs pour la formation de nanoparticules d'oxydes⁴⁴.

IV. Objectifs de la thèse

A. Utilisation de la stratégie de synthèse dans le cadre de la thèse

La voie de synthèse de nanocomposite ABP/ SiO_2 étant maintenant maîtrisée, nous souhaitons montrer qu'elle offre une grande flexibilité en matière de structure de la porosité, de chimie de la matrice ainsi que de chimie à l'intérieur de la matrice.

Un premier objectif est d'utiliser cette flexibilité pour, dans un premier temps, étudier de manière détaillée l'influence de la mise en forme sur les propriétés des nanoparticules fonctionnelles, étude dont la nécessité n'est plus à prouver étant donné les résultats très différents présentés dans la littérature suivant le mode de synthèse employé pour un même composé. Une fois cette compréhension achevée, il devient possible d'utiliser la matrice hôte pour contrôler les propriétés du composé invité, afin de créer de nouveaux matériaux.

Un second objectif est d'étendre la portée de cette stratégie de synthèse en développant l'élaboration de nanoparticules fonctionnelles de différentes natures, et donc avec des propriétés choisies. En effet, le monolithe de silice avec la porosité libérée apparaît comme une source d'ions métalliques accessibles pour la synthèse d'un grand nombre de composés de coordination, d'oxyhydroxydes ou même de sels, en utilisant la modularité propre à la synthèse de ces composés. Il s'agit alors d'utiliser un même nanoréacteur comme base de plusieurs réactions, en changeant le deuxième précurseur, afin d'accéder à différents composés à l'intérieur de la matrice.

En résumé, la versatilité du procédé sol-gel en présence d'agents structurants, couplée à celle de la chimie des polymères de coordination nous offrent plusieurs leviers afin de jouer sur la nature, la taille, la forme et l'organisation spatiale des nanoparticules.

i. Modulation de la matrice hôte

Premièrement, l'agent structurant s'auto-organise spontanément en solution en fonction de sa concentration, donnant plusieurs phases lyotropes. Le rapport massique P123/TMOS détermine donc l'organisation du monolithe. En le faisant varier, il est alors possible d'obtenir des monolithes de structuration hexagonale (P6mm), cubique (Ia3d) ou lamellaire. De plus la quantité d'ions cobalt dans la solution, et donc le rapport molaire Co/Si, influe également sur cette organisation⁴⁵. Le diagramme de phase suivant a été obtenu dans l'équipe par Delahaye *et al.* (Figure 1-19).

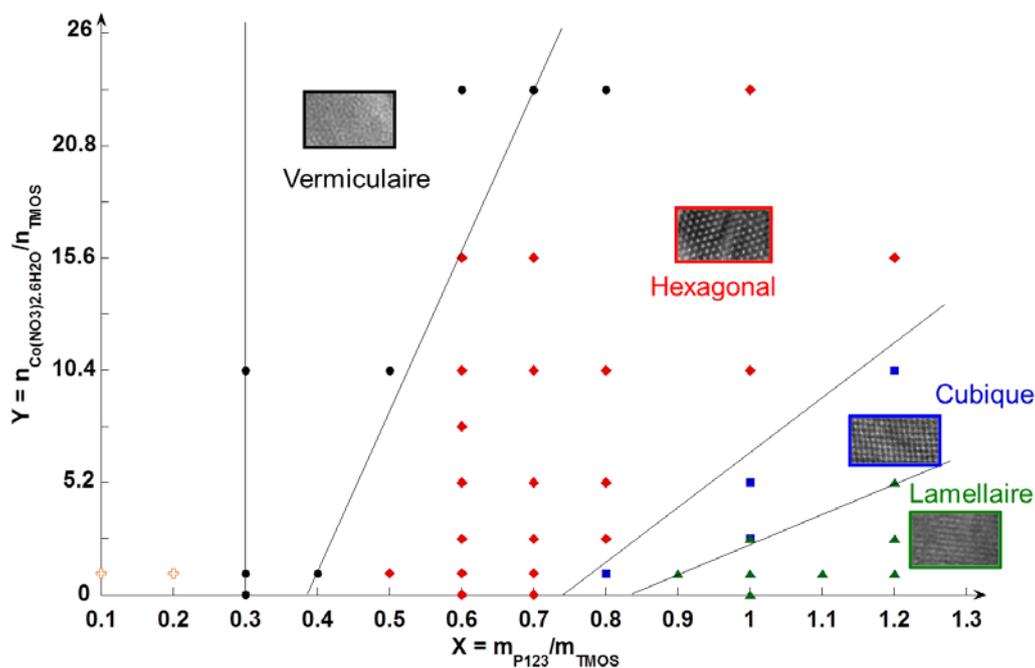


Figure 1-19 : Diagramme de phase du monolithe chargé en ions cobalt en fonction de la quantité de cobalt et de Pluronic, d'après Delahaye *et al.*,⁴⁵

La taille, la forme et l'organisation des nanoréacteurs peut donc être modifiée, ce qui implique également une modification des particules à l'intérieur, en taille, forme ou organisation dans la silice. Il est attendu que certaines propriétés physiques soient impactées par ces changements.

Deuxièmement, Il est également possible de modifier le métal intégré dans le monolithe pendant la synthèse, afin d'obtenir des monolithes chargés en divers ions des métaux de transition⁴². La quantité d'ions métalliques à l'intérieur des pores peut être modulée simplement pendant la synthèse en contrôlant le rapport molaire M/Si dans la solution de départ. La quantité de composé formé à l'intérieur des pores est ainsi contrôlée par ce biais.

Enfin, il est possible de changer la nature des murs de silice environnant les particules, par exemple en remplaçant l'alcoxyde de silice utilisé pour la réaction. Plusieurs dérivés du TMOS existent par exemple intégrant des fonctions Si-R (où R est un alkyle), modifiant ainsi l'hydrophobicité ou l'élasticité de la matrice. Les murs de silice étant au contact des particules, certaines propriétés des particules peuvent également être affectés par ces modifications.

Ces trois leviers peuvent de plus être déplacés indépendamment, donnant ainsi un contrôle fin sur le matériau final obtenu et ouvrant la voie à une étude systématique de la relation entre mise en forme et modification des propriétés.

ii. Variation de la chimie confinée dans la matrice hôte

Les ABP appartiennent à une famille de composés plus large : les polymères de coordination. Ce sont des composés métallo-organiques qui s'étendent à l'infini dans une, deux ou trois dimensions selon le nombre de sites de coordination des ligands. Le ligand, un composé organique comportant au moins un atome de carbone, doit être le seul composé pontant les centres métalliques dans au moins une des dimensions⁴⁶. La nature exacte des métaux et des ligands varie d'un composé à un autre, et ce sont la nature de ces constituants ainsi que la structure du polymère qui déterminent les propriétés du polymère de coordination⁴⁷. De nombreuses propriétés physiques et chimiques ont été mises en évidence dans les polymères de coordination, comme la catalyse⁴⁸, le stockage de gaz⁴⁹, diverses propriétés optiques⁵⁰, le magnétisme⁵¹, la photo-commutation⁵², ou encore le relargage de composés bioactifs⁵³.

Le plus ancien polymère de coordination décrit dans la littérature est le bleu de Prusse. En modifiant la nature des ions métalliques sans modifier la nature du réseau, on obtient la famille des ABP.⁵⁴ Robson *et al.*, s'inspirant de ces matériaux, proposèrent les premiers une description en considérant les métaux et les ligands comme des blocs interchangeable, et utilisèrent cette approche pour concevoir de nouveaux matériaux⁵⁵, donnant naissance à d'autres familles comme les clathrates ou les oxalates. Plus tard, des travaux dans le domaine des solides poreux comme les zéolithes aboutirent à la conception de dérivés en introduisant des fonctions organiques dans la structure. Ceci conduisit à une classe spécifique de polymères de coordination, les Metal-organic frameworks ou MOFs, qui sont des réseaux de coordination bien cristallisés et souvent poreux⁵⁶.

Un grand nombre de ces composés s'obtient à température ambiante par réaction de copolymérisation inorganique d'ions métalliques, en présence de ligands⁵⁷. Chaque ligand complexe plusieurs ions métalliques en suivant un processus de croissance contrôlé par les conditions réactionnelles, formant ensuite le réseau solide souvent via des liaisons covalentes ou éventuellement des liaisons plus faibles type hydrogène ou Van der Waals. La similitude entre ces composés, tant en terme de structure que de synthèse, et les ABP pour lesquels la méthode de synthèse de nanoparticules a été éprouvée, laisse entrevoir une ouverture de cette voie de synthèse à d'autres composés de coordination, afin d'étendre la gamme de propriétés accessibles, voire de proposer une méthode généralisée de synthèse de nanoparticules.

B. Plan du manuscrit

Cette thèse a pour but l'utilisation des pores de matrice de silice mésoporeuses obtenues par voie sol-gel pour un objectif large : l'obtention de matériaux nanocomposites aux propriétés contrôlées, en choisissant d'une part le composé à mettre en forme pour sa propriété, et d'autre part en maîtrisant la mise en forme pour modifier les propriétés de façon maîtrisée. Elle se compose de quatre parties :

- Dans le second chapitre sera détaillée l'utilisation de notre méthode de synthèse pour deux objectifs : la réduction en taille de particules fonctionnelles, ainsi que la compréhension des effets de la mise en forme sur leurs propriétés. La variété de composés qu'il est possible d'obtenir à partir du nanoréacteur de silice chargé en ions métalliques est illustrée. En particulier, des particules d'ABP photomagnétique Rb_2CoFe et d'ABP magnétiques comme les ABP $CoFe$, $NiFe$ ou $NiCr$ sont synthétisées afin d'être étudiées par la suite. La versatilité et le

contrôle apporté par notre mise en forme sont ensuite utilisés afin de synthétiser des nanocomposites possédant des matrices d'organisation, de composition chimique ou de concentration M/Si variable.

- Dans le troisième chapitre, nous présentons la pertinence de ces nanocomposites pour l'étude de particules possédant des propriétés pour lesquelles l'effet de la mise en forme à l'échelle nanométrique a été beaucoup étudié. L'étude des propriétés magnétiques de ces nanocomposites permet donc de comprendre l'effet de la mise en forme (taille, confinement, environnement). En faisant varier un paramètre de la matrice à la fois, il est possible de dé-corréler les effets de l'environnement ainsi que ceux liés à la réduction en taille des particules. L'influence de notre mise en forme sur les nanoparticules insérées dans la matrice est ainsi évaluée.
- Dans le quatrième chapitre, les résultats obtenus sur des nanoparticules photomagnétiques d'ABP Rb_2CoFe , synthétisées dans le chapitre 2, seront exposés et leur structure et propriétés seront expliquées à la lumière des conclusions du chapitre 3. Les propriétés magnétiques des états avant et après irradiation des nanoparticules sont étudiées en détail. Les différences avec le composé obtenu par précipitation en solution seront expliquées en utilisant notre connaissance de la matrice utilisée. Nous espérons ainsi mettre en évidence la relation entre notre mise en forme et le comportement photomagnétique inédit, propre aux nanoparticules.
- Dans un dernier chapitre, la versatilité de la chimie de la matrice ainsi que du composé invité sont utilisés afin d'obtenir un matériau possédant des propriétés magnétiques sur mesure. Le contrôle de la quantité de précurseurs insérés dans les pores, combiné à la forme des nanoréacteurs de la silice, permet d'obtenir des particules d'ABP NiFe magnétique possédant une anisotropie de forme. L'organisation très bien définie de la silice mésoporeuse permet d'étendre cette anisotropie sur de larges zones de la matrice, et obtenir alors un monolithe possédant une anisotropie magnétique. Les propriétés magnétiques d'un fragment de ce monolithe sont ensuite mesurées dans différentes orientations.

- ¹ D. M. Pajerowski, F. A. Frye, D. R. Talham and M. W. Meisel, *New J. Phys.*, **2007**, 9, 222.
- ² D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, F. A. Frye, M. J. Andrus, M. F. Dumont, E. S. Knowles, M. W. Meisel and D. R. Talham, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3045.
- ³ C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J.-J. Gallet and M. Verdagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6653.
- ⁴ a) J. F. Keggin, F. D. Milles, *Nature* **1936**, 137, 577; b) A. Ludi, H. U. Güdel, Struct. Bond, Springer, Berlin 1973, 1; c) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704.
- ⁵ D. Papanikolaou, S. Margadonna, W. Kosaka, S. Ohkoshi, M. Brunelli, K. Prassides, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8358.
- ⁶ J.-D. Cafun, Thèse de l'Université Paris-Sud, **2009**.
- ⁷ (a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704. (b) M. Verdagner, *Science* **1996**, 272, 698.
- ⁸ (a) S. Ohkoshi, H. Tokoro, et K. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1830. (b) W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto et S. I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8590.
- ⁹ E. Coronado, M. C. Giménez-López, T. Korzeniak, G. Levchenko, F. M. Romero, A. Segura, V. García-Baonza, J. C. Cezar, F. M. F. de Groot, A. Milner et M. Paz-Pasternak. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15519.
- ¹⁰ C. Avendano, M. G. Hilfiger, A. Prosvirin, C. Sanders, D. Stepien et K. R. Dunbar *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13123.
- ¹¹ G. Champion, V. Escax, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, F. Villain, F. Baudalet, E. Dartyge and M. Verdagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12544.
- ¹² (a) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima et K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405; (b) V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit moulin, F. Villain, A. Goujon, M. Verdagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12536; (c) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato et K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 678.
- ¹³ V. Escax, A. Bleuzen, J.P. Itie, P. Munsch, F. Varret et M. Verdagner, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4763.
- ¹⁴ J. D. Cafun, L. Londinière, E. Rivière and A. Bleuzen, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3555.
- ¹⁵ a) D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris and S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 252 ; b) A. Mondal, Y. Li, M. Seuleiman, M. Julve, L. Toupet, M. Buron-Le Cointe and R. Lescouëzec, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 1653
- ¹⁶ a) O. Kahn, B. Briat *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, 72, 268. b) O. Kahn *Molecular Magnetism* **1993**
- ¹⁷ M. Verdagner, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier and F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 1023.
- ¹⁸ A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin and M. Verdagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648.
- ¹⁹ S. Juszczyk, C. Johansson, M. Hanson, A. Ratuszna and G. Malecki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1994**, 6, 5697.
- ²⁰ O. M. Yaghi, *Nature*, **2003**, 423, 705.
- ²¹ a) D. Brinzei, L. Catala, N. Louvain, G. Rogez, O. Stephan, A. Gloter and T. Mallah, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2593 ; b) L. Catala, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stéphan, G. Rogez and T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 183.
- ²² M. F. Dumont, E. S. Knowles, A. Guet, D. M. Pajerowski, A. Gomez, S. W. Kycia, M. W. Meisel and D. R. Talham, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4295.
- ²³ (a) M. Presle, I. Maurin, F. Maroun, R. Cortès, L. Lu, R. Sayed Hassan, E. Larquet, J.-M. Guigner, E. Rivière, J. P. Wright, J.-P. Boilot and T. Gacoin, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 13186 ; (b) A. C. Felts, M. J. Andrus, E. S. Knowles, P. A. Quintero, A. R. Ahir, O. N. Risset, C. H. Li, I. Maurin, G. J. Halder, K. A. Abboud, M. W. Meisel and D. R. Talham, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 5420.
- ²⁴ (a) T. Uemura and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7814 ;(b) T. Uemura, M. Ohba and S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7339.
- ²⁵ L. Catala, C. Mathoniere, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J.-P. Boilot and T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2005**, 746.
- ²⁶ S. Brossard, F. Volatron, L. Lisnard, M.-A. Arrio, L. Catala, C. Mathonière, T. Mallah, C. Cartier dit Moulin, A. Rogalev, F. Wilhelm, A. Smekhova and P. Saintavit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 222.
- ²⁷ F. A. Frye, D. M. Pajerowski, N. E. Anderson, J. Long, J.-H. Park, M. W. Meisel and D. R. Talham, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2273.
- ²⁸ Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1793. ;(b) Rieter, W. J.; Taylor, K. M. L.; An, H.; Lin, W.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9024.
- ²⁹ M. Yamada, M. Arai, M. Kurihara, M. Sakamoto and M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9482.
- ³⁰ L. Catala, T. Gacoin, J. P. Boilot, É. Rivière, C. Paulsen, E. Lhotel and T. Mallah, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 826.

-
- ³¹ (a) J. M. Domínguez-Vera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6983 ; (b) Y. Guari, J. Larionova, K. Molvinger, B. Folch and C. Guerin, *Chem. Commun.*, **2006**, 2613 ; (c) Y. Guari, J. Larionova, K. Molvinger, B. Folch and C. Guerin, *Chem. Commun.*, **2006**, 2613.
- ³² G. Fornasieri and A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7750.
- ³³ C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall and L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 696.
- ³⁴ J. G. Moore, E. J. Lochner, C. Ramsey, N. S. Dalal and A. E. Stiegman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2741.
- ³⁵ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck *Nature*, **1992**, 359, 710.
- ³⁶ a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548.
b) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024.
- ³⁷ V. Vo, N. Van Minh, H. I. Lee, J. M. Kim, Y. Kim and S. J. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **2009**, 44, 78.
- ³⁸ (a) G. Clavel, Y. Guari, J. Larionova and C. Guerin, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 275. ;(b) 1. B. Folch, Y. Guari, J. Larionova, C. Luna, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Caneschi and C. Guerin, *New J. Chem.*, **2008**, 32, 273.
- ³⁹ (a) R. Mouawia, J. Larionova, Y. Guari, S. Oh, P. Cook and E. Prouzet, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 2449 ; (b) L. Lartigue, S. Oh, E. Prouzet, Y. Guari and J. Larionova, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 132, 438.
- ⁴⁰ Aouadi M, Thèse de l'université Paris-Sud, **2012**
- ⁴¹ (a) S. El-Safty, *J. Porous Mater.*, **2008**, 15, 369 ;(b) S. A. El Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 384; (c) S. A. El-Safty, T. Hanaoka et F. Mizukami *Act. Mater.*, **2006**, 54, 899.
- ⁴² M. Aouadi, G. Fornasieri, V. Briois, P. Durand and A. Bleuzen, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 2617.
- ⁴³ G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Rivière and A. Bleuzen, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8061.
- ⁴⁴ V. Trannoy, Thèse de l'université Paris-Saclay, **2015**
- ⁴⁵ E. Delahaye, R. Moulin, M. Aouadi, V. Trannoy, P. Beaunier, G. Fornasieri and A. Bleuzen, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16906.
- ⁴⁶ A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127.
- ⁴⁷ Decurtins, S.; Pellaux, R.; Antorrena, G.; Palacio, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 841.
- ⁴⁸ (a) Bell, A. T. *Science* **2003**, 299, 1688. ;(b) Cho, S.-H.; Ma, B.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Chem. Comm.* **2006**, 2563
- ⁴⁹ Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670.
- ⁵⁰ Evans, O. R.; Lin, W. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2705
- ⁵¹ (a) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.-R.; Gómez-García, C.-J.; Ensling, J.; Gütllich, P. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 552. ;(b) Yang, J.; Yue, Q.; Li, G.-D.; Cao, J.-J.; Li, G.-H.; Chen, J.-S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2857.
- ⁵² (a) Kroeber, J.; Audiere, J.-P.; Claude, R.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1404. ;(b)
- ⁵³ Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5974.
- ⁵⁴ D. Babel, *Comments Inorg. Chem.*, **1986**, 5, 285.
- ⁵⁵ (a) R. W. Gable, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 762. ;(b) B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546. ;(c) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3606.
- ⁵⁶ James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 276.
- ⁵⁷ A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein and C. A. Mirkin, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1218.

Chapitre 2 : Utilisation de matrice de silice comme nanoréacteur modulaire pour la synthèse de nanoparticules

La voie de synthèse développée au laboratoire repose sur l'utilisation des pores d'une matrice chargés en cations métalliques comme nanoréacteurs pour la nucléation-croissance de nanoparticules d'ABP¹. La taille et la forme des particules, ainsi que leur organisation est alors contrôlée par la porosité. L'avantage de cette chimie est sa versatilité : le procédé sol-gel permet d'ajuster le nanoréacteur, en taille, forme, ou composition chimique, et la chimie des ABP est également modulable. Il est ainsi possible de modifier la taille, la forme ou l'environnement des nanoparticules contenues dans la silice sans affecter leur composition chimique, ou à l'inverse d'obtenir des nanoparticules de composés différents dans une matrice similaire. Les propriétés physiques des nanoparticules obtenues dépendant de ces caractéristiques, nous espérons par cette stratégie de synthèse pouvoir accomplir une étude détaillée de la relation entre mise en forme de nanoparticules fonctionnelles et modification de leurs propriétés.

Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse établie de nanoréacteurs chargés en ions cobalt sera décrite, ainsi que leur utilisation pour l'obtention de nanoparticules d'ABP. Les deux ABP principalement étudiés sont l'ABP $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ou **Rb₂CoFe** qui est le composé photomagnétique dans des conditions de pression normales, et l'ABP $\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,7} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ou **CoFe** son homologue magnétique. Nous avons également synthétisé et étudié d'autres analogues magnétiques comme le $\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,7} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**NiFe**) ou le $\text{Ni}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2,7} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**NiCr**), et leur synthèse et caractérisation sont décrites ici. Il peut également être intéressant d'étendre ce procédé à d'autres composés de coordination fonctionnels, qui sont traditionnellement obtenus sous forme de poudre. Un essai de synthèse de nanoparticules de composés type clathrates d'Hoffman et de « Metal Organic Frameworks » (MOFs) sera détaillé.

La seconde partie présente le développement de la synthèse d'une palette de nanoréacteurs répondant à des besoins spécifiques pour l'étude de propriétés. Spécifiquement, l'environnement des nanoparticules sera modifié à travers trois paramètres différents : l'organisation des nanoréacteurs dans la matrice de silice, la composition chimique de la matrice et la dilution des particules dans la matrice.

I. Synthèse de composés de coordination à l'intérieur d'un nanoréacteur de silice

La méthode de synthèse de nanoparticules développée au laboratoire repose sur le confinement de la croissance de particules par la porosité de la silice. Dans un premier temps, cette synthèse ainsi que sa mise en œuvre seront décrites pour obtenir d'une part des nanocomposites d'ABP qui seront utilisées pour l'étude des propriétés dans la suite du manuscrit, et d'autre part des nanocomposites d'autres composés afin de montrer la versatilité de la chimie en milieu confiné.

A. Synthèse de nanoréacteurs de silice chargés en ions cobalt

La synthèse utilisée pour les monolithes a été optimisée par l'équipe¹. Une synthèse typique est décrite ici.

Dans un pilulier, 4 g de tétraméthylorthosilicate (TMOS) sont ajoutés à 2,4 g de polymère P123 ($m(\text{P123})/m(\text{TMOS}) = 0,6$). Le mélange est ensuite agité à 50°C jusqu'à solubilisation du P123, puis laissé refroidir à température ambiante. On ajoute alors au mélange 2 mL d'une solution aqueuse contenant 80 mg de nitrate de cobalt et acidifiée à pH = 1,4 avec de l'acide nitrique. Le pilulier est fermé et le mélange est agité pendant 2mn30. Le sol est ensuite partagé dans 4 piluliers, qui sont fermés et mis au bain-marie thermostaté à 23°C. Après 1 h, le bouchon est enlevé et le gel est laissé vieillir pendant une semaine. Les monolithes hybrides, alors roses, sont enlevés du bain et

mis une nuit à l'étuve à 80°C, afin d'accélérer la condensation et d'évaporer le solvant. Enfin les monolithes sont calcinés à 500°C afin de décomposer le surfactant et libérer la porosité. Les monolithes au cobalt, bleus après calcination, sont stockés à l'étuve à 80°C en attendant leur utilisation.

Les monolithes synthétisés de la sorte possèdent une structure hexagonale de la mesoporosité et un rapport molaire $n(\text{Co})/n(\text{Si}) = 1\%$; de tels monolithes sont appelés par la suite **Hex_1_Co**. La diffraction des rayons X aux petits angles (DRX-PA) permet de confirmer l'organisation des monolithes, comme montré **Figure 2-1**. Ici l'indexation et la position des pics de diffraction est en accord avec une organisation hexagonale de la porosité.

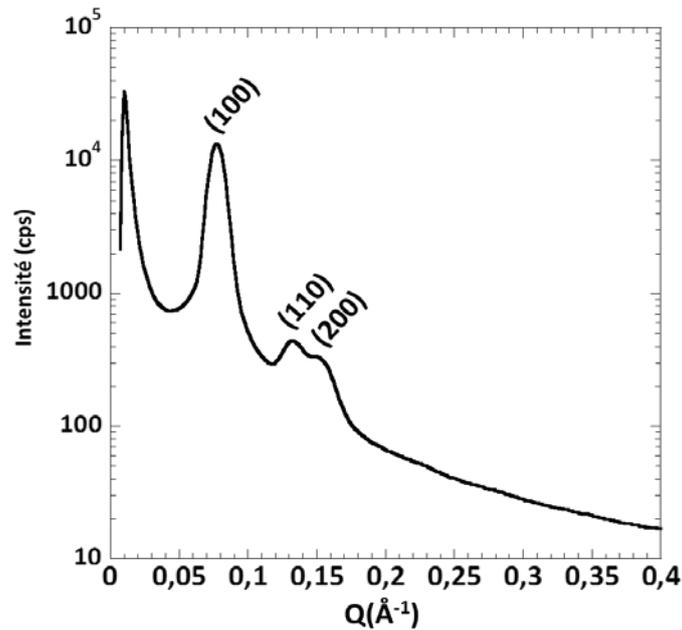


Figure 2-1 : DRX-PA d'un monolithe hexagonal 1% Co.

B. Utilisation des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules d'ABP Rb₂CoFe

Les pores du monolithe sont chargés en ions cobalt, qui sont sous une forme peu condensée de type $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, stabilisée par interaction avec la silice². Ces ions sont donc accessibles, mais nécessitent un traitement acide afin de redevenir réactifs vis-à-vis de la réaction de précipitation de l'ABP. Le monolithe est imprégné avec une solution acide, contenant le deuxième précurseur de l'ABP, le ferricyanure de potassium, ainsi que les cations alcalins, permettant la formation du composé dans les pores.

i. Confinement de la synthèse

La réaction entre les ions cobalt et les unités ferricyanure se fait ici dans la solution aqueuse acide ajoutée sur le monolithe. Pour empêcher la précipitation d'ABP à l'extérieur du monolithe, il faut ajuster la quantité de solution d'imprégnation V_i en fonction du volume poreux du monolithe V_p telle que $V_i < V_p$, afin d'empêcher la présence de solution à l'extérieur. Pour s'assurer que les précurseurs à l'intérieur des pores ne diffusent pas hors de la porosité, le monolithe chargé en ions cobalt est plongé dans un solvant organique (heptane).¹ En effet, l'affinité de la solution aqueuse pour la silice hydrophile est plus grande que pour l'heptane. La **Figure 2-2** présente un schéma de l'étape d'imprégnation.

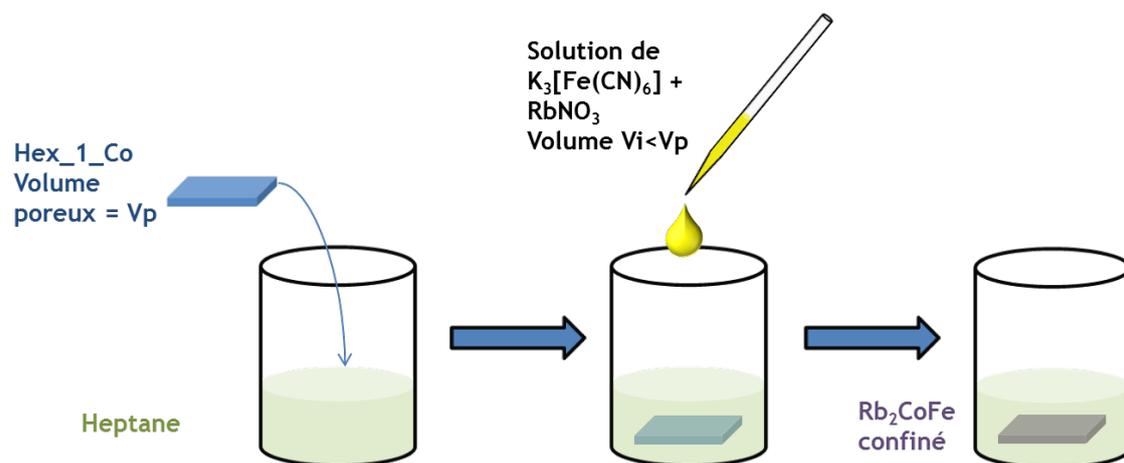


Figure 2-2 : Synthèse de nanoparticules de Rb_2CoFe dans un monolithe de silice mésoporeuse chargé en cobalt.

La porosité de **Hex_1_Co** a été déterminée par physisorption d'azote à partir de plusieurs échantillons, et la porosité moyenne pour ces monolithes est de $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur est utilisée comme référence pour tous les monolithes **Hex_1_Co**.

ii. Mode opératoire

Une solution d'imprégnation de 100 mg de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et 180 mg de RbNO_3 dans 1 mL d' H_2O , est acidifiée à l'aide de 80 μL d' HNO_3 concentré. **Hex_1_Co** est plongé dans l'heptane, et un volume de solution correspondant à 75% du volume poreux est ajouté. La solution est absorbée par le monolithe qui passe du bleu au violet sombre. Après 5 mn, l'heptane est éliminé et le monolithe est rincé à l'eau quatre fois, puis laissé sécher sous la hotte. Le composé ainsi obtenu est appelé **Hex_1_RbCoFe**.

Ce mode opératoire servira de référence, et sera utilisé comme base pour toutes les imprégnations suivantes.

iii. Caractérisations du composé

Afin de visualiser les nanoparticules dans nos nanocomposites, la technique employée est la microscopie électronique à transmission (MET) réalisée sur des échantillons microtomés, la mise en forme pour la mesure et l'observation ont été effectuées par Patricia Beaunier à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris). Les ABP étant des composés bien cristallisés, la diffraction des rayons X permet la caractérisation structurale du composé. La caractérisation chimique est effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRFT). En effet, La fréquence de vibration d'élongation du pont CN reliant les deux métaux est sensible à tout changement de nature ou de configuration électronique des métaux adjacents, ce qui fait de la IRFT une technique pertinente pour l'étude des ABP. Dans le cas des ABP à base de cobalt et fer (**Rb_2CoFe** et **CoFe**), les fréquences de vibration sont bien connues et reliées aux différents environnements du pont cyanure³, comme indiqué dans le **Tableau 2-1**.

| Energie | Enchaînement |
|------------------------|--|
| 2160 cm^{-1} | $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Co}^{\text{II}}$ |
| 2120 cm^{-1} | $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Co}^{\text{III}}$ |
| 2090 cm^{-1} | $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Co}^{\text{II}}$ |

Tableau 2-1 : Fréquences de vibration du pont cyanure dans les ABP CoFe

Enfin, la quantité de cations rubidiens insérés est déterminée par analyse élémentaire (service central d'analyse de Villeurbanne, France).

Le nanocomposite **Hex_1_RbCoFe** a tout d'abord été observé par MET. Des clichés représentatifs sont présentés en **Figure 2-3**.

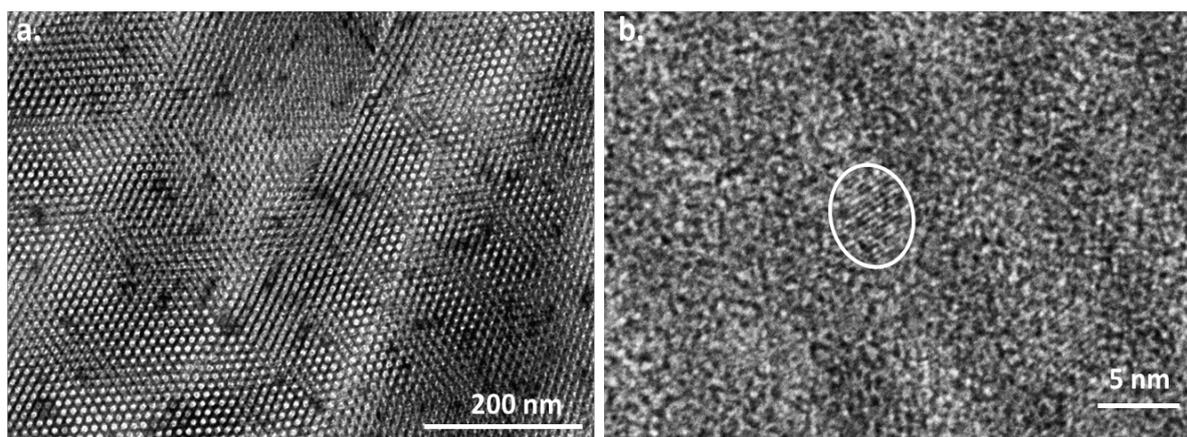


Figure 2-3 : a) Cliché MET d'une microtomie de Hex_1_RbCoFe. b) Cliché MET haute résolution du même composé.

Sur le cliché de gauche (**Figure 2-3a**), la structure hexagonale du monolithe est visible, les points clairs correspondant aux pores et la grille sombre aux murs de silice. Certains pores sont assombris, signe qu'ils sont occupés par une particule. Sur le cliché à haute résolution (**Figure 2-3b**), des stries sont visibles (entourées en blanc). Ces stries correspondent à la diffraction par une famille de plans réticulaires. Une particule monocristalline, de diamètre entre 5 et 6 nm est donc présente à cet endroit. La distance entre les plans réticulaires $d_{hkl} = 0,20 \pm 0,05$ nm est en accord avec celle de la famille de plans (422) pour l'ABP Rb_2CoFe^4 . La particule observée ici est sphérique, légèrement oblongue. C'est une réduction en taille conséquente par rapport aux particules obtenues par précipitation en solution, qui possèdent une taille proche de 100 nm (voir Annexe A).

Le composé a ensuite été étudié par analyse élémentaire. Les résultats sont présentés dans le **tableau 2-2**.

| Hex_1_RbCoFe | | | | | | | |
|---|-------|------|------|------|------|------|------|
| | Si | Co | Fe | Rb | C | N | H |
| % exp | 37,74 | 0,76 | 0,56 | 0,52 | 0,88 | 0,87 | 1,56 |
| % calc | 38,43 | 0,77 | 0,60 | 0,53 | 0,78 | 0,91 | 1,59 |
| Composition proposée $Rb_{1,9}Co_4[Fe(CN)_6]_{3,3}(SiO_2)_{417}(H_2O)_{240}$ | | | | | | | |
| Composition du composé obtenu par précipitation $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3,3} \cdot 13H_2O$ | | | | | | | |

Tableau 2-2 : Résultats de l'analyse élémentaire et formule proposée pour Hex_1_RbCoFe, comparée à celle du composé obtenu par précipitation en solution.

La stœchiométrie du composé à l'intérieur de la silice est proche de celle reportée dans la littérature pour l'ABP Rb_2CoFe obtenu par précipitation en solution³. Le rapport molaire Co/Si correspond au rapport $Co/Si = 1\%$ introduit lors de la synthèse du monolithe, ce qui signifie que tout le cobalt a réagi pour former le composé. La synthèse de Rb_2CoFe est extrêmement reproductible : un fort excès de cations rubidium dans la solution permet toujours d'obtenir une stœchiométrie finale proche de 2 cations par maille. C'est une des raisons pour lesquelles ce composé a été choisi. Ceci est également vrai dans le cas des nanocomposites.

Afin de comparer la structure cristalline des particules d'ABP de **Hex_1_RbCoFe** à celle de **Rb_2CoFe** , la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) des composés a été effectuée. Les diffractogrammes sont présentés sur la **Figure 2-4**.

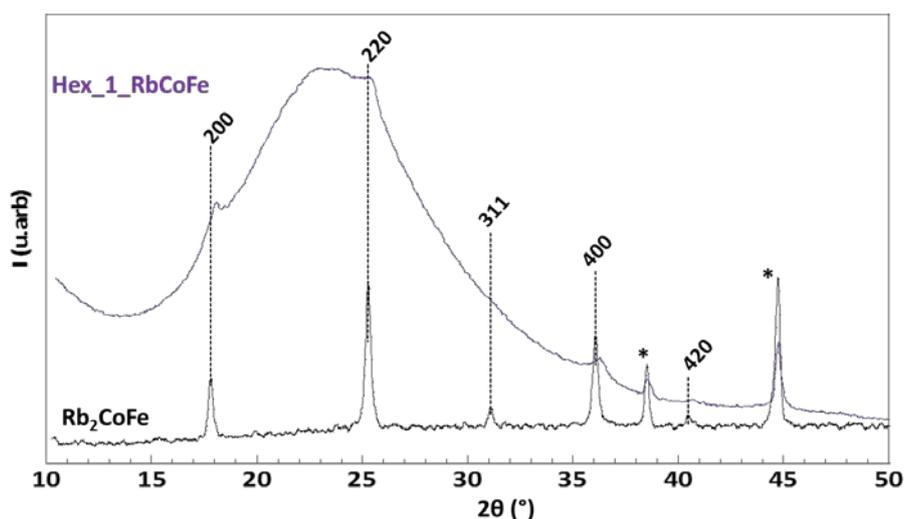


Figure 2-4 : Diffractogrammes de Rb_2CoFe (noir) et $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ (violet) pour la raie $\text{K}\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium.

Sur les deux diffractogrammes, les pics de diffraction confirment la présence d'un composé cristallisé. L'indexation des pics a été réalisée dans le cas de Rb_2CoFe , pour une structure CFC typique d'une maille d'ABP. Le paramètre de maille calculé est de $9,96 \pm 0,04 \text{ \AA}$, en accord avec la littérature³. Sur le diffractogramme de $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$, une large bosse est visible et peut être attribuée à la silice amorphe. Les pics visibles sur le diffractogramme de $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ sont situés sensiblement aux mêmes angles que ceux sur le diffractogramme de Rb_2CoFe , mais sont moins intenses (à cause de la dilution des particules dans la silice) et plus larges. L'indexation pour $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ peut également être réalisée pour une structure CFC et donne un paramètre de maille de $9,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Compte tenu du faible nombre de pics présents, de leur largeur ainsi que de la contribution de la silice, cette valeur peut être considérée comme proche de celle obtenue pour Rb_2CoFe , et ne correspond pas à ce qui est attendu pour un composé formé principalement de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. La structure des particules dans la porosité de $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ est donc bien celle d'un ABP CoFe contenant des cations rubidium. L'élargissement des pics est causé par une réduction de la longueur de cohérence, c'est-à-dire une diminution de la taille des cristallites. Ceci est en accord avec une réduction en taille des particules.

La figure 2-5 présente les spectres IRTF de $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ et Rb_2CoFe , sur la gamme spectrale caractéristique de la bande $\nu(\text{CN})$.

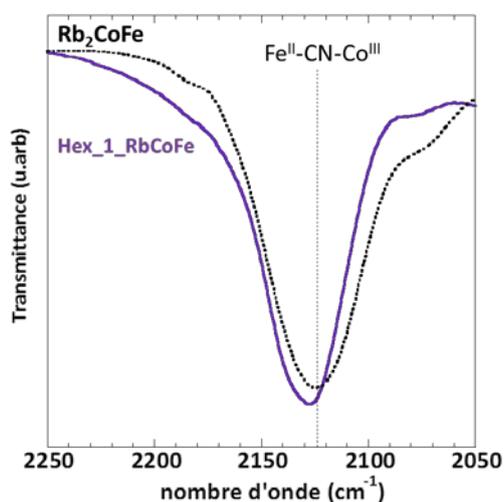


Figure 2-5 : Spectres IRTF de $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ (trait plein) et Rb_2CoFe (pointillé), dans la gamme de fréquence de vibration $\nu(\text{CN})$.

Sur le spectre de **Rb₂CoFe** la bande la plus intense est située à 2122 cm⁻¹. Elle est attribuée à un pont cyanure dans l'environnement Fe^{II}-CN-Co^{III}.³ Ces degrés d'oxydations des métaux sont majoritaires dans l'ABP en poudre, comme attendu au vu de la présence de 2 cations Rb⁺ dans la maille de l'ABP. Cette bande intense est également présente dans **Hex_1_RbCoFe**, ce qui prouve que les degrés d'oxydation du cobalt et du fer dans le nanocomposite sont aussi respectivement +III et +II. On peut observer un léger décalage vers les hautes énergies du maximum de la bande (2130 cm⁻¹ contre 2122 cm⁻¹). Le composé à l'intérieur des pores est formé d'enchaînements similaires à ceux de **Rb₂CoFe**. La taille réduite du réseau de l'ABP dans le cas de nanoparticules peut expliquer la fréquence légèrement plus élevée de vibration des ponts CN. On observe que la bande est légèrement dissymétrique. Ceci peut-être causée par une bande faible à plus haute fréquence. Il est possible d'estimer cette bande aux alentours de 2160 cm⁻¹. Cette énergie correspond à la fréquence de vibration d'un pont cyanure dans l'environnement Fe^{III}-CN-Co^{II}. Il est possible que le transfert d'électron Co^{II}Fe^{III}->Co^{III}Fe^{II} qui accompagne la formation du nanocomposite ne soit pas complet dans le nanocomposite, en étant par exemple bloqué à la surface des particules.

Ces résultats montrent clairement que le nanocomposites **Hex_1_RbCoFe** contient bien des nanoparticules d'ABP **Rb₂CoFe**. Des différences avec le composé obtenu sous forme de poudre sont détectées, et peuvent être attribuées à la réduction en taille.

C. Utilisation des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules d'ABP CoFe

Afin d'obtenir le composé magnétique de référence **CoFe** dans les pores de la silice, la synthèse utilisée pour **Hex_1_RbCoFe** (§1.B.ii p.4) est modifiée en retirant le rubidium de la solution d'imprégnation. Le monolithe est alors couleur bordeaux après l'imprégnation. Cette couleur rappelle celle de l'ABP **CoFe** obtenu par précipitation en solution aqueuse. Le composé ainsi obtenu est appelé **Hex_1_CoFe**.

Hex_1_CoFe a été observé par MET. Des clichés sont présentés **Figure 2-6**.

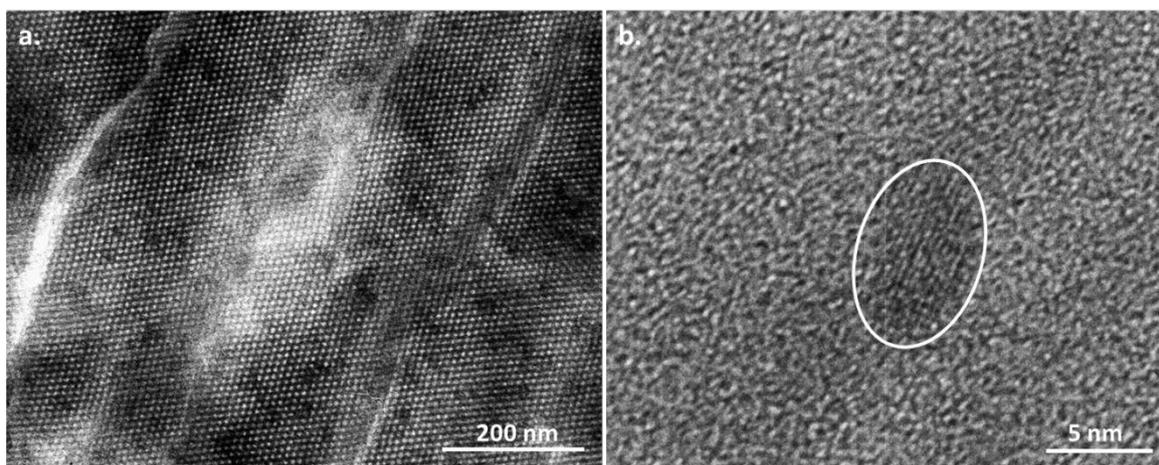


Figure 2-6 : a) Cliché MET d'une microtomie de **Hex_1_CoFe**. b) Cliché MET haute résolution du même composé.

Le composé ne contenant pas de rubidium ici, le contraste avec la silice est moins prononcé ; de plus la stabilité des particules sous le faisceau d'électron est moins bonne. Néanmoins, sur la **figure 2-6a** il est possible de voir la structure hexagonale de la silice, dont les pores sont partiellement remplis par des particules d'ABP, comme dans le cas de **Hex_1_RbCoFe**. Sur la **figure 2-6b**, la microscopie haute résolution montre une particule monocristalline (entourée en blanc) similaire à celle observée plus haut, de taille environ 6 nm. La distance $d_{hkl} = 0,33 \pm 0,05$ nm entre les plans correspond à celle de la

famille de plans réticulaires (220) des ABP^{4,5}. La particule est ovoïde, similairement à celle observée plus haut pour **Hex_1_RbCoFe**.

Le nanocomposite **Hex_1_CoFe** a été étudié par analyse élémentaire. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 2-3**.

| Hex_1_CoFe | | | | | | | |
|---|-------|------|------|-------|------|------|------|
| | Si | Co | Fe | K | C | N | H |
| % exp | 38,54 | 0,78 | 0,54 | <0,03 | 1,17 | 0,77 | 1,47 |
| % calc | 39,13 | 0,79 | 0,51 | 0,03 | 0,65 | 0,76 | 1,49 |
| Composition proposée : $K_{0,2}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}(SiO_2)_{415}(H_2O)_{220}$ | | | | | | | |
| Composition du composé obtenu par précipitation : $Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7} \cdot 15H_2O$ | | | | | | | |

Tableau 2-3 : Résultats de l'analyse élémentaire et formule proposée pour **Hex_1_CoFe**, comparée à celle du composé obtenu par précipitation en solution

La stœchiométrie du composé à l'intérieur de la silice est celle attendue pour l'ABP magnétique **CoFe**. Le rapport molaire Co/Si est bien de 1%, identique au rapport molaire entre les précurseurs. Le pourcentage élevé de carbone est probablement dû à des résidus de décomposition du P123, sans incidence sur la synthèse des nanoparticules.

Les particules d'ABP à l'intérieur des pores ont ensuite été étudiées par DRX et leur diffractogramme a été comparé à celui du composé obtenu par précipitation en solution aqueuse appelé **CoFe**. Les diffractogrammes des deux composés sont présentés **Figure 2-7**.

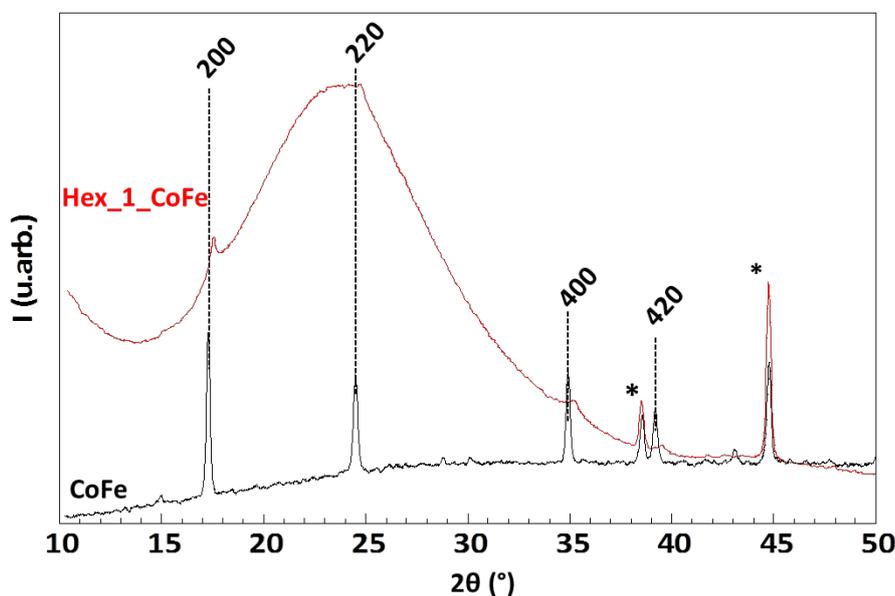


Figure 2-7 : Diffractogrammes de **CoFe** (noir) et **Hex_1_CoFe** (rouge) pour la raie $K\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium.

Pour les deux diffractogrammes, les pics ont pu être indexés dans une structure CFC typique des ABP. Le paramètre de maille calculé est de $10,28 \pm 0,04 \text{ \AA}$ pour **CoFe**, ce qui est en accord avec la littérature⁵, et de $10,20 \pm 0,1 \text{ \AA}$ pour **Hex_1_CoFe**. Encore une fois, ces deux valeurs peuvent être considérées comme proches au vu du diffractogramme du nanocomposite, indiquant que la structure du composé formé dans les pores de **Hex_1_CoFe** est proche de celle de **CoFe**. Comme

dans le cas de **Hex_1_RbCoFe**, les pics de diffraction du nanocomposite sont moins intenses et plus larges, à cause de la réduction en taille des particules et de leur dilution.

Les deux composés **CoFe** et **Hex_1_CoFe** ont ensuite été étudiés par IRTF, et leurs spectres sont présentés en **Figure 2-8**.

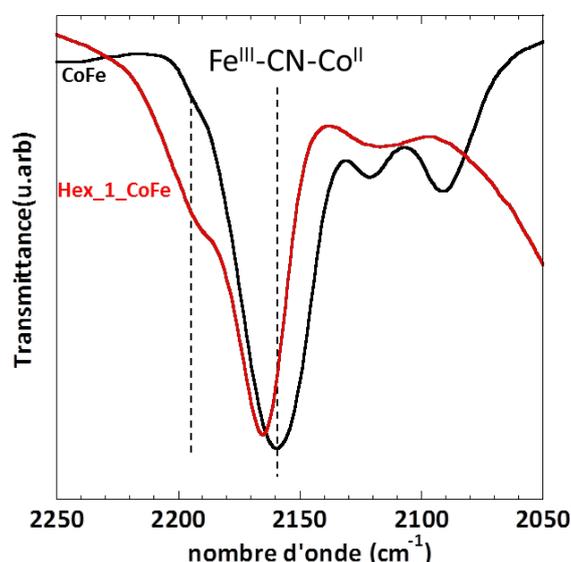


Figure 2-8 : Spectres IRTF de Hex_1_CoFe (rouge) et CoFe (noir), dans la gamme de vibration $\nu(\text{CN})$.

Sur le spectre de **CoFe** on observe 3 bandes situées à 2160 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} et 2090 cm^{-1} . La bande à 2160 cm^{-1} , correspondant à l'environnement $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$,³ est la plus intense. Les degrés d'oxydation majoritaires du cobalt et du fer dans le composé sont respectivement +II et +III. Les bandes plus faibles sont celles liées à la présence de $\text{Fe}(\text{II})$.³ Il est possible qu'un faible nombre de cations potassium issus du précurseur $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ait pu s'insérer dans la maille, et provoquer un transfert de charge $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ très partiel. Les bandes associées au $\text{Fe}(\text{II})$ étant particulièrement fortes, il suffit d'un très petit nombre de paires $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ ou $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ pour rendre les bandes détectables.

Sur le spectre de **Hex_1_CoFe**, la bande associée à l'enchaînement $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ est également présente et la plus intense. Cette bande est légèrement décalée vers les hautes énergies (environ 5 cm^{-1}). Une autre bande assez forte est présente sur ce spectre à une énergie d'environ 2190 cm^{-1} . Il est possible de détecter un épaulement à une énergie similaire sur le spectre de **CoFe**. La bande à 2116 cm^{-1} est en général attribuée à des cyanures non pontants $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN}$.⁶ Ici il est possible qu'il s'agisse de cyanures à la surface de la particule.

La présence dans les deux cas d'une bande majoritaire associée à un pont CN dans la paire $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ montre qu'un ABP formé d'enchaînements $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ s'est bien formé à l'intérieur des pores de **Hex_1_CoFe**. Le décalage en énergie, déjà observé dans le cas de **Hex_1_RbCoFe** peut être dû à la taille réduite des particules. La bande plus faible à 2190 cm^{-1} est présente sur les spectres des deux composés. Par conséquent, cette contribution est intrinsèque à l'ABP **CoFe**, mais le fait qu'elle soit plus intense dans les nanocomposites suggère un environnement de surface. Nous proposons donc d'attribuer cette bande à un environnement $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ de surface², différent de celui des $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ du cœur de la particule, ou à un environnement $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ compte tenu de la position respective des bandes associées aux autres degrés d'oxydation.

Les particules mises en forme dans **Hex_1_CoFe** sont composées d'ABP **CoFe** très proche de l'ABP **CoFe**. Elles semblent de taille et forme comparables à celles dans **Hex_1_RbCoFe**, et les mêmes

différences sont détectées avec la DRX et l'IRTF et attribuées à réduction en taille. L'utilisation de **Hex_1_CoFe** dans un premier temps pour comprendre l'effet la mise en forme sur les propriétés physiques des particules d'ABP est donc pertinente.

D. Utilisation des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules d'ABP NiFe et NiCr

L'ABP CoFe est ferrimagnétique, ce qui signifie que l'interaction d'échange entre ses centres métalliques est de nature antiferromagnétique. Afin de compléter notre étude de propriétés magnétiques des nanocomposites, il est judicieux de considérer également des composés dans lesquels l'interaction d'échange est de nature ferromagnétique. C'est pourquoi la méthode de synthèse a été adaptée à des composés ferromagnétiques, les ABP à base de nickel NiFe et NiCr. L'ABP NiFe est proche de l'ABP CoFe car il utilise le même précurseur ferricyanure, mais le moment magnétique porté par la paire NiCr ($S = 5/2$) est plus important que celui des paires CoFe ($S = 1$) et NiFe ($S = 3/2$), ce qui peut faciliter les mesures magnétiques.

i. Monolithes chargés au nickel

Lors de la synthèse des monolithes, le nitrate de cobalt est remplacé par du nitrate de nickel, et la même procédure que celle décrite plus haut (§I.B.ii) est suivie. Des monolithes de structuration hexagonale avec des rapports molaires Ni/Si de 1% et 5% ont ainsi été synthétisés, et nommés respectivement **Hex_1_Ni** et **Hex_5_Ni**.

Le comportement des ions cobalt lors de la calcination est connu², mais celui des ions nickel doit être étudié. Spécifiquement, la question de la condensation des espèces dans le monolithe plus concentré **Hex_5_Ni** est importante, car si les ions Ni condensent (par exemple en oxyde de nickel NiO) lors de la calcination, alors ils ne sont pas utilisables comme précurseurs pour des réactions de formation d'ABP. La **figure 2-9** montre les diffractogrammes du composé **Hex_5_Ni** et d'un oxyde de nickel NiO du commerce.

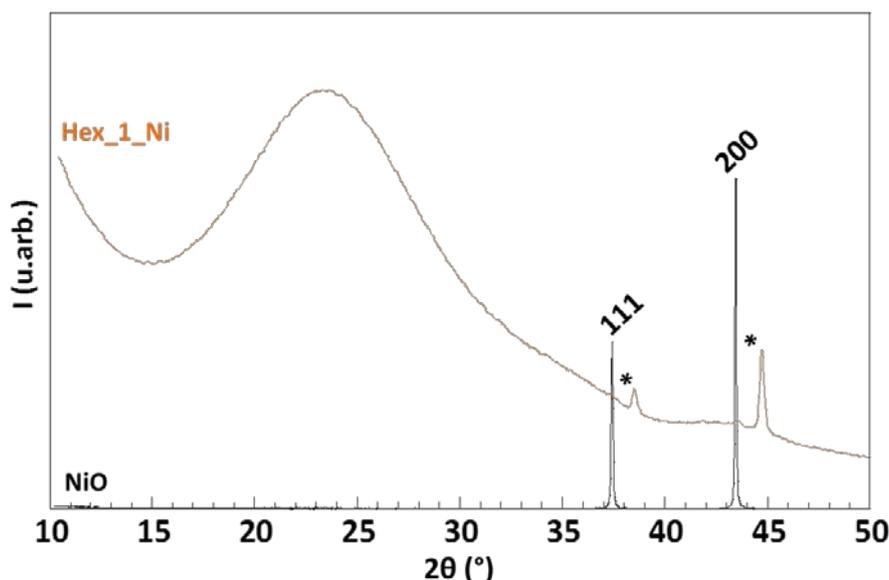


Figure 2-9 : Diffractogramme de **Hex_5_Ni** (orange) et NiO commercial (noir) pour la raie $K\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium.

Sur le diffractogramme de **Hex_5_Ni**, la bosse importante attribuée à la silice est visible, mais aucun pic n'est discernable. Il n'y a donc pas de condensation des ions nickel en espèce cristalline comme le NiO.

L'organisation de ces monolithes a été contrôlée par DRX-PA. Les diffractogrammes sont présentés **figure 2-10**.

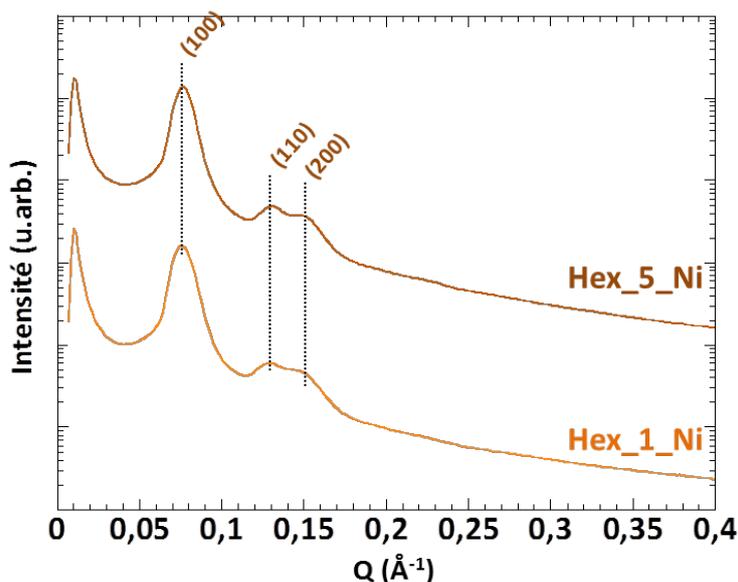


Figure 2-10 : DRX-PA de Hex_1_Ni (orange) et Hex_5_Ni (marron). Les traits pointillés sont des guides pour l'oeil.

Sur les deux diffractogrammes, des pics sont observés, et ces pics peuvent être indexés pour une organisation hexagonale de la silice. La présence d'ions nickel dans cette gamme de concentration ne perturbe pas la structuration du monolithe. La porosité de ces monolithes a également été mesurée par physisorption d'azote. Les valeurs trouvées pour **Hex_1_Ni** qui servira de base pour la synthèse d'ABP à base de nickel, sont identiques à celles obtenues pour **Hex_1_Co**, soit $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

ii. Synthèse de nanoparticules d'ABP NiFe

Le protocole de synthèse de **Hex_1_CoFe** est mis en œuvre à partir d'un monolithe **Hex_1_Ni**, en ajoutant une solution d'imprégnation de ferricyanure de potassium (§I.B.ii p.4). L'acide n'est ici pas nécessaire car les ions métalliques n'ont pas besoin de reprotonation. Un monolithe jaune curry est obtenu et appelé **Hex_1_NiFe**.

Hex_1_NiFe a été tout d'abord étudié par MET. Des clichés représentatifs sont présentés en **figure 2-11**.

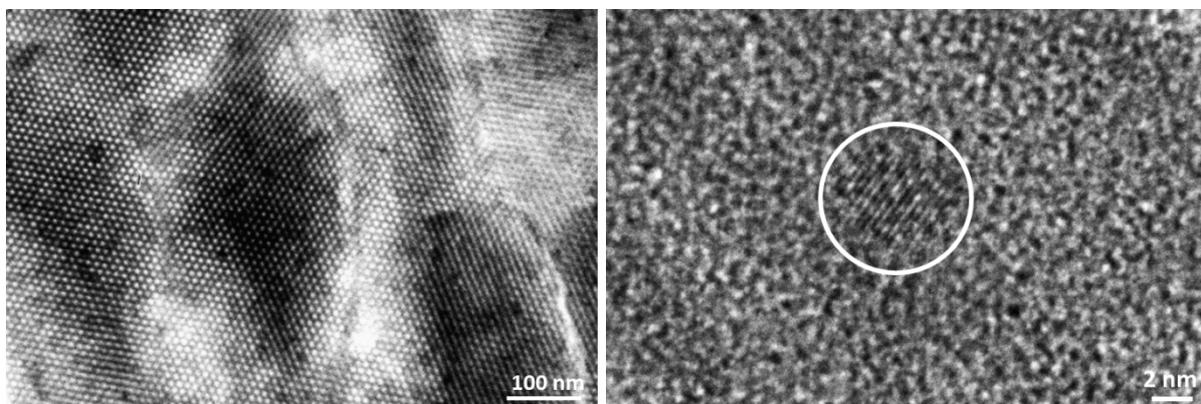


Figure 2-11 : (a) MET d'une microtomie de Hex_1_NiFe (coupe transversale aux pores). (b) MET haute résolution d'une microtomie (coupe longitudinale) du même échantillon.

La **figure 2-11a** montre la structure hexagonale de la silice, ainsi que certains pores obscurcis par la présence d'une particule à l'intérieur. Sur la **Figure 2-11b**, cliché pris sur le composé dans le sens des canaux, des stries, entourées en blanc, révèlent la présence d'une particule monocristalline, de

diamètre environ 5 nm. La distance $d_{hkl} = 0,35 \pm 0,05$ nm correspond à celle de la famille de plans (220) de l'ABP NiFe⁵.

Hex_1_NiFe a été analysé par DRX, et son diffractogramme est comparé à celui de l'ABP obtenu par précipitation en solution aqueuse **NiFe** sur la **figure 2-12**.

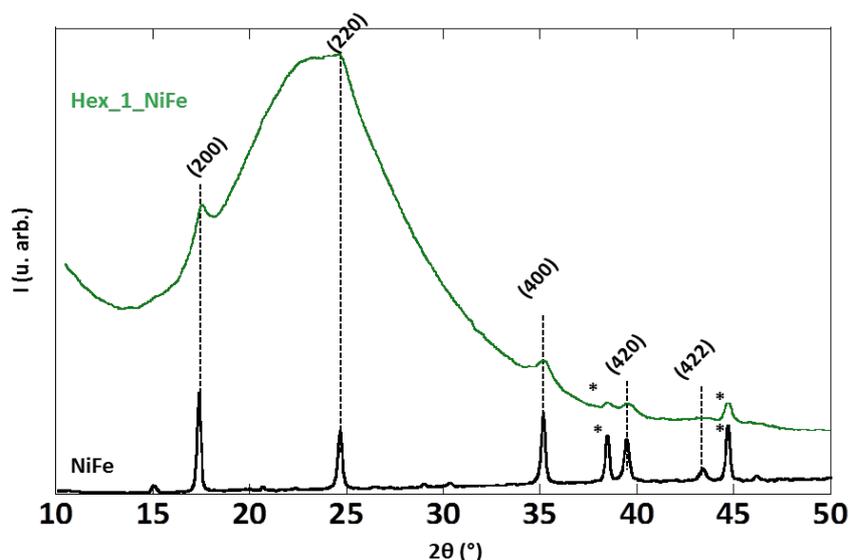


Figure 2-12 : Diffractogramme de Hex_1_NiFe (vert) et NiFe (noir) pour la raie K α du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium. Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Sur le diffractogramme de **NiFe**, les pics peuvent être indexés selon une structure CFC, caractéristique de celle des ABP. Le paramètre de maille calculé à partir des 4 pics indexés est de $10,21 \pm 0,04$ Å, ce qui est en accord avec la littérature⁵. Sur le diffractogramme de **Hex_1_NiFe**, la présence de pics indique la présence d'un composé cristallisé. Ces pics peuvent être indexés de la même manière que ceux de **NiFe**, et le paramètre de maille calculé à partir de ces pics est de $10,2 \pm 0,1$ Å. Cette valeur est proche de celle obtenue pour **NiFe**.

Les deux composés ont ensuite été étudiés par spectroscopie IRTF. La **figure 2-13** présente les spectres de **Hex_1_NiFe** et **NiFe**.

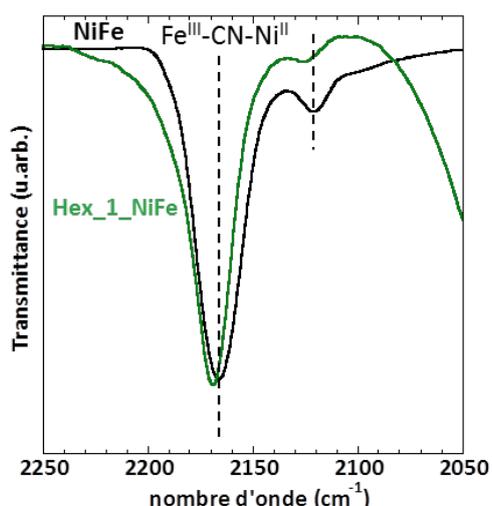


Figure 13 : spectres IRTF de NiFe (noir) et Hex_1_NiFe (vert) dans la gamme de vibration $\nu(\text{CN})$.

Le spectre de **NiFe** possède une bande principale forte à 2166 cm^{-1} ainsi qu'une bande de plus faible intensité à 2116 cm^{-1} . La bande principale est attribuée à un ion CN dans l'environnement $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$.⁶ Ces états d'oxydation sont majoritaires dans **NiFe**. La bande moins intense à plus basse énergie

correspond à la fréquence de vibration des ponts cyanures Fe-CN libres. Le spectre de **Hex_1_NiFe** ressemble fortement à celui de **NiFe**. La bande principale est située à 2169 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à un enchaînement $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$. Elle est décalée en énergie par rapport à celle du spectre **NiFe** attribuée aux mêmes enchaînements. Le composé dans les pores de **Hex_1_NiFe** contient donc des ions Ni et Fe aux mêmes degrés d'oxydation que ceux contenus dans **NiFe**, et nous attribuons le décalage en énergie de la bande à la taille réduite des particules, comme déjà constaté pour **Hex_1_RbCoFe** (Fig 2-6 p.5) et **Hex_1_CoFe** (Fig 2-9 p.8). La bande à 2116 cm^{-1} , attribuée en général aux cyanures terminaux ou libres Fe-CN,⁶ est également visible sur le spectre du nanocomposite. Cependant, elle est moins intense que dans **NiFe**, alors que les environnements de surface sont prédominants dans le nanocomposite. Il est possible que dans le cas de **NiFe** cette bande corresponde à un autre environnement du pont cyanure, lié à un réseau plus étendu.

De ces résultats, nous pouvons conclure que le composé dans les pores de **Hex_1_NiFe** possède la structure et les degrés d'oxydation des métaux de l'ABP **NiFe** visé. Nous avons donc synthétisé un nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,7}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

iii. Synthèse de nanoparticules d'ABP NiCr

La synthèse de **Hex_1_NiFe** a été reproduite à l'identique, en utilisant une solution d'imprégnation à base de chromicyanure $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ au lieu du ferricyanure. Le monolithe vert jade obtenu est appelé **Hex_1_NiCr**. L'ABP **NiCr** a également été synthétisé par précipitation en solution aqueuse pour référence.

Hex_1_NiCr a été observé par MET. Un cliché représentatif est présenté en **Figure 2-14**.

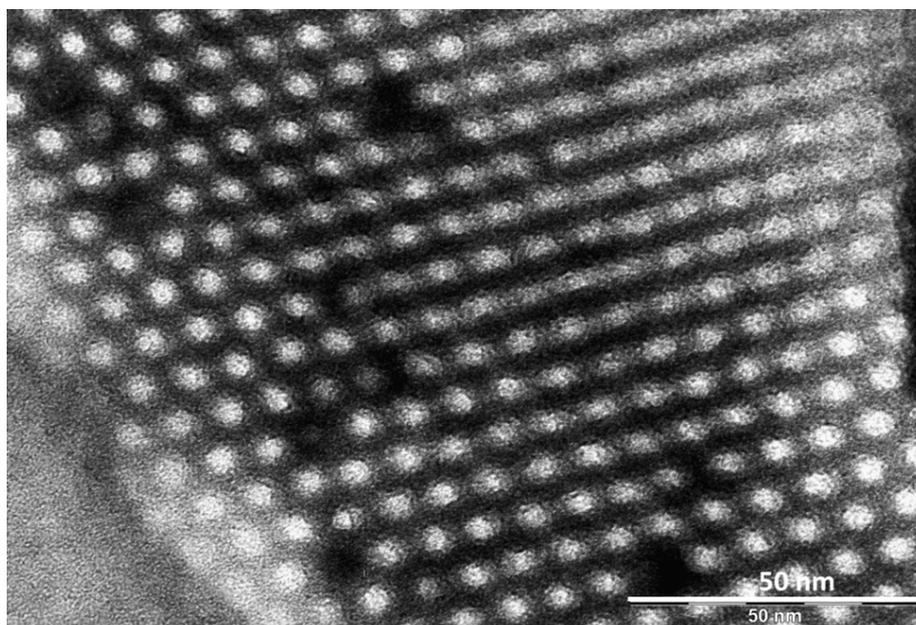


Figure 2-14 : Cliché MET d'une microtomie de **Hex_1_NiCr**.

Sur ce cliché, la structure hexagonale de la silice est visible, et certains pores sont obscurcis indiquant la présence des nanoparticules. Un composé a donc bien été synthétisé à l'intérieur des pores de **Hex_1_NiCr**. Les particules sont confinées par les pores, et ont la même taille que les nanoparticules des ABP présentés plus haut.

La **Figure 2-15** présente les diffractogrammes de rayons X sur poudre de **Hex_1_NiCr** et **NiCr**.

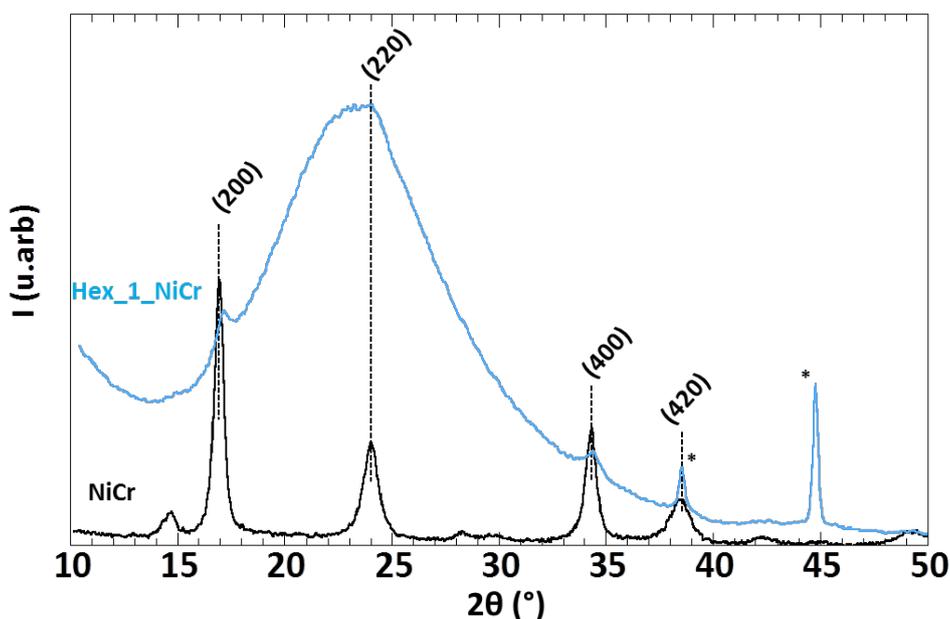


Figure 2-15 : Diffractogrammes de Hex_1_NiCr (bleu) et NiCr (noir) pour la raie $K\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium. Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Sur le diffractogramme de **NiCr**, des pics sont visibles, et peuvent être indexés pour une structure CFC. Le paramètre de maille correspondant est de $10,46 \pm 0,04 \text{ \AA}$, en accord avec celui d'un ABP **NiCr**⁷. Les pics sont plus larges que sur les diffractogrammes des ABP précédents synthétisés dans les mêmes conditions. La formule de Scherrer donne une taille de cristallite $d \approx 22 \text{ nm}$. En effet l'ABP **NiCr** a tendance à former dans l'eau des particules plus petites⁸. Le diffractogramme de **Hex_1_NiCr** présente également des pics, plus larges que ceux sur le diffractogramme de **NiCr**, ainsi que la bosse attribuée à la silice. Le paramètre de maille déterminé pour le nanocomposite est $10,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, ce qui est proche de la valeur obtenue pour le composé précipité en solution. Les particules dans les deux composés ont donc des structures semblables, comme c'est le cas pour les autres ABPs.

Les deux composés ont ensuite été étudiés par IRTF. La **Figure 2-16** compare les spectres des deux composés entre 2050 et 2250 cm^{-1} .

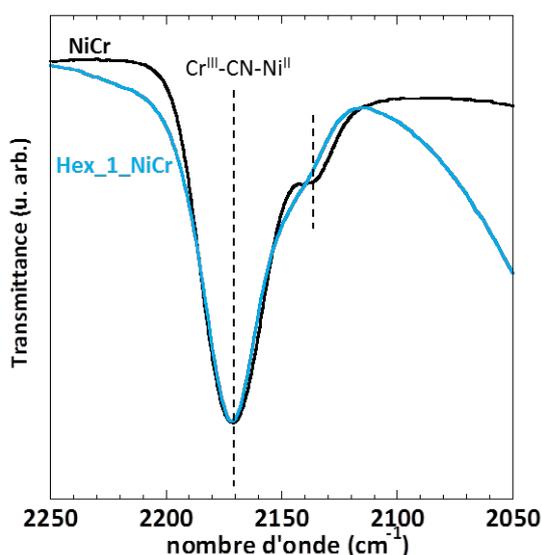


Figure 2-16 : Spectres IRTF de Hex_1_NiCr (bleu) et NiCr (noir) sur la gamme spectrale caractéristique de la bande cyanure.

Le spectre de **NiCr** possède une bande principale à 2170 cm^{-1} , et un épaulement à plus faible énergie (2130 cm^{-1}). La bande principale peut être attribuée à un enchaînement $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$.⁷ L'épaulement observé à 2130 cm^{-1} correspond probablement à des $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-CN}$ terminaux³.

Le spectre de **Hex_1_NiCr** possède une bande principale à 2170 cm^{-1} , c'est-à-dire à la même fréquence que dans **NiCr**. Nous pouvons donc conclure que les mêmes enchaînements sont présents dans les deux composés. Par comparaison avec les autres ABP, il semble que la réduction en taille impacte moins les vibrations des cyanures liés à un Cr^{III} . Ceci peut être lié à la taille déjà réduite des particules obtenues par précipitation en solution, comme constaté par diffraction des rayons X.

Nous pouvons conclure de ces caractérisations que le nanocomposite **Hex_1_NiCr** contient bien des nanoparticules d'ABP NiCr.

E. Versatilité de la chimie en milieu confiné : extension de la synthèse à d'autres composés de coordination

Notre synthèse de nanoparticules d'ABP a été effectuée avec succès non seulement avec les ABP **Rb₂CoFe** et **CoFe**, mais également les analogues à base de Nickel **NiFe** et **NiCr**. C'est une démonstration claire que la chimie effectuée à l'intérieur des pores peut ainsi être variée en fonction de la propriété désirée pour les particules à l'intérieur. Partant de ce constat, nous proposons alors une valorisation des monolithes chargés en ions métalliques en étendant la synthèse à d'autres composés.

Les monolithes de silice **Hex_1_Co** possèdent dans les pores des ions cobalt accessibles pour des réactions de formation d'ABP, qui sont des réactions de polymérisation inorganique. Or d'autres composés de coordination sont obtenus en solution en mettant en jeu des réactions similaires. Nous avons donc tenté d'adapter la synthèse utilisée pour réduire en taille les ABP **CoFe** et **Rb₂CoFe** à d'autres composés de coordination à base de cobalt, en utilisant les pores chargés en ions comme nanoréacteurs. Les avantages de cette voie sont multiples : le nanoréacteur permettant de reproduire une synthèse à l'échelle du nanomètre, il est virtuellement possible d'obtenir n'importe quel composé, et donc n'importe quelle propriété, sous forme de nanoparticule en utilisant des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour un composé macroscopique. L'objectif de cette partie étant de montrer la versatilité offerte par notre voie de synthèse, les propriétés des composés obtenus ici n'ont pas été étudiées.

i. Synthèse de **Co(pyrazine)[Pt(CN)₄]**

Les composés type clathrate d'Hoffman contiennent des plans formés d'enchaînement $\text{M-CN-M}'$ (le cation M étant ici dans une géométrie plan carré), reliés par des molécules organiques liées aux cations M'. Cette chimie s'est rapidement développée ces dernières années, car l'introduction de composés organiques dans la structure inorganique des ABP permet de multiplier et de moduler les propriétés du matériau, par exemple en utilisant la porosité créée par ces espaceurs pour l'intercalation de molécules hôtes⁹. Des propriétés de conversion de spin en température proche de l'ambiante ont été observées dans un composé à base d'unités tétracyanoplatinate(IV) et d'ions fer reliés par des molécules aromatiques pyrazine¹⁰. Un schéma d'une structure clathrate d'Hoffman est présenté en **Figure 2-17**.

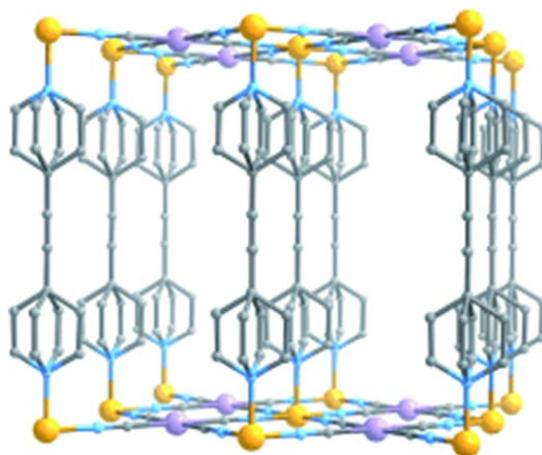


Figure 2-17 : schéma de la structure du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. En jaune le Fe, en violet le Pt, bleu clair le N et gris le C. D'après Bartual-Murgi *et al*⁹

Dans le cadre de ce travail, un composé analogue, où les ions fer sont remplacés par des ions cobalt, a été synthétisé, en se basant sur le protocole décrit dans la littérature¹⁰. Ce composé a été choisi comme composé test, car les monolithes chargés en cobalts sont bien connus et caractérisés. Une solution d'imprégnation acide contenant le sel $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ et de la pyrazine est ajoutée sur un monolithe **Hex_1_Co**. Après ajout la coloration de **Hex_1_Co** change instantanément du bleu à l'orange pêche. Le composé ainsi obtenu est appelé **Hex_1_Co(pz)Pt**. Le clathrate massif correspondant $\text{Co}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, appelé par la suite **Co(pz)Pt**, a été synthétisé, et la poudre obtenue est couleur orange clair, proche de celle du nanocomposite.

Le composé a tout d'abord été observé par MET. La **Figure 2-18** présente des clichés représentatifs des microtomies des échantillons de **Hex_1_Co(pz)Pt**.

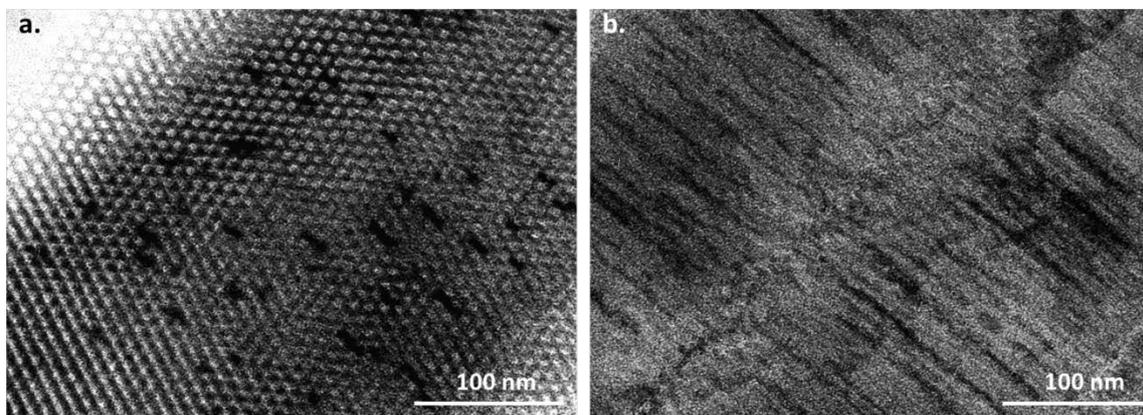


Figure 2-18 : Images MET de **Hex_1_Co(pz)Pt**, microtomie (a) perpendiculairement au sens des pores et (b) parallèlement au sens des pores.

Sur le premier cliché (**Figure 2-18a**), la structure hexagonale de la silice est visible, et certains pores sont noircis, indiquant la présence d'un composé à l'intérieur. Une coupe transversale (**figure 2-18b**) montre des stries sombres, les particules du composé semblent avoir une forme allongée.

La structure cristalline de **Hex_1_Co(pz)Pt** a été analysée par DRX et comparée à celle du composé obtenu par précipitation en solution **Co(pz)Pt**. La **Figure 2-19** présente les diffractogrammes obtenus.

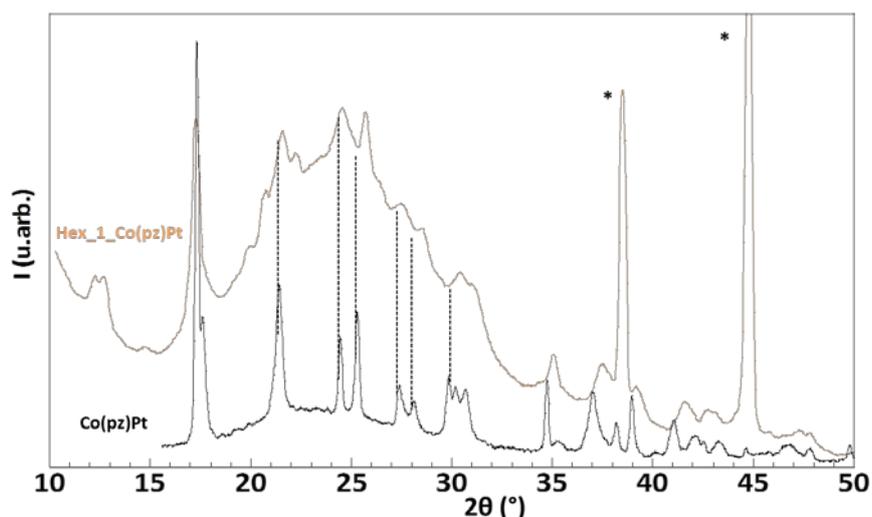


Figure 2-19 : Diffractogramme de Hex_1_Co(pz)Pt (orange) et Co(pz)Pt (noir) pour la raie $K\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium. Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Le nombre important de pics sur le diagramme de **Co(pz)Pt** reflète la structure en clathrate d'Hoffman du composé (groupe d'espace $P4/m$)¹⁰. Sur le diffractogramme de **Hex_1_Co(pz)Pt**, la bosse de la silice déforme les pics observés, mais il est toutefois possible de les faire correspondre à ceux observés sur le diffractogramme de **Co(pz)Pt**. Ceci signifie que les particules formées à l'intérieur des pores ont bien la structure clathrate de Co(pyrazine)[Pt(CN)₄].

Les deux composés ont ensuite été étudiés par IRTF et leurs spectres sont présentés sur la **Figure 2-20**.

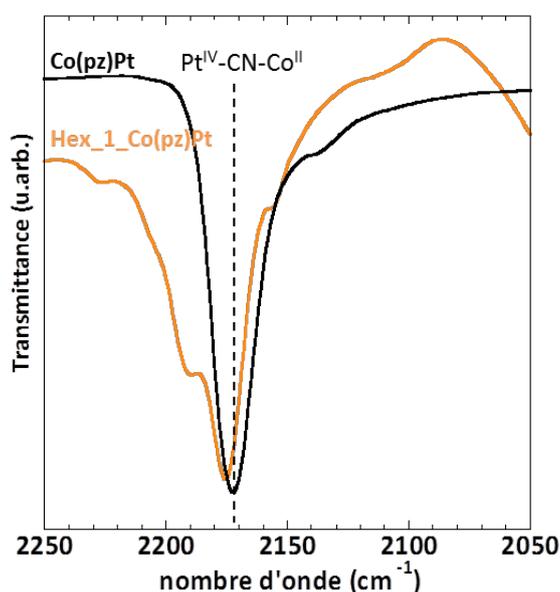


Figure 2-20 : Spectres IRTF de Hex_1_Co(pz)Pt (orange) et Co(pz)Pt (noir) sur la gamme spectrale caractéristique de la bande cyanure.

Sur le spectre de **Co(pz)Pt**, on observe une bande intense à 2172cm^{-1} . La position en énergie de cette bande est en accord avec la valeur reportée dans littérature pour la vibrations du pont cyanure $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ dans ce composé^{10b}. Cette bande est également la bande majoritaire sur le spectre de **Hex_1_Co(pz)Pt**, cependant elle est légèrement décalée vers les hautes énergies (2178cm^{-1}). Un épaulement est visible sur ce spectre à 2190cm^{-1} . Le décalage en énergie de cette bande dans le cas du nanocomposite **Hex_1_Co(pz)Pt**, ainsi que l'épaulement à 2190cm^{-1} ont déjà été discutés pour **Hex_1_CoFe** (§I.C), et peuvent être attribués à des effets de confinement.

Ces résultats nous indiquent que l'application de la méthode de synthèse, éprouvée dans le cas des ABP, à une famille de composés proches permet d'obtenir des nanoparticules de ces composés. Il est maintenant envisageable d'adapter cette synthèse à partir d'autres ions afin d'obtenir des clathrates à propriétés fonctionnelles.

ii. Synthèse de $\text{Co}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2$

Les ABP et les clathrates font partie d'une famille plus large de composés hybrides organiques-inorganiques cristallins : les « Metal-organic frameworks » (MOFs). La chimie de ces composés, et par conséquent leurs propriétés, sont très variées ; le développement d'une voie de synthèse permettant l'obtention de nanoparticules de MOFs prêtes à l'intégration dans des applications est donc une perspective très intéressante.

Nous avons donc cherché à adapter la synthèse d'un MOF à base de cobalt $\text{Co}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2$ détaillée dans la littérature¹¹, en utilisant **Hex_1_Co** comme source de cobalt et l'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique (BTC) comme ligand organique pontant. La plupart des synthèses décrites pour ce composé utilisent des conditions dites solvothermales, c'est-à-dire à des températures et pressions supérieures à l'ambiante, pendant plusieurs jours. Il est également possible d'obtenir ce composé dans des conditions moins extrêmes, mais avec un moins bon degré de cristallinité^{11b}.

En se basant sur les synthèses décrites dans la littérature¹¹, le solvant utilisé ici est un mélange d'éthanol absolu (afin de dissoudre le ligand) et d'eau (pour réactiver les ions cobalt du monolithe). De plus, la source traditionnelle de cobalt pour la synthèse de ce composé est l'acétate de cobalt (NaAc) car l'acétate semble jouer un rôle dans la synthèse. De l'acétate de sodium est donc également ajouté à la solution d'imprégnation. **Hex_1_Co** est plongé dans l'heptane et chauffé à 60°C. La solution d'imprégnation (BTC+NaAc) est ajoutée sur le monolithe et le système est laissé à 60°C pendant 3 jours. Ce composé est appelé **Hex_1_Co(btc)**.

Hex_1_Co(btc) a été observé tout d'abord par MET. Des clichés du composé sont présentés en **Figure 2-21**.

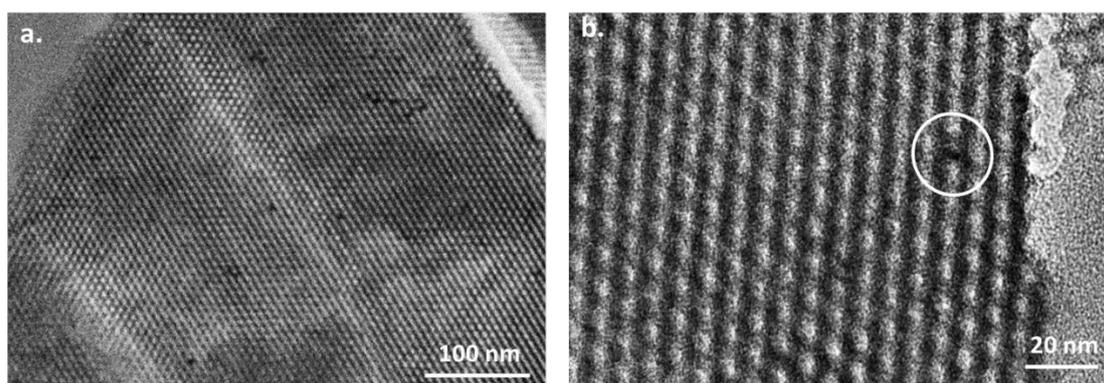


Figure 2-21 : Clichés MET du composé microtomé **Hex_1_Co(btc)** (coupes transversales).

Sur ces clichés, la structure hexagonale de la silice est visible. Sur la **figure 2-21a**, on peut distinguer des points sombres, qui montrent qu'un composé s'est bien formé à l'intérieur des pores. Il est difficile de visualiser les particules car la densité électronique du composé est moindre (la composante organique est prépondérante). L'une de ces particules, entourée sur le cliché de la **figure 2-21b**, a été également analysée dans le microscope par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X, ou EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). Le spectre ainsi obtenu est présenté **figure 2-22**. Un pic prouvant la présence de cobalt dans la particule est détecté.

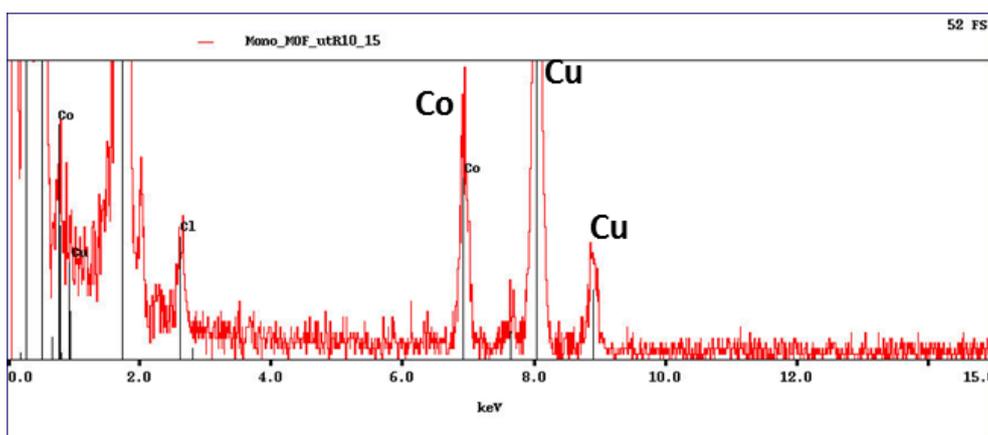


Figure 2-22 : Spectre EDS couplé à l'image 2-21b. La présence de cuivre est liée à la grille de microscopie.

Hex_1_co(btc) a ensuite été analysé par DRX, et son diffractogramme est comparé à celui du composé $\text{Co}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2$ (appelé par la suite **$\text{Co}_3(\text{btc})_2$**) pris dans la littérature car nous ne possédons pas l'équipement nécessaire pour reproduire la synthèse solvothermale du composé. La structure de **$\text{Co}_3(\text{btc})_2$** , telle que décrite par Yaghi *et al.*^{11a}, se compose de chaînes d'ions cobalt reliés entre eux par deux fonctions carboxylates du ligand, alors que le troisième carboxylate est lié à un ion cobalt d'une autre chaîne, formant ainsi un solide tridimensionnel. Les diffractogrammes sont présentés en **figure 2-23**.

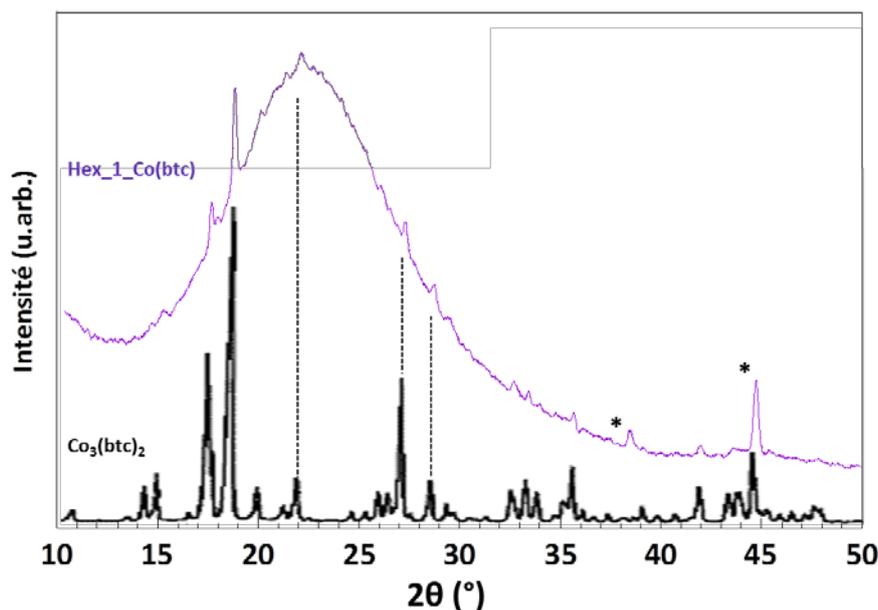


Figure 2-23 : Diffractogramme sur poudre de Hex_1_Co(btc) (violet) et $\text{Co}_3(\text{btc})_2$ (noir) d'après Yaghi *et al.*^{11a} pour la raie $\text{K}\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque correspondent au porte-échantillon en aluminium. Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Sur le diffractogramme du composé **$\text{Co}_3(\text{btc})_2$** un grand nombre de pics sont présents, reflétant la structure complexe du composé. Le diffractogramme du composé **Hex_1_Co(btc)** possède également plusieurs pics, ainsi qu'une large bosse attribuée à la silice. Le nombre de pics, ainsi que leurs positions et intensités relatives correspondent à ceux du composé obtenu par voie solvothermale. Nous pouvons conclure que le composé à l'intérieur des pores de **Hex_1_Co(btc)** a bien la structure de **$\text{Co}_3(\text{btc})_2$** .

F. Conclusion

Il a été possible, à partir d'un même nanoréacteur, d'obtenir plusieurs composés de coordination sous forme de nanoparticules dispersées dans la porosité de la silice. Les conditions réactionnelles sont alors proches des conditions utilisées pour obtenir ces composés sous forme de poudre, mais le composé précipitant à l'intérieur des pores du monolithe, la taille des particules est limitée par les murs de silice. L'effet de la mise en forme sur les nanoparticules semble identique pour les composés d'une même famille, comme montré pour les ABP synthétisés ici. Nous pouvons alors envisager d'étendre ce procédé à d'autres composés de coordination à base d'ions cobalt, ou bien même de changer le métal utilisé dans la synthèse pour accéder à une plus large gamme de composés. La **figure 2-24** illustre les possibilités d'utilisation d'un nanoréacteur au cobalt, dont trois ont été développées dans ce travail.

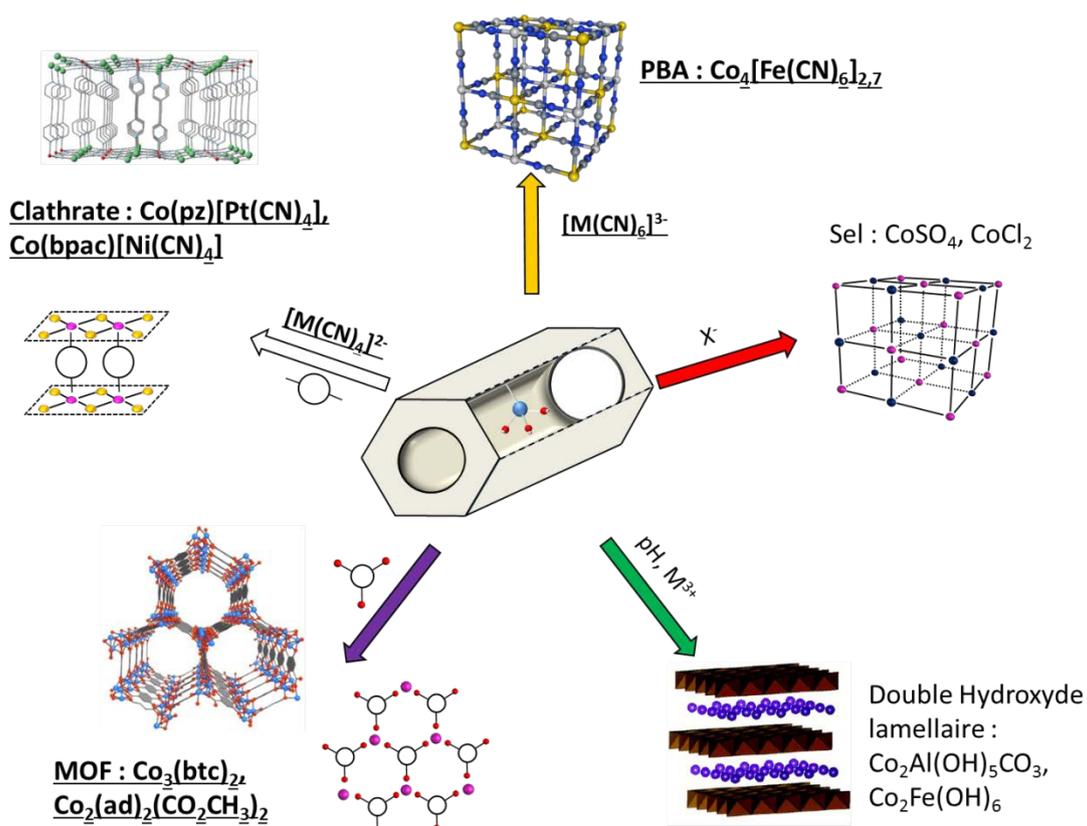


Figure 2-24 : Schéma des possibilités d'utilisation d'un nanoréacteur chargé en ion cobalt dans la synthèse de différents composés de coordination fonctionnels. Le nom des composés dont la synthèse a été testée au cours de ce travail est souligné en gras.

La chimie du composé à l'intérieur des pores est facilement variable, et donne accès à une grande palette de composés sous forme de nanoparticules. Il est également possible de faire varier la chimie de la matrice elle-même, afin de modifier la mise en forme de ces composés, ce qui permet d'étudier son effet.

II. Mise en œuvre de la versatilité de la chimie sol-gel en présence d'agents structurants pour l'étude de l'effet de la mise en forme sur les propriétés physiques de nanoparticules

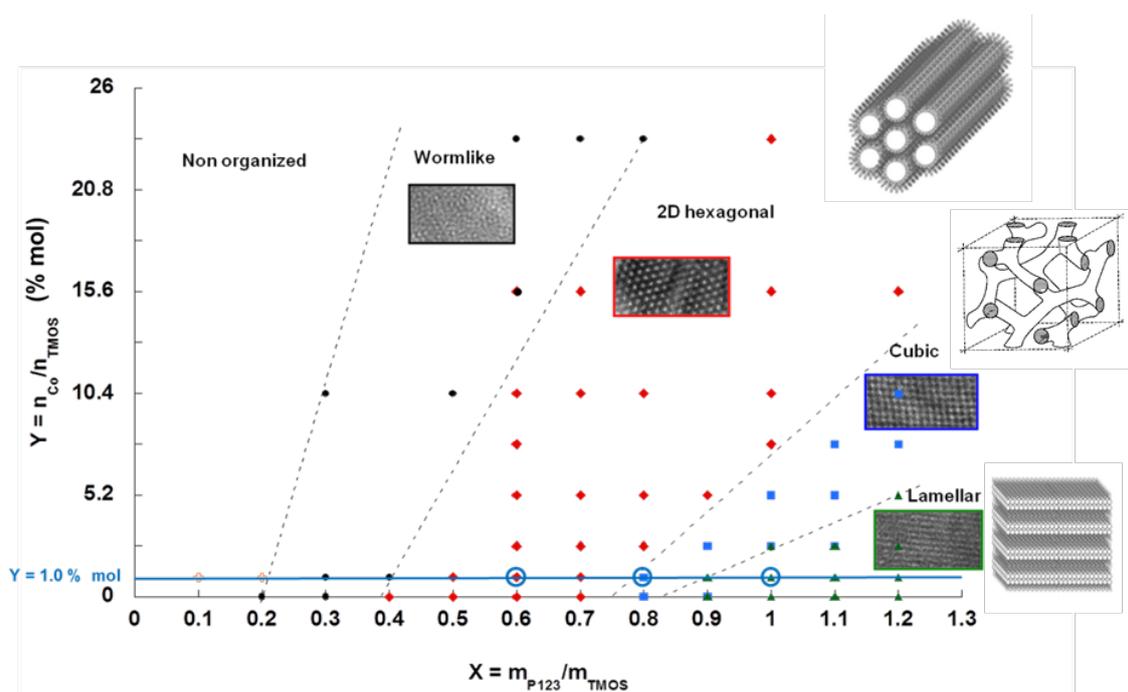
L'effet de la réduction en taille, et de la mise en forme n'est pas anodin : les propriétés des nanoparticules peuvent être différentes de celles du matériau massif, et la nouvelle propriété peut alors être le fait soit de la réduction en taille du composé, soit de l'interaction entre ce dernier et son

environnement. C'est pourquoi l'influence de cette mise en forme doit être analysée et comprise, et notre voie de synthèse offre des possibilités uniques dans ce domaine.

Grâce à la versatilité de la chimie sol-gel en présence d'agents structurants, le nanoréacteur lui-même peut également être modulé. Le contrôle offert par cette voie de synthèse permet de faire varier indépendamment les caractéristiques de la matrice de silice tels que la composition chimique des murs ou encore la taille des pores. Ces monolithes peuvent alors servir à synthétiser différents composés à l'intérieur, ce qui permet d'observer l'influence de chaque paramètre sur la propriété physique du composé. En effet la modification de ces paramètres, compte tenu de la relation forte entre l'environnement des nanoparticules et leurs propriétés, modifie également les propriétés du composé à l'intérieur de la matrice. Spécifiquement, nous avons fait varier trois paramètres: (i) l'organisation de la matrice qui contrôle la taille, la forme et l'organisation spatiale des nanoréacteurs, (ii) la nature chimique des murs de silice, et (iii) la charge en cation dans le monolithe.

A. Organisation de la matrice

En changeant la quantité de copolymère P123 dans le sol par rapport à la quantité de précurseur (TMOS), et en jouant sur la quantité de cobalt dans le milieu, il est possible d'obtenir différentes structurations de la silice. Le diagramme de phase suivant a ainsi été établi par notre groupe¹²(figure 2-25).



Ces structurations possèdent chacune une organisation dans l'espace et une taille de nanoréacteur différente, et donc permettent d'obtenir des assemblées de nanoparticules avec des organisations spatiales et des tailles différentes. Nous attendons par exemple des propriétés magnétiques différentes pour chaque structuration, et espérons pouvoir expliquer la relation entre les propriétés magnétiques de chaque nanocomposite et son organisation.

Des monolithes de structuration hexagonale, cubique et lamellaire, avec une teneur constante en ions cobalt (1% molaire du Si), ont été synthétisés en utilisant des rapports massiques P123/TMOS de 0,6, 0,8 et 1 respectivement. Ces monolithes sont appelés **Hex_1_Co**, **Cub_1_Co** et **Lam_1_Co**. Leur organisation a été vérifiée par DRX-PA (Figure 2-26).

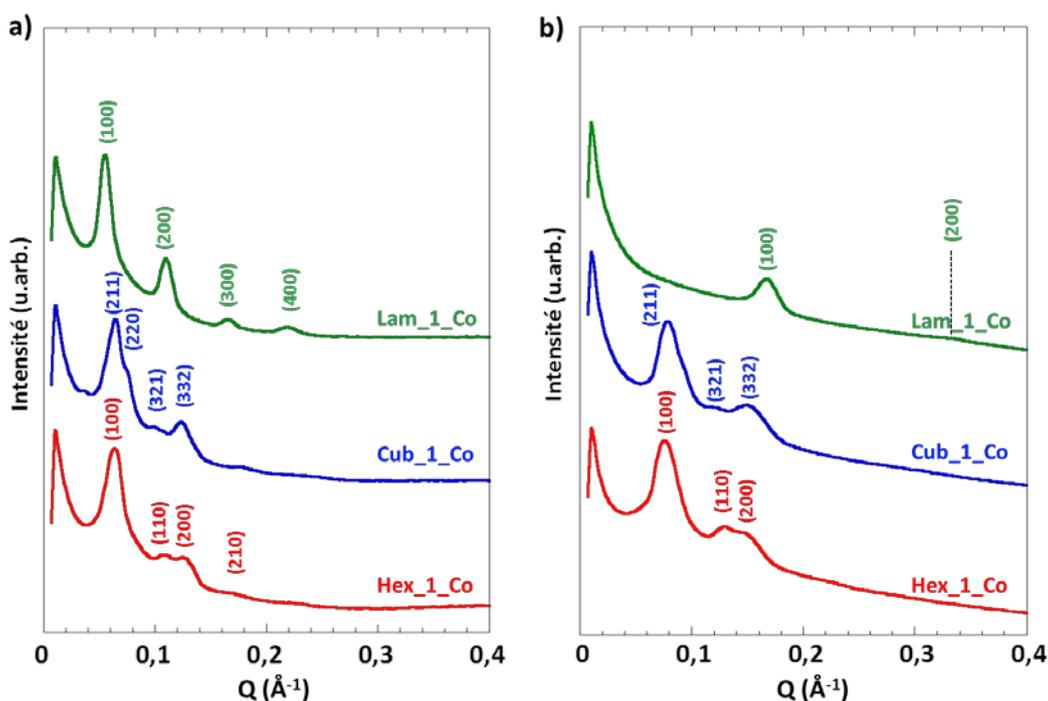


Figure 2-26 : DRX-PA de monolithes présentant différentes structurations (a) avant calcination du monolithe et (b) après calcination.

Les pics sur chaque diffractogramme ont pu être indexés pour les organisations attendues. Les paramètres de maille calculés après calcination pour chaque organisation sont reportés dans le **tableau 2-4**. Les différences importantes entre les diffractogrammes de **Lam_1_Co** avant et après calcination sont causées par l'élimination du polymère qui soutenait la structure lors de la calcination.

| Echantillon | Paramètre de maille | Paramètre de maille | V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | D_p (nm) |
|-------------|---------------------|---------------------|---|------------|
| | av. calc. (Å) | ap. calc. (Å) | | |
| Hex_1_Co | 114±0,5 | 96±0,5 | 0,69 | 5,5±0,4 |
| Cub_1_Co | 240±0,5 | 195±0,5 | 0,89 | 7,2±0,4 |
| Lam_1_Co | 122±0,5 | 38±0,5 | 0,27 | 1,2±0,4 |

Tableau 2-4 : Paramètre de maille avant et après calcination, volume poreux et diamètres poreux calculés par méthode BJH des matrices possédant différentes organisations. Dans le cas de l'organisation lamellaire, le « diamètre poreux » correspond à l'espace entre les plans de silice.

Les organisations des monolithes désirées ont bien été obtenues. La structure hexagonale est constituée de canaux identiques et parallèles, séparés par des murs de silice. Après calcination, les pores permettent un confinement dans le sens perpendiculaire aux canaux. La phase cubique (1a-3d) est un gyroïde, et peut être considérée comme une phase bi-continue de silice et de polymère. Après calcination, les pores sont semblables à ceux de la structure hexagonale, mais sont fortement interconnectés. Enfin la structure lamellaire est constituée de plans de silice superposés. La croissance des nanoparticules a lieu entre les plans de silice, c'est à dire que le confinement a lieu dans une seule dimension. La **figure 2-27** présente un schéma des différentes organisations.

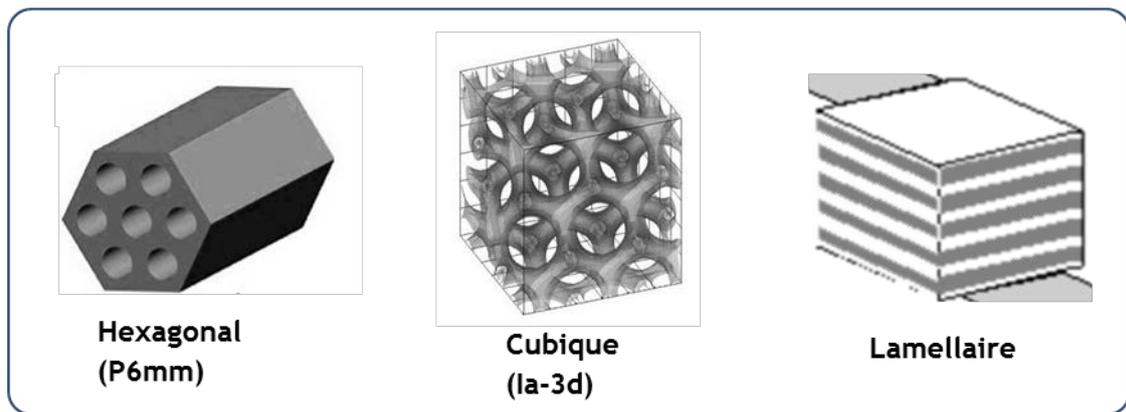


Figure 2-27 : schéma des différentes organisations du système

La **figure 2-28** présente des images MET représentatives des matrices possédant les trois structurations.

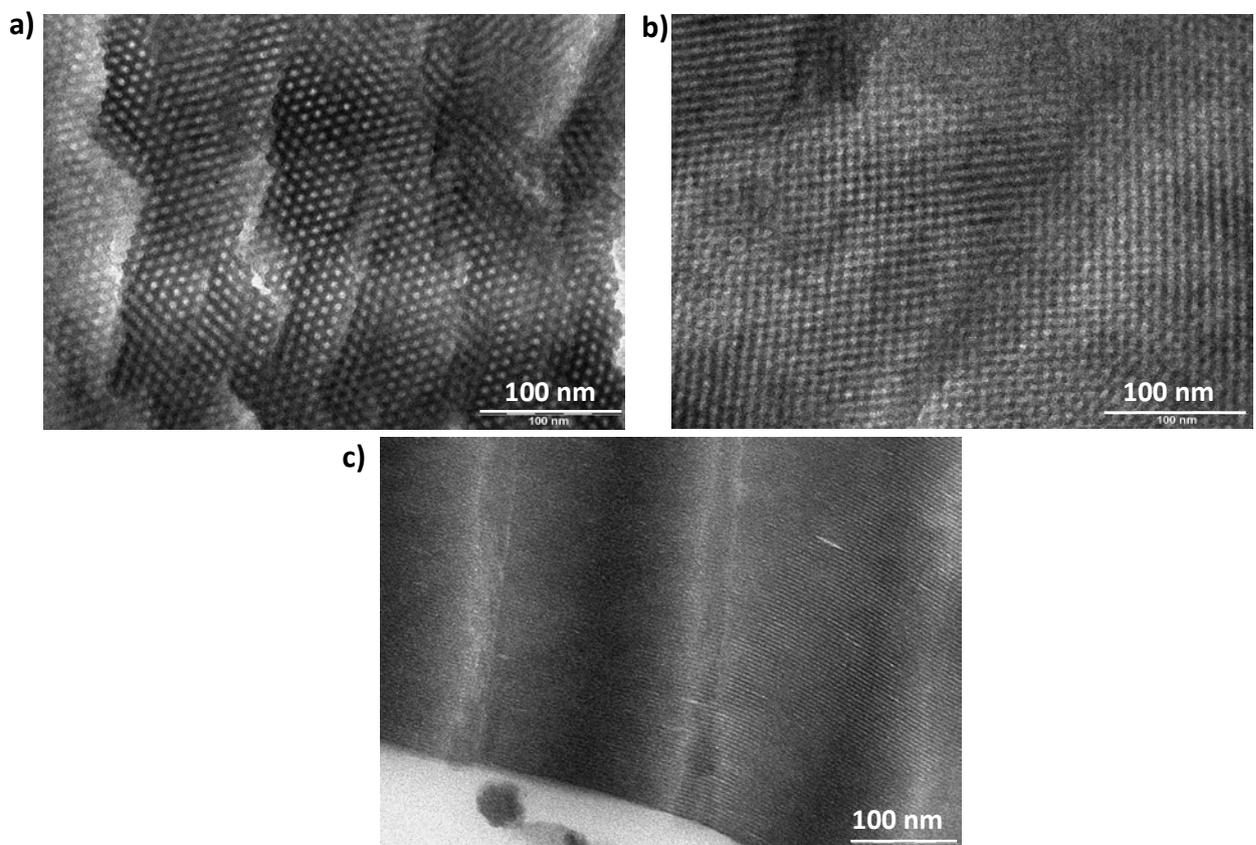


Figure 2-28 : Images MET de (a) Hex_1_Co (coupe transversale), (b) Cub_1_Co et (c) Lam_1_Co après calcination.

Sur la **Figure 2-28a**, on peut voir la structure hexagonale de **Hex_1_Co**, avec en sombre les murs de silice, et en clair les pores. Sur la **Figure 2-28b**, la superposition de canaux et de murs de la structure cubique de **Cub_1_Co** rend les canaux plus difficiles à détecter et donne une image de type « croisillons ». Enfin la **Figure 2-28c** montre la structure lamellaire avec un faible espacement entre les plans de silice de **Lam_1_Co**.

La porosité de ces monolithes a été mesurée par physisorption de N_2 (méthode BET).¹³ Le diamètre poreux (D_p) a été calculé à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption de N_2 par la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH).¹⁴ Ces résultats sont rassemblés dans le **tableau 2-4**. Le diamètre poreux **Cub_1_Co** est différent de celui de **Hex_1_Co** car la structure cubique est composée de canaux, mais aussi d'interconnexion entre canaux, qui ont un diamètre plus important.

Le diamètre mesuré est donc un diamètre moyen. Le volume poreux de **Lam_1_Co** est très faible car les plans de silice sont empilés les uns sur les autres.

B. Nature chimique de la matrice

En utilisant comme précurseur de la silice le triméthoxyméthylsilane (TMMS) à la place du tétraméthoxysilane (TMOS), il est possible d'introduire des groupements méthyles dans la matrice. Une partie du TMOS utilisé dans la synthèse de **Hex_1_Co** est remplacée par des quantités variables de TMMS : 1%, 10% et 20% molaire du TMOS. Les monolithes sont ensuite synthétisés par la même voie de synthèse et sont respectivement appelés **TMMS1_Hex_1_Co**, **TMMS10_Hex_1_Co** et **TMMS20_Hex_1_Co** par la suite. Ces monolithes ont été étudiés par DRX-PA. Les diffractogrammes des échantillons après calcination sont présentés en **Figure 2-29**.

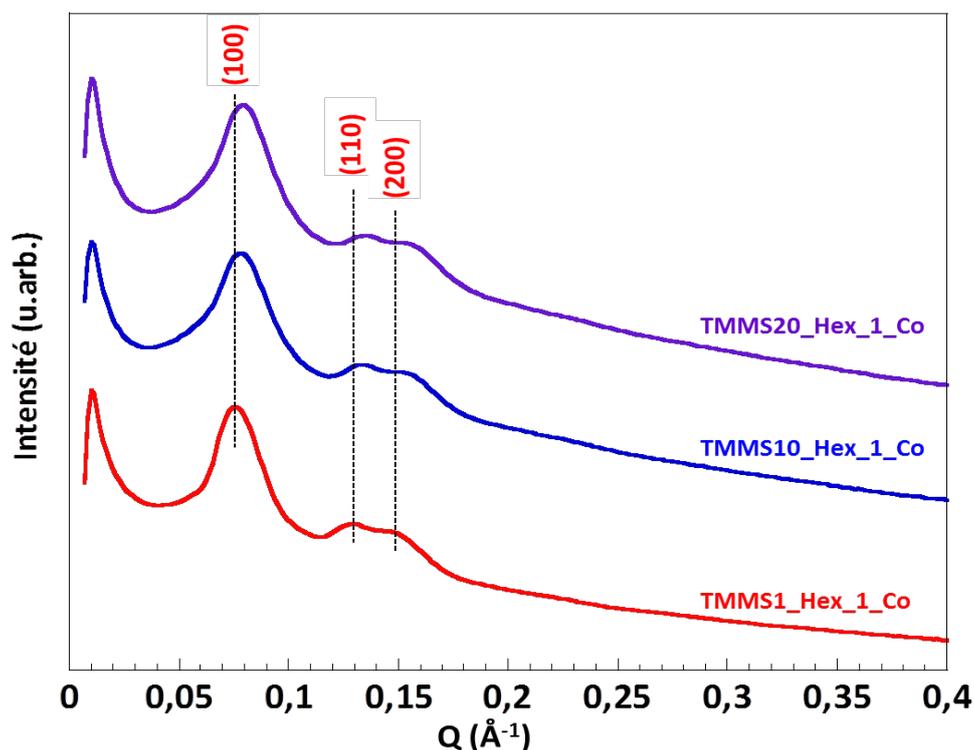


Figure 2-29 : DRX-PA des monolithes synthétisés à partir d'un mélange TMMS/TMOS (après l'étape de calcination) **TMMS1_Hex_1_Co** (rouge), **TMMS10_Hex_1_Co** (bleu) et **TMMS20_Hex_1_Co** (violet). Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Des pics caractéristiques de l'organisation hexagonale de la silice sont observés. Les pics sont comparables pour les trois échantillons, ce qui signifie que l'organisation n'est pas perturbée par la modification du précurseur. Toutefois, le décalage des pics vers les grandes valeurs de Q indique une réduction du paramètre de maille : 96 Å pour **TMMS1_Hex_1_Co**, 93 Å pour **TMMS10_Hex_1_Co** et 91,5 Å pour **TMMS20_Hex_1_Co**. Il y a donc contraction de la maille pour les taux croissants de TMMS. Nous pouvons supposer que, la présence de groupements CH_3 entraîne un changement dans les interactions entre le polymère inorganique et le P123, et conduit à une réduction du diamètre poreux et/ou de l'épaisseur des murs de silice.

Afin de vérifier que les groupements méthyles sont toujours présents après l'étape de calcination, leur présence a été recherchée à l'aide d'expériences de diffusion de l'eau mesurée par résonance magnétique nucléaire ou RMN (Collaboration avec Jean-Pierre Baltaze, ICMMO, Université Paris-Sud). L'étude de la relaxation des spins dans une expérience de type RMN 2D permet de déterminer directement le coefficient de diffusion (ou coefficient de Stokes-Einstein).¹⁵ Ce coefficient représente la faculté qu'ont les molécules à diffuser dans le milieu, et est affecté par les interactions

entre l'espèce et son environnement (viscosité). Pour cette expérience, les silices utilisées ont un rapport Co/Si = 0% car le cobalt est paramagnétique et perturbe donc le signal RMN. Le composé étudié pour ces expériences est celui possédant la plus grande quantité de fonctions méthyl avant calcination **TMMS20_Hex_0_Co**. La **figure 2-30** présente les spectres 2D obtenus pour **TMMS20_Hex_0_Co** et **Hex_0_Co**.

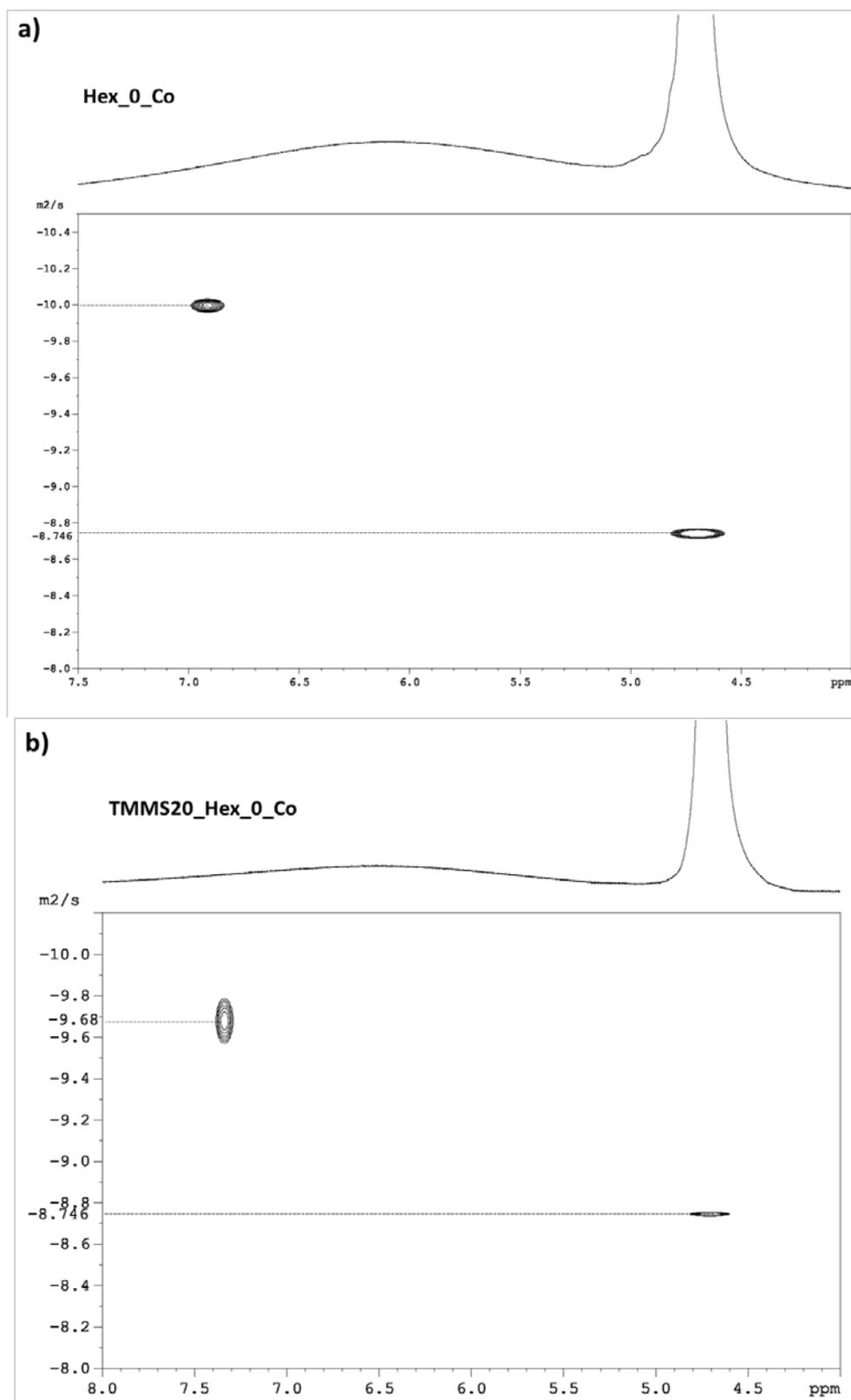


Figure 2-30 : spectres RMN ¹H DOSY pour (a) Hex_0_Co et (b) TMMS20_Hex_0_Co.

Les deux spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions, en utilisant une référence externe de D₂O, sous la forme d'un capillaire placé dans le tube RMN contenant la poudre de silice. La poudre a été au préalable laissée à l'air afin que les pores se remplissent partiellement d'eau ($V_{H_2O} < V_p$). Sur le spectre de **Hex_0_Co**, 2 pics sont présents. Le plus intense est dû aux molécules H₂O dans la référence dont la diffusion n'est pas altérée. L'autre pic correspond aux espèces H₂O dans les canaux de la silice hexagonale. On remarque que le coefficient de diffusion des espèces à l'intérieur des canaux ($10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est plus faible que celui de l'eau libre, ce qui correspond aux interactions fortes entre la surface hydrophile des canaux et l'eau.

Sur le spectre de **TMMS20_Hex_0_Co**, les deux pics (référence et composé) sont également visibles. La valeur du coefficient de diffusion pour le pic correspondant à la diffusion des espèces dans les canaux est de $10^{-9,7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est plus élevée que dans **Hex_0_Co**. La surface des canaux est en interaction moins forte avec les molécules d'eau. Ceci suggère que des groupements hydrophobes (carbones des méthyles) sont bien présents à la surface des pores même après calcination. La nature chimique des murs de silice est donc différente entre les deux composés.

Les trois échantillons ont également été étudiés par adsorption de N₂. Le **Tableau 2-5** compare les données obtenues par BET et par DRX.

| Echantillon | Paramètre de maille (Å) | V _p (cm ³ ·g ⁻¹) | D _p (nm) |
|-----------------|-------------------------|--|---------------------|
| TMMS1_Hex_1_Co | 96±0,5 | 0,69 | 5,5±0,4 |
| TMMS10_Hex_1_Co | 93±0,5 | 0,70 | 5,5±0,4 |
| TMMS20_Hex_1_Co | 91,5±0,5 | 0,52 | 5±0,4 |

Tableau 2-5 : Paramètre de maille volume poreux des matrices possédant différentes organisations et diamètres poreux calculés par méthode BJH

On note que les valeurs de volume poreux diminuent pour les fortes concentrations en précurseur méthylé, mais une plus grande variation du diamètre poreux ainsi que du paramètre de maille sont attendues dans ce cas. Il est possible que le calcul du volume poreux ou du diamètre poreux soit erroné. Nous cherchons alors à savoir si le diamètre des pores dans **TMMS20_Hex_1_Co** est comparable à celui dans **Hex_1_Co**.

Le composé **TMMS20_Hex_1_Co** a été observé par MET. Un cliché représentatif est présenté **figure 2-31**, à côté d'un cliché de **Hex_1_Co**.

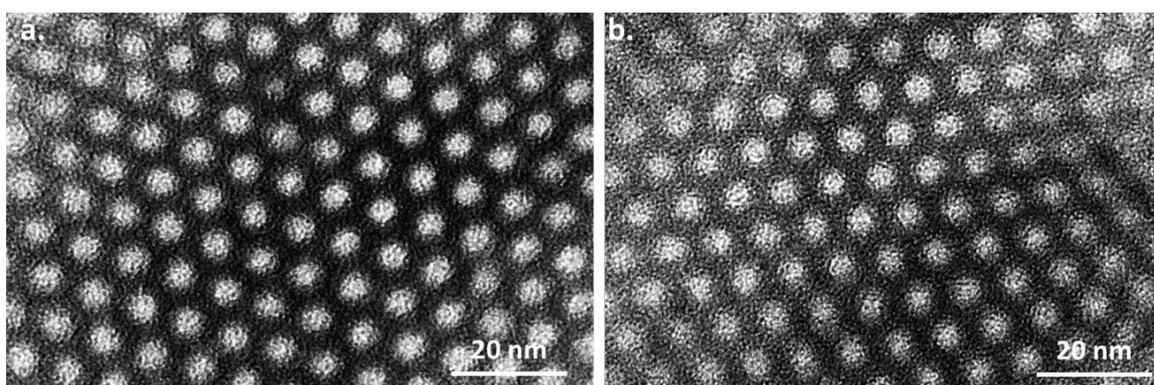


Figure 2-31 : (a) image MET d'une microtomie de **TMMS20_Hex_1_Co**, (b) image d'une microtomie de **Hex_1_Co** pour comparaison.

Sur le cliché MET de **TMMS_20_Hex_1_Co**, la porosité hexagonale de la silice semble être identique à celle du composé classique **Hex_1_Co**. La légère variation de paramètre de maille détectée par DRX-PA est trop faible pour être visible ici.

Nous pouvons donc considérer que le confinement proposé par **TMMS20_Hex_1_Co** est semblable en diamètre à celui de **Hex_1_Co**. La grande différence de volume poreux obtenu en utilisant la méthode BET n'est pas explicable par un affinement des murs ou une réduction du volume des pores. Il est possible que la présence de groupements CH_3 dans la silice modifie l'interaction entre la surface des pores et le diazote, perturbant la mesure par physisorption.

C. Concentration en cations métalliques

La quantité d'ions cobalt accessibles pour la synthèse des nanoparticules d'ABP à l'intérieur de la porosité est directement liée à la quantité de sel métallique ajoutée à la solution de TMOS et P123. Il est intéressant de faire varier le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{TMOS}$, car le nombre de cations métalliques disponibles peut avoir pour effet soit une variation de la taille des particules, soit un changement de la quantité de particules à l'intérieur des pores. Afin d'obtenir des particules très diluées et donc de limiter les interactions entre particules, un rapport $\text{Co}^{2+}/\text{TMOS}$ faible est souhaitable.

Nous avons donc choisi de diminuer la concentration en ions cobalt dans la solution de départ, en synthétisant un monolithe de structuration hexagonale avec des concentrations en ions cobalt de 0,1% et 0,05% dans la solution de départ. Ces monolithes seront appelés par la suite **Hex_0,1_Co** et **Hex_0,05_Co**. Leur organisation a été contrôlée par DRX-PA (**Figure 2-32**)

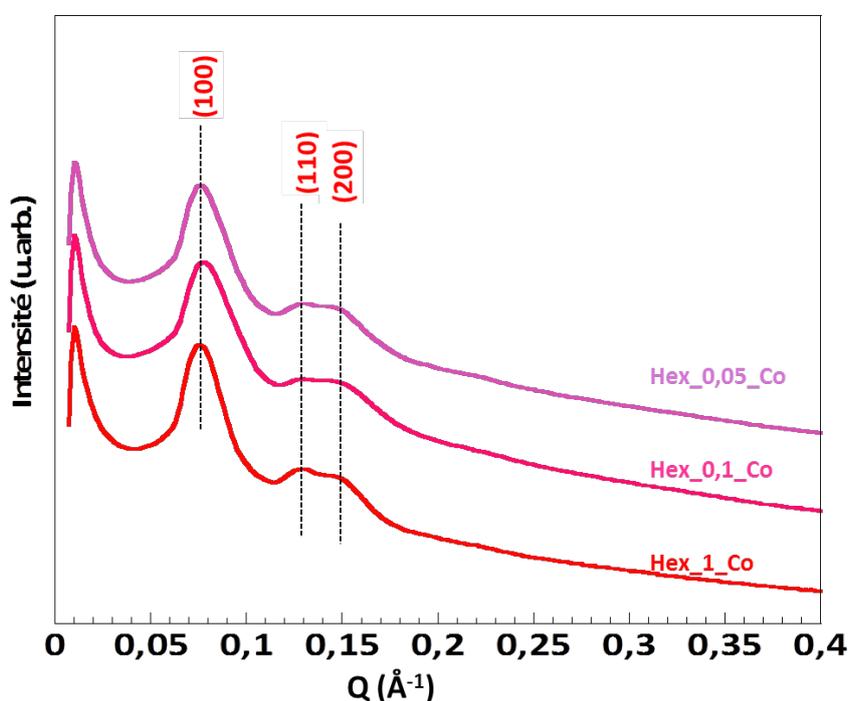


Figure 2-32 : DRX-PA pour **Hex_1_Co**, **Hex_0,1_Co** et **Hex_0,05_Co**.

Les trois diffractogrammes sont superposables et peuvent être indexés pour une organisation hexagonale de la silice. La faible quantité de cations cobalt ne modifie pas l'organisation de la silice par rapport à **Hex_1_Co**. Les valeurs de volume poreux des monolithes moins chargés en cobalt ont été mesurées également, et sont similaires à celles pour **Hex_1_Co** ($0,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

D. Formation de nanoparticules dans les matrices modifiées

Après imprégnation, les nanocomposites sont caractérisés afin de caractériser l'ABP formé dans chaque composé. Nous pourrions ainsi relier la modification des propriétés de chaque composé à sa mise en forme. Afin de comprendre la relation entre mise en forme et propriétés, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à une propriété modèle dont les modifications induites par la taille sont bien connues : le magnétisme. En faisant varier la mise en forme, nous pouvons modifier les particules ou leur environnement, et donc leur comportement magnétique. Des exemples de nanocomposites à matrice modifiée sont présentés ici.

i. Particules de CoFe dans une matrice d'organisation variable

Les monolithes **Hex_1_Co**, **Cub_1_Co** et **Lam_1_Co** ont été plongés dans l'heptane, puis imprégnés par une solution acide de $K_3[Fe(CN)_6]$ (§I.B.ii p.4). Les monolithes ont ensuite été broyés pour les caractérisations, pour obtenir les échantillons **Hex_1_CoFe**, **Cub_1_CoFe** et **Lam_1_CoFe**.

La **figure 2-33** présente des clichés MET représentatifs de **Hex_1_CoFe**, **Cub_1_CoFe** et **Lam_1_CoFe**.

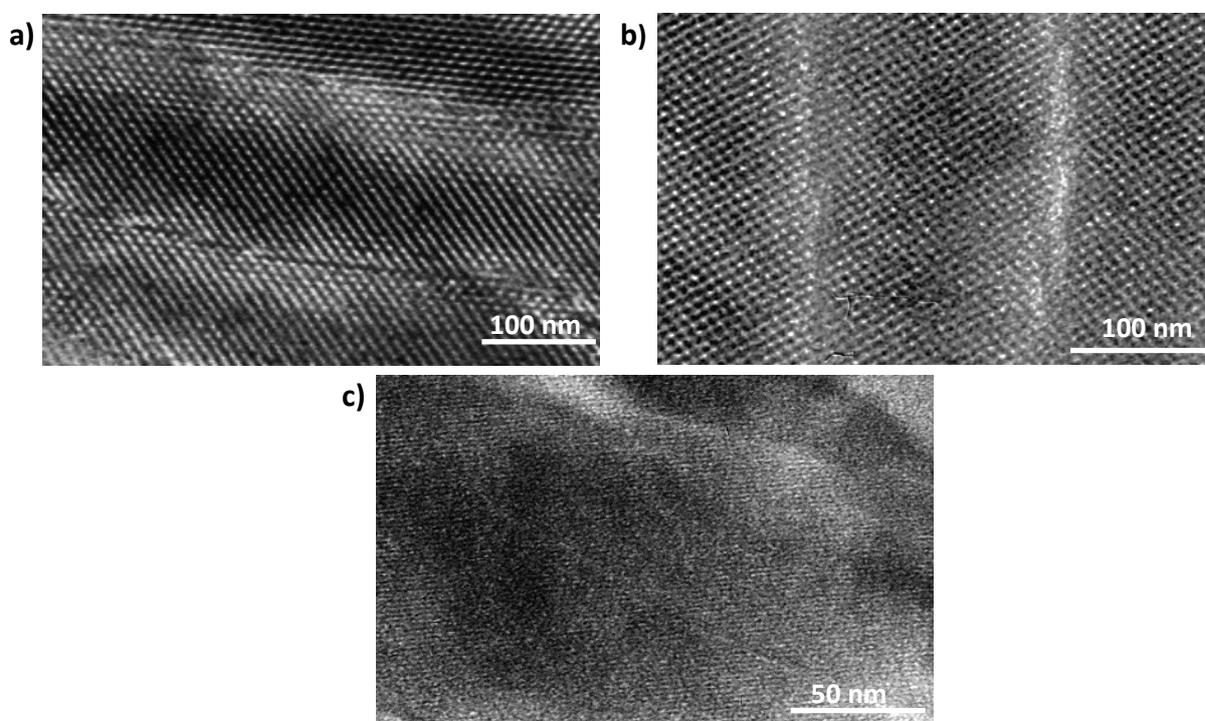


Figure 2-33 : Images MET des échantillons microtomés (a)Hex_1_CoFe, (b) Cub_1_CoFe et (c)Lam_1_CoFe.

La structure de la silice est visible dans chaque cas (2D-hexagonal, cubique et lamellaire). Sur le cliché de **Hex_1_CoFe** (**Fig.2-33a**), il est possible de discerner des taches sombres dans les pores, qui attestent de la présence de particules. Ces dernières semblent limitées en taille par les murs de silice, et ne présentent pas de forme allongées dans les canaux. Dans le cas de la structure cubique de **Cub_1_CoFe** (**Fig.2-33b**), la structure plus complexe de la silice ne nous permet pas d'attribuer le contraste observé à la présence de particules. Enfin dans **Lam_1_CoFe** (**Fig.2-33c**) la très petite taille de l'espace interplanaire (1,2 nm) ne permet pas non plus de voir les particules d'ABP sur les clichés.

Ces composés ont également été étudiés par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, les résultats sont présentés en **Figure 2-34**. Pour tous les diffractogrammes, les pics observés peuvent être indexés pour une structure CFC caractéristique d'un ABP. Les diagrammes des nanocomposites se ressemblent, et possèdent des pics larges. Ces pics sont décalés vers les grands angles par rapport à **CoFe** pour tous les nanocomposites. Le paramètre de maille calculé pour **Cub_1_CoFe** et

Lam_1_CoFe est similaire à celui calculé pour **Hex_1_CoFe**, soit $10,20 \pm 0,05$ Å, en accord avec la structure de l'ABP CoFe. L'élargissement des pics a déjà été discuté plus haut dans le cas de **Hex_1_CoFe** (§I.C), et est attribué à la réduction en taille des particules.

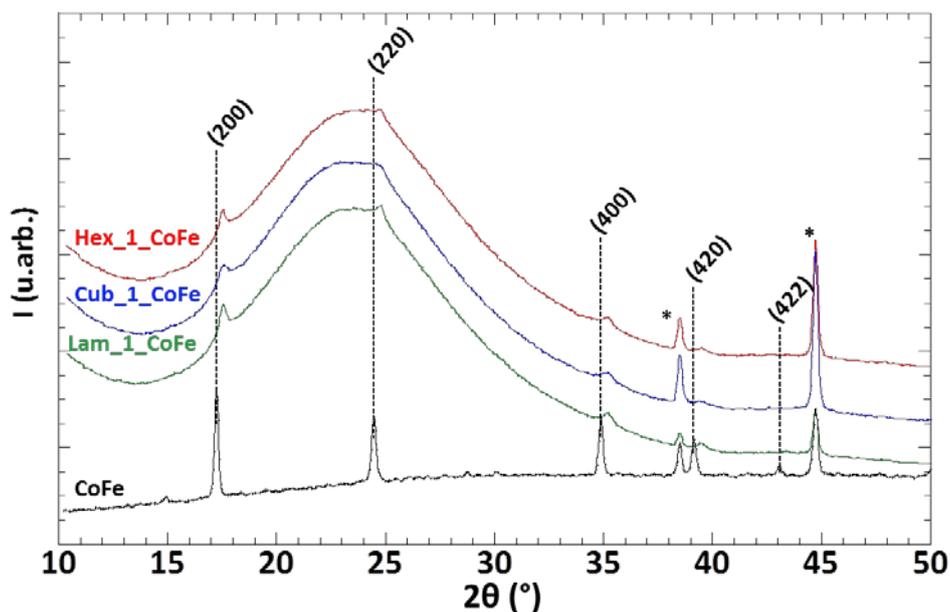


Figure 2-34 : DRX des composés **Hex_1_CoFe** (rouge), **Cub_1_CoFe** (bleu), **Lam_1_CoFe** (vert) et **CoFe** (noir) pour la raie $K\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium. Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Ces composés ont été étudiés par IRTF. La **figure 2-35** montre les spectres IRTF des trois composés ainsi que celui de l'ABP obtenu par précipitation en solution **CoFe**.

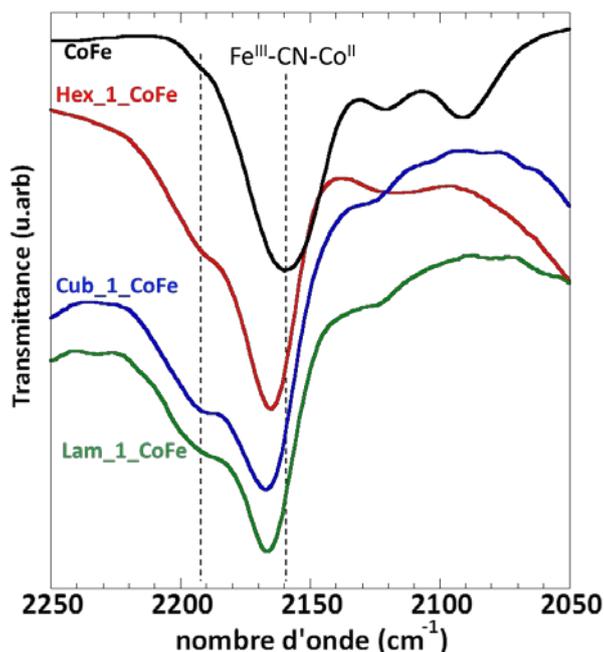


Figure 2-35 : IRTF de **CoFe** (noir) et des nanocomposites **Hex_1_CoFe** (rouge), **Cub_1_CoFe** (bleu), **Lam_1_CoFe** (vert) sur la gamme spectrale caractéristique de la bande cyanure.

Les spectres des trois nanocomposites sont similaires entre eux et différents de celui de **CoFe**. La bande principale des nanocomposite est située aux alentours de 2165 cm^{-1} pour les trois composés, et correspond à un pont cyanure dans l'enchaînement $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$. Ceci indique que l'ABP CoFe s'est bien formé à l'intérieur de toutes les matrices de silice. Un épaulement vers 2190 cm^{-1} est également visible sur tous les composés de taille nanométrique, et détectable sur le spectre de **CoFe**. Cet

épaulement, ainsi que le décalage en énergie de la bande principale, ont déjà été discutés plus haut dans le cas de **Hex_1_CoFe** (§I.C).

ii. Particules de CoFe dans une matrice de composition chimique variable.

Les monolithes **TMMS10_Hex_1_Co** et **TMMS20_Hex_1_Co** ont été plongés dans l'heptane, puis imprégnés par une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ afin d'obtenir l'ABP CoFe à l'intérieur des pores (voir I.B.ii p.4). Ces échantillons sont appelés respectivement **TMMS10_Hex_1_CoFe** et **TMMS20_Hex_1_CoFe**.

Le composé **TMMS20_Hex_1_CoFe**, le plus différent de **Hex_1_CoFe**, a été comparé à ce dernier afin de voir l'influence de la silice hybride sur la formation d'ABP à l'intérieur. La **Figure 2-36** présente les diffractogrammes sur poudre des deux composés.

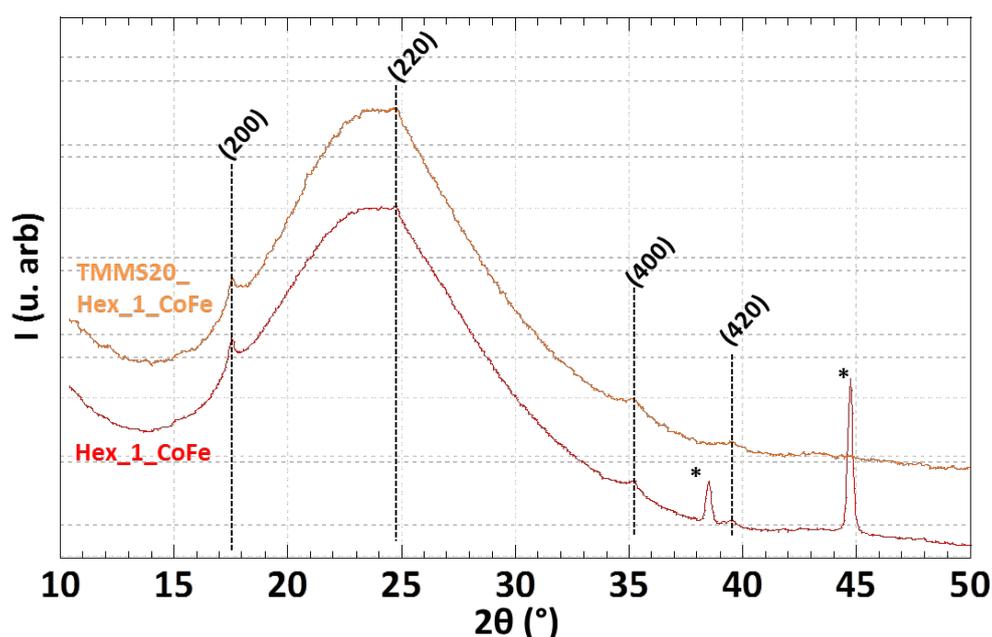


Figure 2-36 : DRX des composés **TMMS20_Hex_1_CoFe** (orange) et **Hex_1_CoFe** (rouge) pour la raie $K\alpha$ du Cu. Les pics marqués d'un astérisque sont dus au porte-échantillon en aluminium. Les traits pointillés sont des guides pour l'oeil.

Le diffractogramme de **TMMS20_Hex_1_CoFe** est superposable à celui de **Hex_1_CoFe**. le changement de matrice n'a pas affecté la structure des particules.

iii. Quantité variable de particules de CoFe

Les monolithes **Hex_0,1_Co** et **Hex_0,05_Co** ont été plongés dans l'heptane, puis imprégnés avec une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ (voir I.B.ii p.4) afin de former l'ABP CoFe à l'intérieur de la porosité. Les monolithes ont ensuite été broyés pour former les composés **Hex_0,1_CoFe** et **Hex_0,05_CoFe**.

La **figure 2-37** montre un cliché de MET de **Hex_0,05_CoFe**. Sur ce cliché, certains pores de la structure hexagonale sont occupés par des particules. On observe que le diamètre de la particule semble le même que celui du pore. Les particules à l'intérieur de **Hex_0,05_CoFe** sont donc identiques à celles de **Hex_1_CoFe**. Nous pouvons vraisemblablement étendre ce résultat aux particules dans **Hex_0,1_CoFe**. Les propriétés magnétiques du composé réduit en taille seront donc bien dues uniquement à une différence en quantité et en dispersion, et pas en taille ou forme des particules. Il est donc possible de comparer ces composés entre eux.

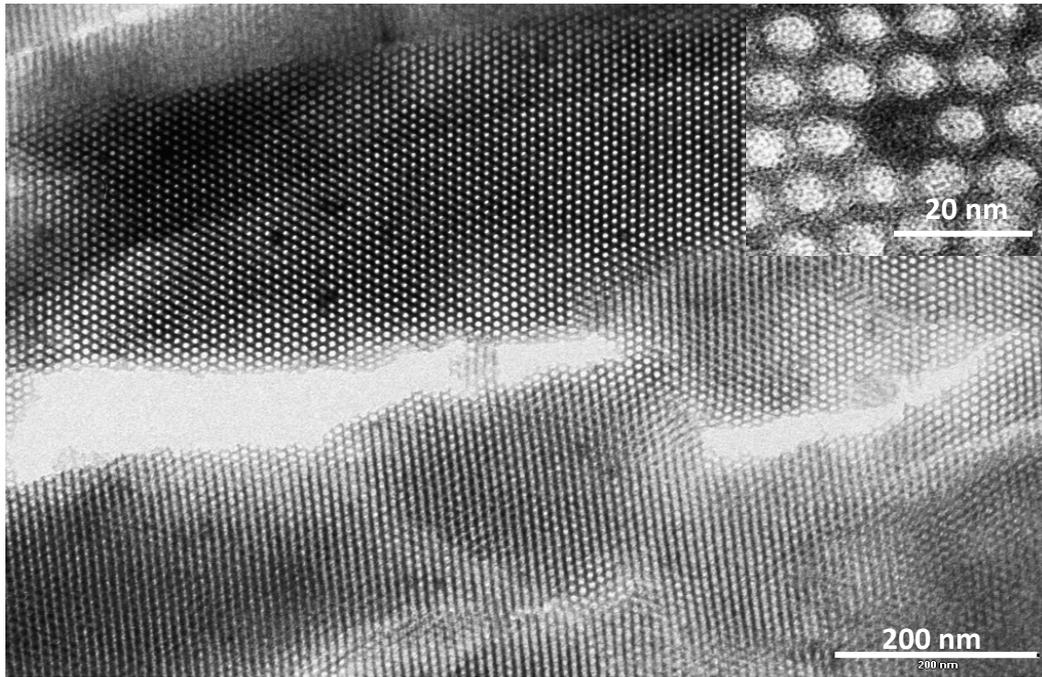


Figure 2-37 : Cliché MET de Hex_0,05_CoFe (coupe transversale). En haut à droite : plus fort grossissement du même composé.

Malheureusement, la faible concentration en composés dans la silice rend l'analyse par DRX ou par IRTF de ces composés très dilués impossible. Cependant les conditions de synthèse étant similaires à celles de **Hex_1_CoFe**, nous pouvons raisonnablement supposer que **Hex_0.1_CoFe** et **Hex_0.05_CoFe** sont structurellement et chimiquement proches de celui-ci.

iv. Particules d'ABP NiCr de concentration variable.

Dans le cas de composés très dilués, le faible signal magnétique du nanocomposite **Hex_0,05_CoFe** rend les mesures magnétiques peu exploitables. Il peut alors être intéressant de choisir un ABP possédant un moment magnétique plus fort et synthétisé de la même façon. Dans ce but, nous avons remplacé **CoFe** par **NiCr**, dont la synthèse dans les pores de la silice a été détaillée plus haut. Des monolithes possédant un rapport molaire Ni/Si jusqu'à 0,001% ont été synthétisés, et nommés **Hex_0,001_Ni**. Après imprégnation, le composé **Hex_1_0,001_NiCr** est obtenu.

Une étude par MET a été réalisée sur ce composé. Un cliché est présenté en **Figure 2-38**.

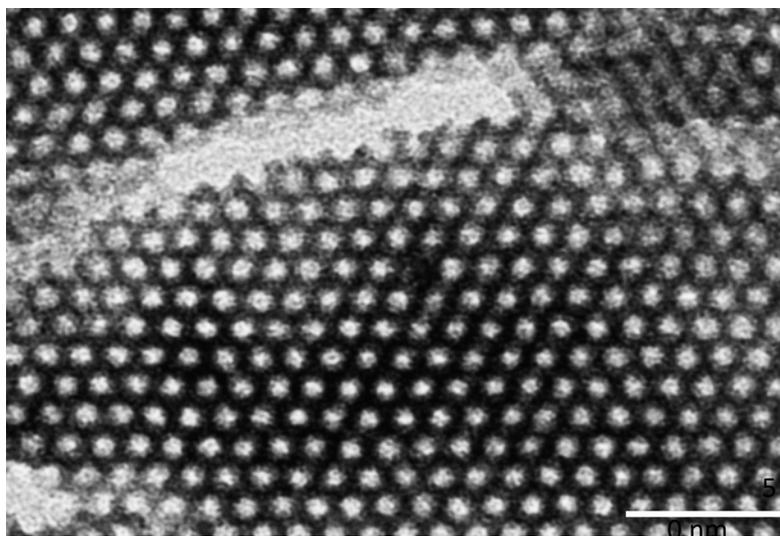


Figure 3-38: Image MET (coupe transversale) de Hex_0,001_NiCr.

Sur cette image, on peut voir un pore de la silice hexagonale totalement obscurci par la présence d'une particule. La taille de la particule est bien déterminée par la taille du pore, et n'est pas influencée par la concentration faible en précurseurs. Comme pour les particules diluées de **Hex_0,05_CoFe**, il est impossible de caractériser ces échantillons très dilués par DRX ou FTIR. Toutefois en se basant sur l'étude de **Hex_1_NiCr**, nous pouvons supposer que c'est bien l'ABP NiCr qui s'est formé à l'intérieur des pores.

v. Obtention de particules de NiFe anisotropes

En augmentant la quantité de précurseurs, il est également possible d'augmenter la quantité ou la taille des particules obtenues dans les nanoréacteurs. Le pore étant anisotrope, la particule ou l'assemblée de particules sera également anisotrope, ce qui pourrait induire de nouvelles propriétés magnétiques. Un monolithe chargé en nickel **Hex_5_Ni** est imprégné avec une solution de ferricyanure et de rubidium (voir I.B.ii p.4) afin de former l'ABP **Rb₂NiFe** à l'intérieur des pores. Le composé résultant est appelé **Hex_5_RbNiFe**.

Hex_5_RbNiFe a été observé par MET (microtomie). La **figure 2-39** présente des clichés représentatifs du composé.

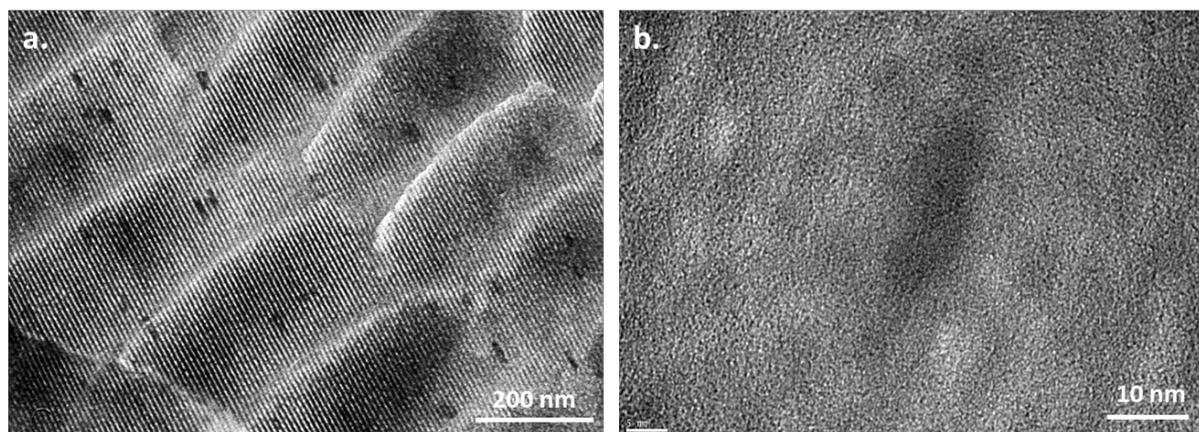


Figure 2-39 : a) Cliché MET d'une coupe longitudinale aux pores de **Hex_5_NiFe**. b) cliché MET haute résolution du même échantillon.

Sur ces clichés, on peut voir la structure hexagonale de la silice. Les taches plus foncées sont identifiées comme des particules. On peut voir sur la première image (**Figure 3-14a**) que les tâches remplissent le pore sur une grande distance (jusqu'à 50 nm). Les particules (ou chapelets de particules) sont anisotropes. On peut également remarquer qu'elles sont parallèles entre elles, à cause de l'organisation des canaux. Les propriétés magnétiques de ce composé seront présentées au chapitre 5.

E. Tableau récapitulatif des composés

Le **Tableau 2-6** rassemble les caractéristiques (matrice, nature chimique) des nanocomposites étudiés dans les parties suivantes.

| Nom | ABP | Rapport M/Si | organisation | Nature chimique de la matrice |
|---------------------|----------------------|--------------|--------------|--|
| Hex_1_CoFe | CoFe | 1 | Hexagonal | SiO ₂ |
| Cub_1_CoFe | CoFe | 1 | Cubique | SiO ₂ |
| Lam_1_CoFe | CoFe | 1 | Lamellaire | SiO ₂ |
| Hex_0,1_CoFe | CoFe | 0,1 | Hexagonal | SiO ₂ |
| Hex_0,05_CoFe | CoFe | 0,05 | Hexagonal | SiO ₂ |
| TMMS10_Hex_1_CoFe | CoFe | 1 | Hexagonal | SiO ₂ /SiO _{1,5} C |
| TMMS20_Hex_1_CoFe | CoFe | 1 | Hexagonal | SiO ₂ /SiO _{1,5} C |
| Hex_1_NiCr | NiCr | 1 | Hexagonal | SiO ₂ |
| Hex_0,001_NiCr | NiCr | 0,001 | Hexagonal | SiO ₂ |
| Hex_1_NiFe | NiFe | 1 | Hexagonal | SiO ₂ |
| Hex_5_NiFe | NiFe | 5 | Hexagonal | SiO ₂ |
| Hex_1_RbCoFe | Rb ₂ CoFe | 1 | Hexagonal | SiO ₂ |
| Cub_1_RbCoFe | Rb ₂ CoFe | 1 | cubique | SiO ₂ |
| Lam_1_RbCoFe | Rb ₂ CoFe | 1 | lamellaire | SiO ₂ |
| Hex_0,1_RbCoFe | Rb ₂ CoFe | 0,1 | Hexagonal | SiO ₂ |
| TMMS20_Hex_1_RbCoFe | Rb ₂ CoFe | 1 | Hexagonal | SiO ₂ /SiO _{1,5} C |

Tableau 2 6 : Caractéristiques des nanocomposites présentés dans la suite du manuscrit.

III. Conclusion

La matrice de silice mésoporeuse permet d'obtenir des particules de composés de coordination calibrées en taille. La structure des composés n'est pas affectée de manière visible, ce qui doit permettre au composé de conserver ses propriétés fonctionnelles. Au-delà des ABPs magnétiques et photomagnétiques, cette voie de synthèse peut être étendue à d'autres réactions du même type, puisqu'il est possible d'introduire les différents précurseurs séparément dans les pores, ce qui permet de confiner la croissance des composés même dans des cas comme les MOFs où la synthèse est difficile à contrôler. De cette manière, des nanocomposites de différents composés fonctionnels dans la silice peuvent être obtenus. Ceci combiné aux mises en forme permises par la silice par voie sol-gel nous permet d'envisager un grand nombre d'applications.

De plus, la chimie de la matrice elle-même peut-être modulée. En utilisant la versatilité dans la synthèse du nanoréacteur, il est possible d'obtenir différents composés à partir d'un mode de synthèse proche. Les nanocomposites sont globalement semblables, mais différent de façon contrôlée les uns entre les autres : organisation des particules entre elles, quantité de particules, nature chimique des particules ou nature chimique des murs. C'est ce contrôle de la voie de synthèse qui permet de faire varier les effets de la mise en forme sur les particules, et ainsi d'observer l'effet sur les propriétés du composé synthétisé à l'intérieur. En choisissant comme point de départ un comportement de référence (**Hex_1_CoFe**), et en observant les propriétés des nanocomposites analogues, il devrait être alors possible de relier changement dans la mise en forme et modification des propriétés magnétiques. Il s'agit ici de ne pas uniquement subir, mais aussi d'utiliser l'influence de la mise en forme comme un moyen de sonder les propriétés de nanoparticules. En allant plus loin, ce contrôle de la mise en forme, et donc des propriétés du composé, peut même être utilisé pour induire de nouvelles propriétés.

-
- ¹ a) P. Durand, G. Fornasieri, C. Baumier, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière and A. Bleuzen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9348 ; b) G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Rivière and A. Bleuzen, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8061 ; c) G. Fornasieri, M. Aouadi, E. Delahaye, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière, P.-A. Albouy, F. Brisset and A. Bleuzen, *Materials*, **2012**, 5, 385 ; d) E. Delahaye, R. Moulin, M. Aouadi, V. Trannoy, P. Beaunier, G. Fornasieri and A. Bleuzen, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16906.
- ² M. Aouadi, G. Fornasieri, V. Briois, P. Durand and A. Bleuzen, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 2617.
- ³ a) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405; b) R. Martínez-García, M. Knobel, J. Balmaseda, H. Yee-Madeira and E. Reguera, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, 68, 290
- ⁴ A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648.
- ⁵ S. Juszczak, C. Johansson, M. Hanson, A. Ratuszna and G. Malecki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1994**, 6, 5697.
- ⁶ D. F. Shriver, S. A. Shriver and S. E. Anderson, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 725.
- ⁷ a) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer and P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213 ; b) L. Catala, T. Gacoin, J. P. Boilot, É. Rivière, C. Paulsen, E. Lhotel and T. Mallah, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 826.
- ⁸ D. Brinzei, L. Catala, N. Louvain, G. Rogez, O. Stephan, A. Gloter and T. Mallah, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2593.
- ⁹ C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real and A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 507.
- ¹⁰ a) V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3838 ; b) G. Molnár, V. Niel, A. B. Gaspar, J.-A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou and J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9701.
- ¹¹ a) O. M. Yaghi, H. Li and T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9096 ; b) S. Loera-Serna, M. A. Oliver-Tolentino, M. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H. I. Beltrán and J. Flores, *J. Alloys Compd.*, **2012**, 540, 113 ; c) M. Faustini, J. Kim, G.-Y. Jeong, J. Y. Kim, H. R. Moon, W.-S. Ahn and D.-P. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14619
- ¹² E. Delahaye, R. Moulin, M. Aouadi, V. Trannoy, P. Beaunier, G. Fornasieri and A. Bleuzen, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16906.
- ¹³ S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- ¹⁴ E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- ¹⁵ a) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42 ; b) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52 ; c) C. S. Johnson, Jr., *Prog. NMR Spectrosc.*, **1999**, 34, 203

Chapitre 3: Utilisation des matrices de silice pour l'étude des propriétés magnétiques de nanoparticules

Les particules obtenues par synthèse à l'intérieur du nanoréacteur sont limitées en taille par les murs de silice. Le magnétisme, propriété collective, est fortement impacté par la réduction en taille¹. De plus, des phénomènes négligeables à l'échelle d'un matériau plus massif, comme l'anisotropie de surface des particules ou les interactions entre elles, peuvent devenir très importants dans le cas de nanoparticules². Tous ces effets ont déjà été étudiés dans la littérature pour des nanoparticules magnétiques³. Nous allons donc employer le magnétisme comme propriété modèle, afin de tester la pertinence de notre stratégie de synthèse pour l'étude de l'effet de la mise en forme sur les propriétés des particules formées à l'intérieur des pores.

Tout d'abord, l'effet de la réduction en taille et de la mise en forme sur des nanoparticules d'ABP CoFe sera présenté en comparant un nanocomposite au composé obtenu par précipitation en solution. Il a été montré au chapitre précédent que grâce à la versatilité de la chimie mise en œuvre, il est possible de faire varier indépendamment les paramètres du nanocomposite (composition chimique des particules, des murs de silice, organisation de la matrice ou quantité de particules). En comparant les nanocomposites entre eux, nous avons cherché à observer l'effet de chaque modification sur les propriétés magnétiques. Nous présentons dans cette partie cette analyse, en utilisant un nanocomposite comme point de départ et en reliant modification de la mise en forme à la modification des propriétés magnétiques, ce qui permet de comprendre les propriétés des nanocomposites analogues, et ainsi l'effet de la mise en forme de manière générale.

I. Magnétisme de nanoparticules et superparamagnétisme

Certains matériaux 3D sont formés d'ions à couche électronique ouverte, qui portent chacun un moment magnétique et interagissent entre eux. Au-dessus d'une température propre au matériau appelée température de Curie (T_c), les moments magnétiques sont désordonnés par l'agitation thermique (mais suivent le champ externe si il est suffisamment fort) ; le composé est alors paramagnétique. En dessous de T_c , l'aimantation d'un matériau magnétique résulte en général de l'aimantation de plusieurs domaines magnétiques à l'intérieur des particules de ce composé, dits domaines de Weiss, qui rassemblent un grand nombre de moments magnétiques. Ces domaines ont chacun un sens propre de l'aimantation mais leurs aimantations se compensent à l'échelle de la particule de sorte que l'aimantation résultante est nulle. Sous l'effet d'un champ magnétique externe suffisamment fort, l'aimantation de tous les domaines s'aligne dans le même sens, et la particule possède un moment magnétique global.

Si la taille du matériau est de l'ordre de grandeur de celle des domaines de Weiss, le moment de la particule est celui du domaine (« macro-spin »). Le moment de la particule est par conséquent non-nul, et il peut alors y avoir plusieurs sens au moment magnétique suivant le ou les axes de facile aimantation du composé. Pour passer d'une orientation à un autre, il faut franchir une barrière énergétique E_a proportionnelle à KV , où V est le volume de la particule et K le facteur d'anisotropie magnétique de la particule. Or, si le volume de la particule diminue, la barrière énergétique diminue également. Pour des particules suffisamment petites, possédant un seul domaine, KV est alors très petit, et au-dessus d'une température telle que $kT \approx KV$ l'énergie thermique suffit à franchir la barrière énergétique : l'aimantation de la particule change d'orientation spontanément. On parle de comportement superparamagnétique de la particule. La **Figure 3-1** illustre les deux cas de figure : grosse et petite particule.

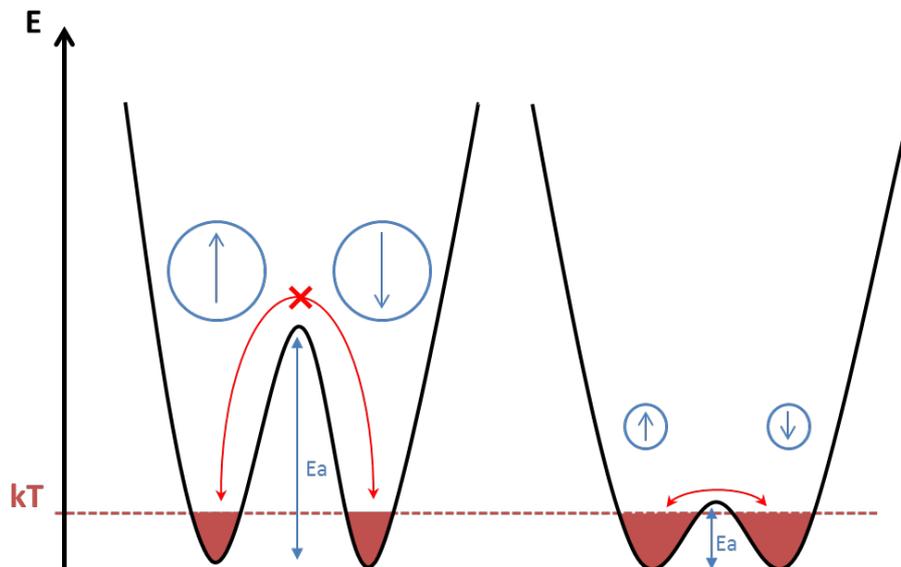


Figure 3-1 : Représentation schématique de l'aimantation d'une particule en fonction de l'agitation thermique kT . A gauche une particule de grande taille, à droite une particule de petite taille, avec un comportement superparamagnétique.

L'ABP CoFe est ferrimagnétique sous sa T_c de 16 K^4 . Les particules obtenues à l'intérieur de la silice dans les nanocomposites sont assez petites (voir chap.2 §I.C) pour être mono-domaines¹, par conséquent un comportement superparamagnétique peut apparaître.

II. Propriétés magnétiques du nanocomposite Hex_1_CoFe

Le premier composé étudié est l'ABP CoFe, le plus proche chimiquement de l'ABP commutable Rb_2CoFe dans son état excité. Il a été mis en forme dans une silice hexagonale, avec un rapport $\text{Co/Si} = 1\%$ choisi comme point de départ sur la base de travaux précédents du groupe⁵. Le composé **Hex_1_CoFe** a été broyé, et les propriétés magnétiques de la poudre ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (en champ fixe et en champ alternatif). Ces propriétés sont comparées à celle de l'ABP CoFe obtenu par précipitation en solution aqueuse, dilué dans la silice pour obtenir le même rapport Co/Si que dans le nanocomposite (appelé **CoFe_dil** dans la suite), afin de déterminer l'effet de la mise en forme sur les propriétés magnétiques des particules formées dans la porosité de la silice.

A. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques de **Hex_1_CoFe** et **CoFe_dil** ont tout d'abord été étudiées à l'aide d'une mesure d'aimantation du composé refroidi sans champ et sous champ (Zero Field Cooled-Field Cooled ou ZFC-FC, voir Annexe C). La **Figure 3-2** présente les courbes pour les deux composés. L'aimantation M a été ramenée à la masse de composé utilisée pour la mesure.

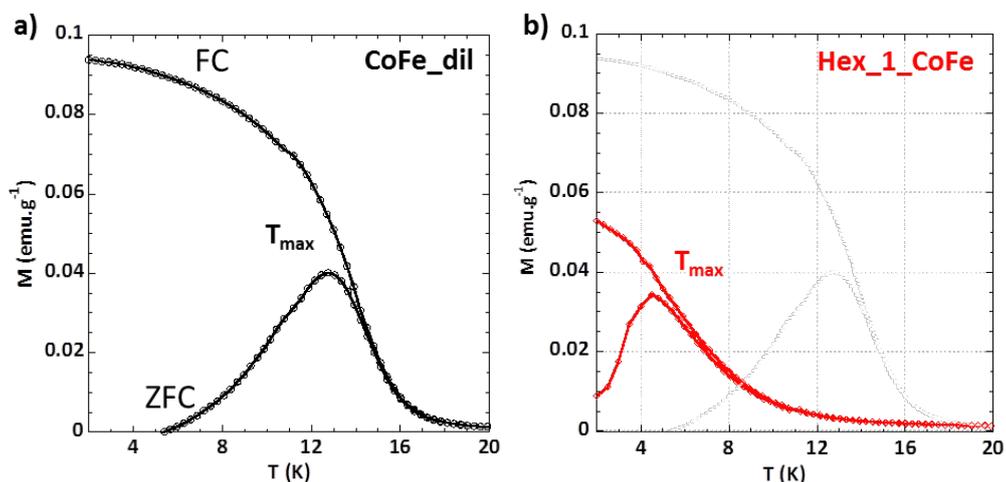


Figure 3-2 : Courbes d'aimantation ZFC-FC de (a) CoFe_dil et (b) Hex_1_CoFe ($H = 50$ Oe)

La réponse magnétique de **Hex_1_CoFe** est différente de celle de **CoFe_dil**. Sur la courbe de **CoFe_dil** on peut relever à l'endroit où les branches FC et ZFC se rejoignent la température de Curie du matériau $T_c = 16 \pm 0,1$ K, en accord avec la littérature⁴. La température du maximum de la branche ZFC (T_{max}) est située à $12,9 \pm 0,1$ K. Le maximum de la ZFC de **Hex_1_CoFe** est situé à plus basse température : $T_{max} = 4,8 \pm 0,1$ K. Cette réduction de T_{max} est cohérente avec une réduction en taille des particules¹. L'aimantation à 2 K après descente en température sous champ (FC) du nanocomposite est également plus basse ($0,05 \text{ emu.g}^{-1}$) que celle de **CoFe** ($0,09 \text{ emu.g}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer par un rapport surface/volume des particules plus important dans **Hex_1_CoFe** que dans **CoFe_dil**, qui augmente l'influence de l'anisotropie de surface.

Des mesures en champ alternatif (AC) ont été réalisées afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques de ces composés. Ces mesures sont présentées **Figure 3-3**.

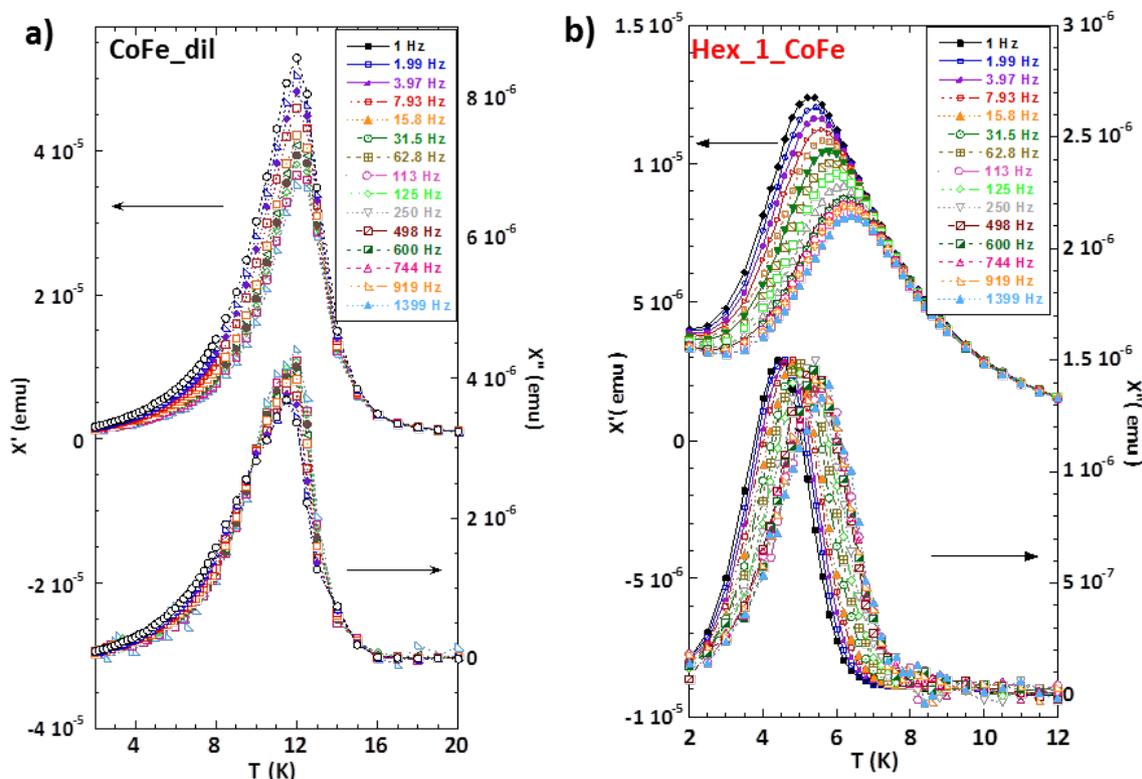


Figure 3-3 : Composantes de la susceptibilité magnétique en phase (X') et en opposition de phase (X'') de (a) CoFe_dil et (b) Hex_1_CoFe, entre 1 et 1488 Hz (champ fixe 0 Oe, champ alternatif 3 Oe).

Lors de mesures en mode alternatif, la susceptibilité magnétique d'un échantillon peut se diviser en deux composantes : χ' (composante en phase avec l'alternance du champ) et χ'' (composante en opposition de phase avec l'alternance du champ). Ainsi la variation du maximum de χ' et χ'' avec la fréquence du champ magnétique caractérise la dynamique de relaxation des moments magnétiques du composé⁶.

La position du maximum en température des courbes varie avec la fréquence pour les deux composés. Cette dépendance en fréquence de la température du maximum est caractérisée par le paramètre de Mydosh.⁷ **(1)**

$$\Phi = (\Delta T_{max}/T_{max})/\Delta \log f \quad (1)$$

Dans le cas d'une assemblée de nanoparticules suffisamment petites, chaque particule porte un super-moment (super-spin), et dans ce cas la valeur du paramètre de Mydosh est influencée par les interactions dipolaires entre les moments des particules⁷. Pour des nanoparticules superparamagnétiques, sans interactions entre elles, une valeur de Φ supérieure à 0,1 est attendue, alors que pour une assemblée de particules présentant un comportement collectif (verre de super-spin) des valeurs Φ plus faibles ($\leq 0,01$) sont obtenues. La valeur de Φ pour des systèmes avec des interactions intermédiaires en force ou en nombre est alors intermédiaire $0,01 \leq \Phi \leq 0,1$.

CoFe présente un paramètre de Mydosh $\Phi = 0,01$, indiquant un comportement type verre de spin. Pejakovic *et al.*⁸ ont déjà constaté ceci et proposent pour expliquer ce comportement un modèle de clusters, où la particule d'ABP CoFe (≈ 100 nm) est en réalité formée de clusters de quelques centres métalliques en interaction forte entre eux. La valeur de Φ pour **Hex_1_CoFe** est de 0,07, dans la gamme intermédiaire. Nous pouvons donc supposer la présence d'interactions magnétiques dans le composé.

Dans la littérature, le temps de relaxation du moment magnétique τ extrait des courbes de susceptibilité, est souvent utilisé afin de classer les différents comportements magnétiques par ordre d'interaction croissante⁹. Ainsi, dans le cas de particules superparamagnétiques sans interaction, la dépendance en température du temps de relaxation est reproduite par la loi d'Arrhenius **(2)**.¹

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Où τ_0 est le « temps d'essai » caractéristique de la particule, et E_a la barrière énergétique intrinsèque à la particule (déterminée par sa forme, taille, composition chimique et structure cristalline). Les valeurs attendues pour τ_0 sont ici comprises entre 10^{-9} et 10^{-12} s.¹ Lorsque des interactions entre particules sont présentes, la loi est modifiée et devient **(3)**,¹⁰

$$\tau = \tau_0^* \exp\left(\frac{E_a^*}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Les grandeurs τ_0 et E_a de l'expression **(2)** sont ici modifiées par les interactions entre particules et sont remplacées par τ_0^* et E_a^* . Lorsque les interactions entre particules sont suffisamment fortes pour créer un comportement similaire à celui d'un verre de spin, la loi de Vogel-Fulcher décrit mieux le comportement **(4)**⁷ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T-T_0)}\right) \quad (4)$$

T_0 dans cette expression est un paramètre prenant en compte les interactions entre particules. Ce n'est pas une température de transition, mais il est utilisé pour rendre compte de la force de ces interactions⁷. Les valeurs de τ_0 et E_a sont ici celles des particules isolées, et lorsque $T_0 = 0$ K, la loi d'Arrhenius est retrouvée. Enfin, si les interactions sont encore plus fortes, le système peut subir une transition de phase vers un état verre de super-spin, voire super-ferromagnétique. Dans ce cas un modèle de loi en puissance (5) rend compte du comportement :

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_g}{k_B(T-T_g)} \right)^{zv} \quad (5)$$

Ici T_g est la température critique du gel des moments, ou de transition si une transition vers un état ordonné est permise à une température supérieure à 0 K. Une transition est observée si T_g est supérieure à la température de blocage de l'aimantation. L'exposant critique zv est relié à la mise en place des interactions entre particules responsables du gel des moments pour une transition à une température finie¹¹. Dans un système 3D la valeur théorique pour zv est de 4,¹² dans les systèmes type verre de super-spin, qui n'accomplissent pas de transition vers un état complètement ordonné, les valeurs sont plus élevées (4-12).^{6,8-13}

Il est ainsi possible de déterminer le comportement magnétique d'un échantillon en essayant de reproduire les données AC avec ces expressions. La position en température du maximum de χ' ou χ'' est relevée pour chaque fréquence, et une expression linéaire correspondant aux lois ci-dessus (en utilisant $\tau = \frac{1}{2\pi f}$) est ajustée aux points expérimentaux. Les constantes des lois sont soit extraites directement de l'équation de la droite, soit faites varier manuellement (dans le cas de T_0 et T_g). Les meilleurs ajustements pour **CoFe_dil** et **Hex_1_CoFe** sont présentés **Figure 3-4**. La variation en fréquence pour **CoFe_dil** étant faible, peu de points ont été utilisés pour l'ajustement. Les paramètres obtenus de ces courbes sont présentés dans le **tableau 3-1**

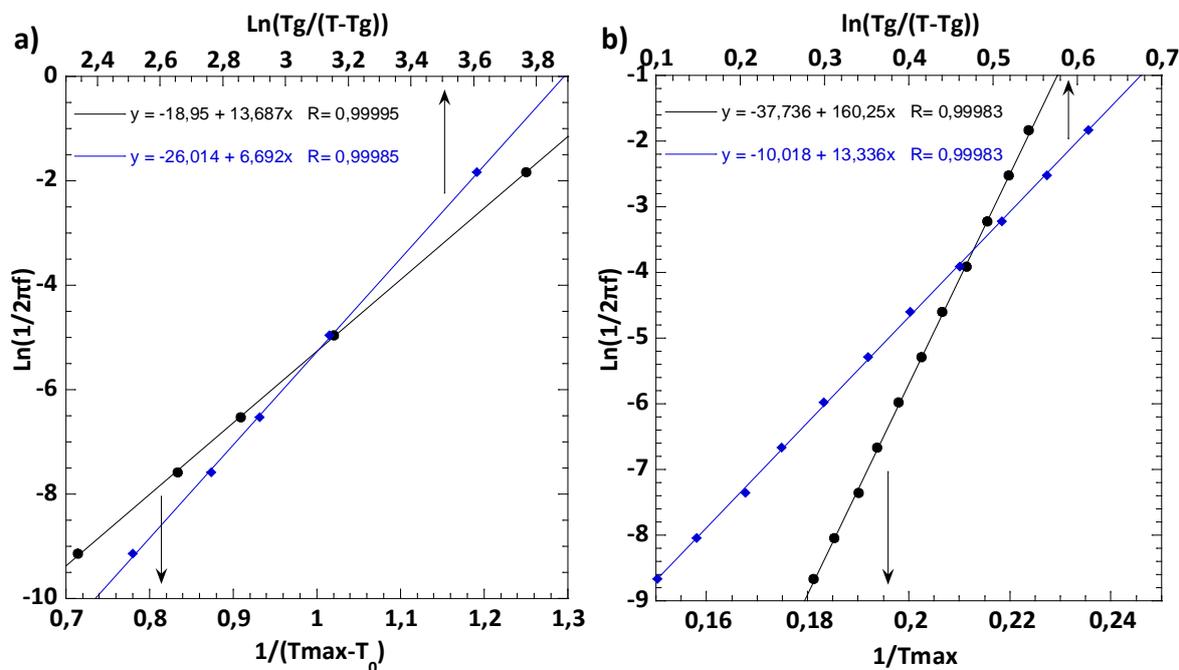


Figure 3-4 : (a)Loi de Vogel-Fulcher (noir) et loi en puissance (bleu) pour **CoFe_dil** (b) Loi d'Arrhenius (noir)et loi en puissance (bleu) pour **Hex_1_CoFe**.

| Echantillon | Paramètre de Mydosh Φ | Loi d'Arrhenius | | Loi de Vogel Fulcher | | | Loi en puissance | | |
|-------------|----------------------------|-----------------|--------------|----------------------|---------------|---------------|------------------|------|---------------|
| | | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_0 (K) | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_g (K) | zv | τ_0 (s) |
| CoFe_dil | 0,01 | 1682 | $8*10^{-66}$ | 10,5 | 16 | $1,5*10^{-9}$ | 11,2 | 5,3 | $1*10^{-10}$ |
| Hex_1_CoFe | 0,07 | 160 | $4*10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 13,3 | $4,5*10^{-5}$ |

Tableau 1 : Paramètre de Mydosh et paramètres d'ajustement pour les meilleurs reproduction par différentes lois des données AC de CoFe_dil_dil et Hex_1_CoFe.

Pour **CoFe_dil**, un bon ajustement est obtenu en utilisant la loi d'Arrhenius. Cependant la valeur de τ_0 est beaucoup plus petite (10^{-66} s) que la valeur attendue pour un comportement superparamagnétique (10^{-9} à 10^{-12} s). En revanche, la loi de Vogel-Fulcher ainsi que la loi en puissance reproduisent les données de façon acceptable, avec des valeurs de τ_0 dans la gamme attendue. La valeur de T_g (11,2 K) proche de celle de la T_{max} de la courbe ZFC ($12,9\pm 0,1$ K) suggère que les interactions sont suffisamment fortes pour induire un gel des moments magnétiques à cette température. Cette hypothèse est appuyée par la faible valeur de l'exposant zv (5,3), qui tend vers la valeur limite de 4. Le comportement de **CoFe_dil** est donc proche du verre de spin.

La loi de Vogel-Fulcher n'est pas appropriée pour décrire le comportement de **Hex_1_CoFe** car elle reproduit le mieux les données pour $T_0 = 0$ K (Loi d'Arrhenius). Cependant la valeur de τ_0 obtenue par la loi d'Arrhenius (10^{-17} s) est en dessous de la gamme attendue : les paramètres sont vraisemblablement modifiés par la présence d'interactions entre particules, comme suggéré par la valeur de Φ . La loi en puissance ne donne pas des valeurs de zv et τ_0 dans la gamme attendue, ce qui signifie qu'il y a des interactions dipolaires entre particules, mais que ces interactions sont trop faibles pour induire une mise en ordre des moments des particules.

B. Discussion

Les données pour **CoFe_dil** sont en accord avec l'hypothèse du comportement type verre de spin des clusters évoquée précédemment⁷. Ces clusters sont composés de quelques centres métalliques et interagissent fortement entre eux puisqu'ils font partie de la même particule. L'interaction forte entre ces clusters est responsable de la relaxation lente de l'aimantation (verre de super-spin).

Le comportement de **Hex_1_CoFe** est différent et n'est décrit de manière satisfaisante par aucune loi. Vraisemblablement, les particules ont un comportement superparamagnétique, mais celui-ci est modifié par la présence d'interactions dipolaires. Dorman-Bessais-Fiorani proposent un modèle pour quantifier ces interactions¹⁴, et donnent une expression analytique des paramètres de la loi (3) : τ_0^* est alors exprimé comme $\tau_0 \exp(-n_1)$ (τ_0 le temps d'essai de la particule isolée) où n_1 est le nombre (moyen) de plus proches voisins de la particule. A partir de la valeur de τ_0^* obtenue pour **Hex_1_CoFe** ($4*10^{-17}$ s) et en considérant une valeur de τ_0 classique pour une particule superparamagnétique ($10^{-9} \leq \tau_0 \leq 10^{-12}$), on calcule $12 \leq n_1 \leq 20$. La modification du comportement magnétique observée correspond donc à un nombre important de particules en interaction. Dans notre système, à partir de la quantité d'ion Co^{2+} introduits et d'une taille de particule déterminée à partir des clichés de MET, on peut estimer une concentration volumique en particules $C_v = 1,87.10^{17}$ particules/cm³, et donc une distance moyenne entre particules de 20 nm (voir Annexe D). Cette valeur est relativement faible, ce qui appuie la présence d'interactions entre particules. Il est également possible qu'une modification du comportement magnétique spécifique de la surface influence le comportement du moment magnétique de la particule et ralentisse sa relaxation. Ce phénomène peut être lié à la présence de la matrice de silice environnant les particules.

L'observation d'un comportement similaire a déjà été décrit par Folch *et al.*¹⁵ sur un composé proche, formé de nanoparticules d'ABP dans une matrice de silice, et les explications que nous proposons pour notre composé rejoignent celles des auteurs.

Les propriétés magnétiques des nanoparticules dans **Hex_1_CoFe** sont différentes de celles de l'ABP CoFe obtenu sous forme de poudre. Un effet de réduction en taille est observé, mais le comportement magnétique n'est pas un comportement superparamagnétique de particules de cette taille isolées. L'influence de la mise en forme sur les propriétés magnétiques est difficile à rationaliser, car pour des nanoparticules plusieurs facteurs peuvent intervenir : la taille, la forme et les interactions entre particules. De plus le rapport surface/volume étant important, les effets de surface (anisotropie, espèces chimiques au contact) peuvent ne pas être négligeables. Grâce à la flexibilité de notre mise en forme qui permet la modification sélective des paramètres choisis, nous pouvons étudier leurs effets séparément et confirmer ou infirmer nos hypothèses.

III. Propriétés magnétiques de nanocomposites de matrices modifiées

Au chapitre précédent, en utilisant la flexibilité de la chimie des monolithes nous avons fait varier la mise en forme à partir de **Hex_1_CoFe**. Ces nouveaux nanocomposites possèdent chacun une caractéristique qui diffère de celles composé de référence : organisation, quantité de particules ou composition chimique des murs, et sont similaires pour le reste. En comparant leur comportement magnétique à celui de **Hex_1_CoFe**, une relation directe entre la mise en forme et la propriété magnétique devrait pouvoir être déduite.

A. Particules d'ABP CoFe dans des matrices d'organisation variable

Premièrement, l'organisation de la silice a été faite varier en modifiant la concentration en agent structurant. Ceci modifie la taille et la forme des nanoréacteurs où la croissance de la particule a lieu, mais également leur organisation dans l'espace. Nous avons donc étudié l'effet de ce changement sur les propriétés magnétiques des particules formées à l'intérieur, et tenté d'expliquer ces propriétés à partir des caractéristiques du nanoréacteur. Spécifiquement, des structures de la porosité hexagonale, cubique, ou lamellaire ont ainsi été obtenues (voir chap.2 §III.A). Pour rappel, la structure hexagonale est composée de canaux cylindriques parallèles entre eux, la structure cubique est composée de canaux cylindriques (similaires à ceux de la structuration hexagonale) interconnectés, et la structure lamellaire est formée de plans de silice empilés.

i. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés **Cub_1_CoFe** et **Lam_1_CoFe** ont été étudiées et comparées à celles de **Hex_1_CoFe** et de la poudre **CoFe_dil**. Sur la **Figure 3-5** sont rassemblées les courbes ZFC-FC des trois composés.

Les courbes de chaque nanocomposite sont différentes de celles du composé poudre **CoFe_dil**. Elles sont également différentes entre elles. La T_{max} de la branche ZFC, est plus basse dans les nanocomposites que dans **CoFe_dil** : $6,8 \pm 0,1$ K pour **Cub_1_CoFe** et $9,2 \pm 0,1$ K pour **Lam_1_CoFe**. De plus, l'aimantation de la branche FC à 2 K est aussi plus basse dans les nanocomposites (entre 0,05 et 0,07 emu.g⁻¹). Ces différences sont en accord avec la présence de particules de plus petite taille, possédant un grand rapport surface/volume, dans les nanocomposites.

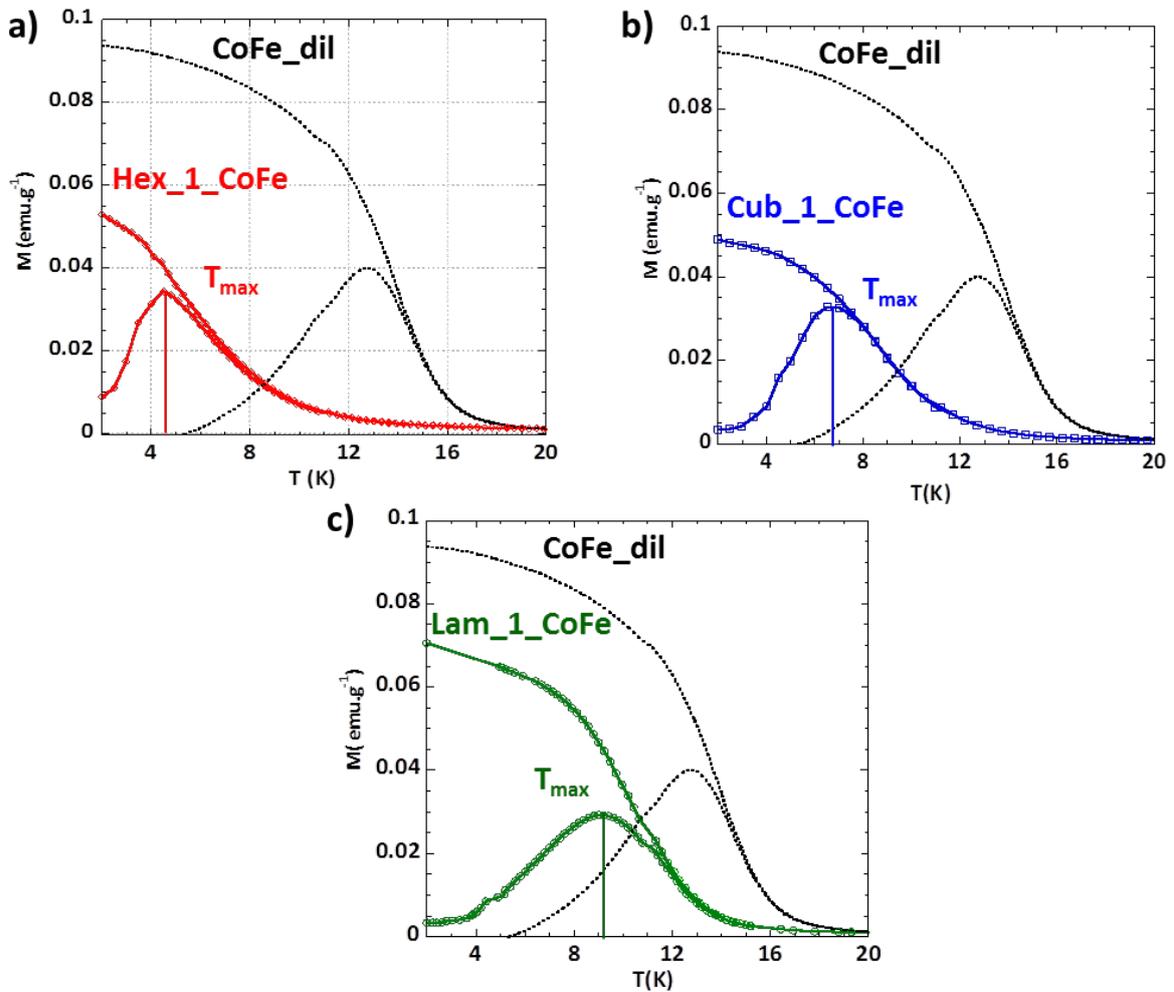


Figure 3-5 : Courbes ZFC-FC de (a) Hex_1_CoFe (b) Cub_1_CoFe et (c) Lam_1_CoFe, comparées aux courbes ZFC-FC de CoFe_dil en pointillés ($H = 50$ Oe)

Des mesures en champ alternatif (AC) de ces composés ont été effectuées afin de mieux comprendre ces différences. Les courbes de susceptibilité magnétique χ' et χ'' de **Cub_1_CoFe** et **Lam_1_CoFe** sont présentées en **Figure 3-6**. Ces courbes ont été analysées comme celles de **Hex_1_CoFe** et **CoFe_dil** précédemment. Les données extraites ainsi sont regroupées dans le **Tableau 3-2**.

| Echantillon | Paramètre de Mydosh Φ | Loi d'Arrhenius | | Loi de Vogel Fulcher | | | Loi en puissance | | |
|-------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|----------------------|---------------|-----------------------|------------------|------|---------------------|
| | | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_0 (K) | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_g (K) | zv | τ_0 (s) |
| Hex_1_CoFe | 0,07 | 166 | $4 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 13,3 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Cub_1_CoFe | 0,07 | 197 | $1,05 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 3,8 | 14 | $2,7 \cdot 10^{-5}$ |
| Lam_1_CoFe | 0,01 | 1034,5 | $1,47 \cdot 10^{-51}$ | 7,5 | 33 | $6,30 \cdot 10^{-12}$ | 8,4 | 10,3 | $2 \cdot 10^{-13}$ |
| CoFe_dil | 0,01 | 1682 | $8 \cdot 10^{-66}$ | 10,5 | 16 | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | 11,2 | 5,3 | $1 \cdot 10^{-10}$ |

Tableau 3-2 : Paramètre de Mydosh et paramètres d'ajustement pour les meilleurs reproductions par différentes lois des données AC de Hex_1_CoFe, Cub_1_CoFe, Lam_1_CoFe et CoFe_dil.

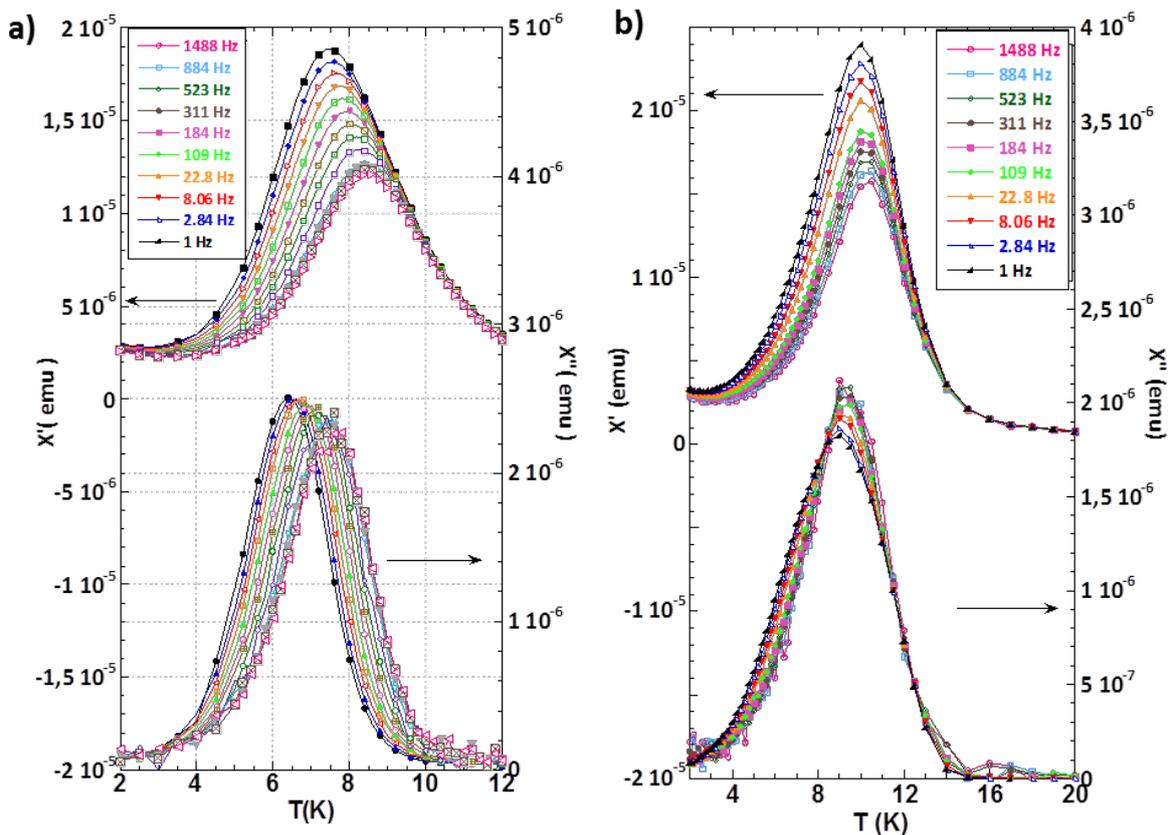


Figure 3-6 : Dépendance en température de χ' et χ'' de (a) **Cub_1_CoFe** et (b) **Lam_1_CoFe** entre 1 et 1488 Hz (champ fixe 0 Oe, champ alternatif 3 Oe).

La dépendance en fréquence du maximum de χ'' de **Cub_1_CoFe** est semblable à celle du maximum de χ'' de **Hex_1_CoFe** (0,07), et les paramètres obtenus via les différents modèles sont également très proches. La loi d'Arrhenius décrit le mieux le comportement mais la valeur de τ_0 obtenu est trop petit (10^{-17} s) pour un comportement de particules superparamagnétiques isolées. Le comportement des deux composés est similaire, c'est-à-dire superparamagnétique modifié.

Le comportement de **Lam_1_CoFe** est décrit de manière satisfaisante par les mêmes lois que **CoFe_dil**, c'est-à-dire Vogel-Fulcher et puissance, ce qui suggère un comportement type verre de spin dans le cas de **Lam_CoFe** également. Néanmoins des différences existent, notamment dans la T_{\max} (9 K pour **Lam_1_CoFe** contre 12,9 K pour **CoFe_dil**) ainsi que dans les paramètres d'ajustement. La valeur de E_a/k_b trouvée avec la Loi Vogel-Fulcher plus élevée pour **Lam_1_CoFe** que pour **CoFe_dil** suggère que les objets magnétiques sont de taille plus grandes dans le premier cas, mais la valeur de T_0 plus faible laisse penser que les interactions entre ces objets sont plus faibles. De même l'exposant z beaucoup plus grand dans **Lam_1_CoFe** suggère que le système ne possède pas de réelle transition vers un état complètement figé.

ii. Discussion

Il semble clair que les propriétés magnétiques des nanoparticules dans **Cub_1_CoFe** sont très proches de celles des nanoparticules de **Hex_1_CoFe**. Cette similarité entre les comportements magnétiques est à relier à la similarité entre les deux organisations de la silice. En effet, les deux composés possèdent des pores de type cylindrique, qui conduisent donc à un confinement des particules semblable, et donc des tailles, formes, et interactions entre particules proches, comme représenté **figure 3-7b**. Ainsi il est logique que dans le cas de la structure cubique comme dans le cas de la structure hexagonale les particules présentent un comportement de type superparamagnétique

modifié, et cette modification a probablement la même origine dans les deux composés (interactions entre particules ou anisotropie liée à la surface et/ou à la forme des particules).

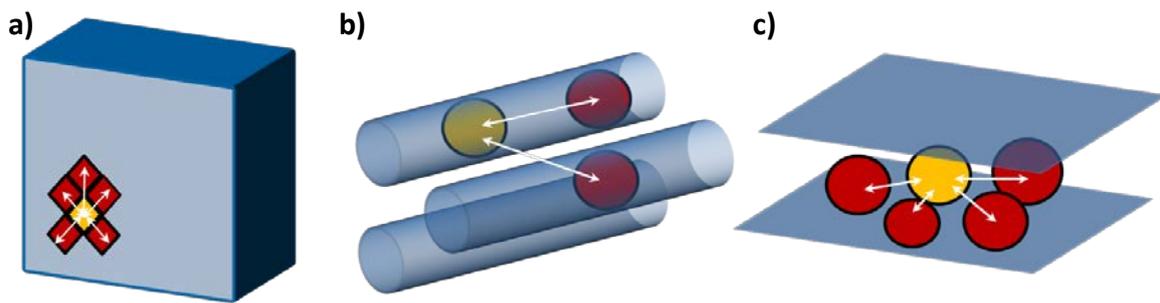


Figure 7 : Schéma représentatif des interactions possibles entre particules dans le cas de (a) CoFe_dil, (b) Hex_1_CoFe et (c) Lam_1_CoFe.

Lam_1_CoFe en revanche possède un comportement plus proche de celui de **CoFe_dil**, c'est à dire type verre de spin. Les différences de comportement entre les deux composés peuvent s'expliquer par la présence d'interactions inter-particules et non plus inter-clusters au sein de la même particule. La valeur de T_g très proche de T_{max} est en accord avec l'hypothèse d'interactions suffisamment fortes pour geler les moments. Les paramètres relevés pour les différentes lois concordent avec la formation de nanoparticules, plus grosses que les clusters de **CoFe_dil** (Figure 3-7a), dans la structure lamellaire de la silice de **Lam_1_CoFe** (Figure 3-7c). La croissance et l'agrégation de ces particules dans un même inter-plan (<2nm) n'est pas contrôlée, il se forme une assemblée de petites nanoparticules en interaction avec un comportement verre de super-spin. Le comportement de ce composé rappelle celui observé pour une assemblée de particules de taille similaire (2 nm) obtenues dans une silice hybride par Lartigue *et al.*¹⁶.

Il semble clair que les interactions entre particules et leur organisation générale dans l'espace jouent un rôle important dans les propriétés magnétiques de ces particules. Cependant l'importance des interactions matrice-particule, qui peut influencer sur les comportements magnétiques des spins à la surface de la particule, reste à étudier.

B. Particules d'ABP dans une matrice de silice de composition chimique variable.

La composition chimique des murs de silice a été modifiée pour y introduire des fonctions organiques. Etant donné que la surface de la particule est très proche de celle du mur de silice, ce changement devrait impacter les propriétés magnétiques si la nature chimique du milieu extérieur ou ses propriétés physiques jouent un rôle important dans ces propriétés. Nous avons donc étudié les composés formés d'une matrice de silice hybride afin de déterminer l'impact de la nature chimique ou de l'élasticité de la matrice sur les propriétés magnétiques. Les matrices utilisées sont composés d'un mélange $SiO_2/SiO_{1,5}C$ avec un pourcentage de composante organique de 10 ou 20% (voir chapitre 2).

i. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de **TMMS10_Hex_1_CoFe** et **TMMS20_Hex_1_CoFe** ont été étudiées. La Figure 3-8 présente les courbes FC-ZFC de ces composés et les compare à celles de **CoFe** et **Hex_1_CoFe**.

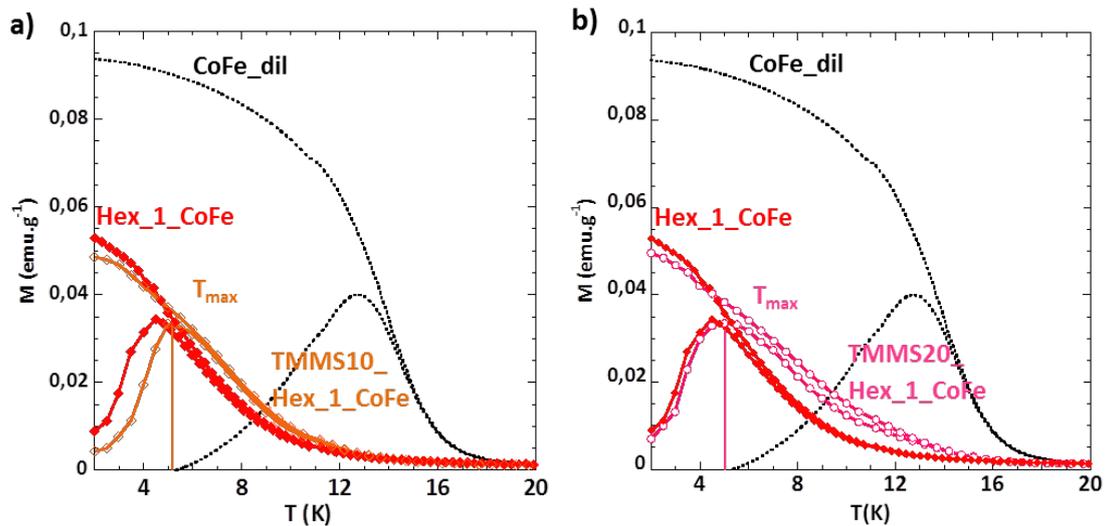


Figure 3-8 : Courbes ZFC-FC de (a)TMMS10_Hex_1_CoFe (orange) et (b)TMMS20_Hex_1_CoFe (rose). En rouge (losanges) et en noir (pointillés) sont reportés respectivement les courbes de Hex_1_CoFe et CoFe_dil (50 Oe)

Les courbes d'aimantation des deux composés à silice hybride, sont différentes de celles du composé **CoFe_dil**, et les valeurs de T_{max} ainsi que l'aimantation à 2 K sur la courbe FC sont très proches de celles de **Hex_1_CoFe**. Le changement de composition chimique des murs n'a pas modifié de façon notable les propriétés magnétiques des particules. Ces résultats sont en accord avec la présence de particules similaire dans les trois nanocomposites comme observé par MET (chap2 Fig.2-37). Des mesures AC ont été effectuées sur ces composés. La **Figure 3-9** présente les courbes de susceptibilité de ces composés. Ces courbes ont été traitées comme précédemment. Le **Tableau 3-3** rassemble les données obtenues.

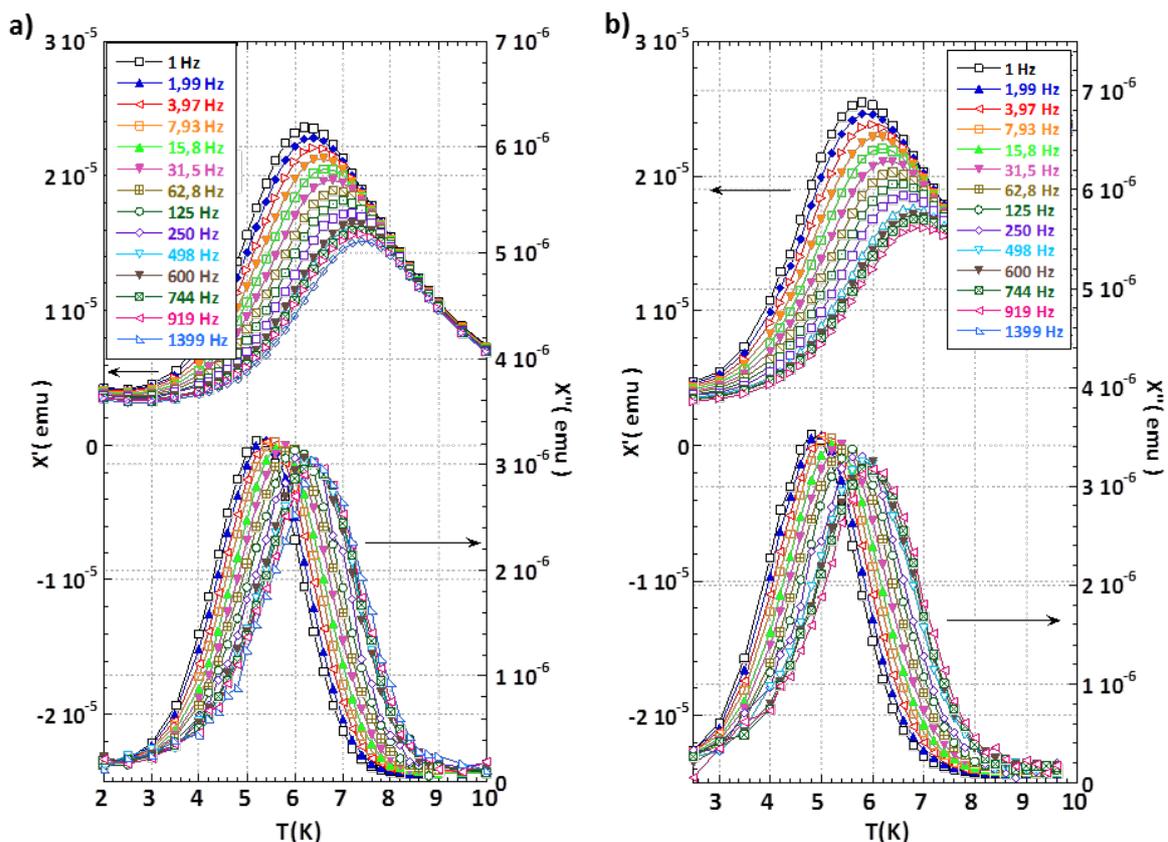


Figure 3-9 : Dépendance en température de X' et X'' de (a) TMMS10_Hex_1_CoFe et (b) TMMS20_Hex_1_CoFe entre 1 et 1488 Hz (champ fixe 0 Oe, champ alternatif 3 Oe).

| Echantillon | Paramètre de Mydosh Φ | Loi d'Arrhenius | | Loi de Vogel Fulcher | | | Loi en puissance | | |
|-------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|---------------|--------------|------------------|------|---------------------|
| | | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_0 (K) | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_g (K) | zv | τ_0 (s) |
| Hex_1_CoFe | 0,07 | 166 | $4 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 13,3 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |
| TMMS10_Hex_1_CoFe | 0,07 | 191 | $2 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 3,2 | 14,6 | $2,7 \cdot 10^{-4}$ |
| TMMS20_Hex_1_CoFe | 0,065 | 171 | $6,3 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 14,6 | $4,3 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau 3-3 : Paramètre de Mydosh et paramètres d'ajustement pour les meilleurs reproduction par différentes lois des données AC de Hex_1_CoFe, TMMS10_Hex_1_CoFe et TMMS20_Hex_1_CoFe.

Le paramètre de Mydosh est peu différent de celui de **Hex_1_CoFe**. Le comportement magnétique des composés à matrice hybride est reproduit par les mêmes lois que **Hex_1_CoFe**, et les paramètres obtenus sont très semblables à ceux obtenus dans le cas de **Hex_1_CoFe**.

ii. Discussion

Ces composés ont un comportement similaire à celui de **Hex_1_CoFe**, c'est-à-dire un comportement superparamagnétique modifié. L'introduction de groupements CH₃ dans la matrice de silice n'a pas modifié les propriétés magnétiques de manière significative. Nous pouvons conclure de ces composés que la composition chimique de la matrice, et son interaction avec les particules, semblent jouer un rôle de second plan dans les propriétés magnétiques des nanocomposites, et notamment la déviation depuis le comportement superparamagnétique pur observée pour **Hex_1_CoFe**. Soit la surface des particules est bien (en partie) responsable de cette modification, mais n'est que peu impactée par les changements effectués sur la matrice, soit les interactions entre particules sont principalement responsables de ces modifications.

C. Particules d'ABP CoFe de dilution variable

En modulant le rapport Co/Si dans la synthèse, la quantité de particules dans le monolithe a été modifiée (voir chapitre 2 §IV.C). Une quantité moindre de particules signifie (en supposant que leur dispersion dans la silice est homogène) que les particules sont plus éloignées les unes des autres, et donc sont en interactions moins forte les unes avec les autres. Nous pouvons ainsi étudier le rôle joué par ces interactions dans les propriétés magnétiques complexes de **Hex_1_CoFe**.

i. Propriétés magnétiques

Les composés **Hex_0,1_CoFe** et **Hex_0,05_CoFe** ont été étudiés et la **Figure 3-10** présente les courbes FC-ZFC de ces composés, comparées aux courbes FC-ZFC de **Hex_1_CoFe**.

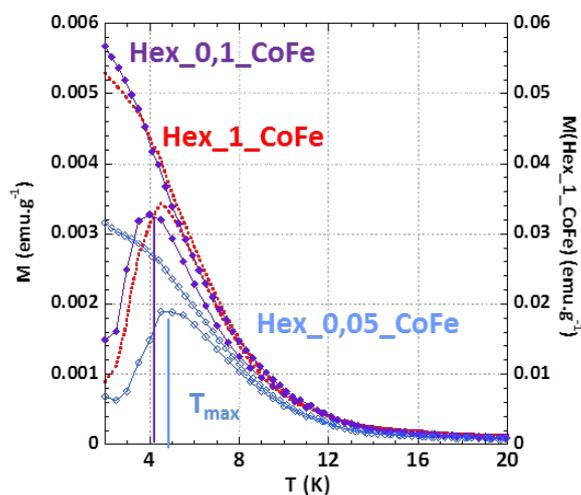


Figure 3-10 : Courbes FC-ZFC de Hex_0.1_CoFe (losanges violets), Hex_0.05_CoFe (losanges ouverts bleus) et Hex_1_CoFe (pointillés rouges). Un deuxième axe des ordonnées a été ajouté pour Hex_1_CoFe (50 Oe).

Le profil de ces courbes n'est pas très différent de celui des courbes de **Hex_1_CoFe**. Toutes les courbes ZFC présentent une T_{\max} proche. Ceci est en accord avec la présence de particules de taille et de forme similaire dans les trois composés.

Des mesures AC ont été effectuées directement sur le composé le moins concentré, **Hex_0,05_CoFe**, afin de détecter un effet de la quantité diminuée en particules. Les courbes de susceptibilité sont présentées **Figure 3-11**, les fréquences plus élevées que celles montrées ici possèdent un rapport signal/bruit trop faible et sont inexploitable. Les données extraites de ces courbes sont comparées à celles de **Hex_1_CoFe** dans le **tableau 3-4**.

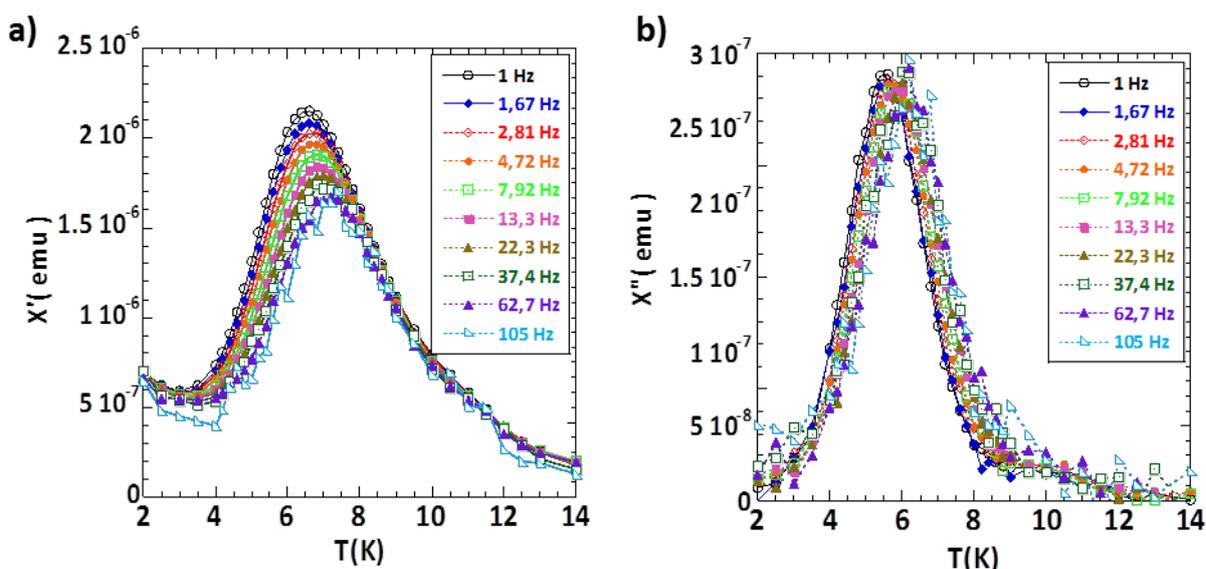


Figure 3-11 : Dépendance en température de (a) X' et (b) X'' pour **Hex_0,05_CoFe** entre 1 et 105 Hz (champ fixe 0 Oe, champ alternatif 3 Oe).

| Echantillon | Paramètre de Mydosh Φ | Arrhenius | | Vogel Fulcher | | | Loi en puissance | | |
|----------------------|----------------------------|---------------|----------------------|---------------|---------------|--------------|------------------|------|---------------------|
| | | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_0 (K) | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_g (K) | zv | τ_0 (s) |
| Hex_1_CoFe | 0,070 | 166 | $4 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 13,3 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Hex_0,05_CoFe | 0,065 | 173 | $1,9 \cdot 10^{-15}$ | 0 | - | - | 3,2 | 12,9 | $5,3 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau 3-4 : Paramètre de Mydosh et paramètres d'ajustement pour les meilleures reproductions par différentes lois des données AC de **Hex_1_CoFe** et **Hex_0,05_CoFe**.

Le paramètre de Mydosh pour **Hex_0,05_CoFe** est proche de celui obtenu pour **Hex_1_CoFe**, ce qui signifie que des interactions similaires sont présentes dans **Hex_0,05_CoFe**. Les valeurs obtenues pour les différentes lois sont proches dans les deux cas, et seule une loi d'Arrhenius (modifiée) décrit correctement le comportement magnétique de **Hex_0,05_CoFe**. La valeur de τ_0 obtenue est cependant deux ordres de grandeur plus élevée que la valeur trouvée pour **Hex_1_CoFe**.

ii. Discussion

La valeur de τ_0^* dans **Hex_0,05_CoFe**, plus proche des valeurs attendues pour des particules isolées (10^{-9} - 10^{-12} s) signifie que l'effet responsable de la déviation depuis le comportement superparamagnétique pur semble avoir diminué en intensité. Ici la différence par rapport à **Hex_1_CoFe** est la dilution des particules dans la silice, c'est-à-dire une diminution des interactions entre particules. Donc les interactions entre particules seraient essentiellement responsables de la modification des propriétés magnétiques. Ceci est en accord avec le modèle de Dorman-Bessais-Fiorani évoqué plus haut, où la valeur de τ_0 de la particule isolée est modifiée par le nombre de

particules en interaction. Il est alors probable que des dilutions de degré plus élevé permettent de retrouver le comportement superparamagnétique isolé propre à la particule.

Toutefois, il est impossible de diminuer plus la concentration de particules d'ABP CoFe dans la silice. En effet, le signal magnétique obtenu par magnétométrie pour **Hex_0,05_CoFe** devient du même ordre de grandeur que le bruit pour les fréquences supérieures à 100Hz; ainsi 0,05% est la dilution maximum mesurable. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, nous avons choisi d'augmenter le moment magnétique des particules. Ainsi, en remplaçant l'ABP CoFe (spin 1 par paire de centres métalliques) par un ABP NiCr (spin 5/2 par paire de centres métalliques), des mesures magnétiques peuvent être réalisées pour des dilutions plus fortes.

D. Particules de NiCr de concentration variable dans la silice

En remplaçant l'ABP CoFe par L'ABP NiCr, un rapport M/Si de 0,001% a pu être atteint. Les particules observées dans la silice (cf. chapitre 2) occupent bien l'espace du pore comme dans le cas de **Hex_1_CoFe**, ce qui permet de supposer que la dilution a bien un effet semblable sur les propriétés magnétiques de nanoparticules d'ABP de nature chimique différente. Le composé **Hex_1_NiCr** a également été étudié, afin de pouvoir séparer l'effet du changement d'ABP de celui du changement de concentration.

i. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de **Hex_1_NiCr** et **Hex_0,001_NiCr** ont été étudiées. La **figure 3-12** présente les courbes FC-ZFC pour les composés **Hex_1_NiCr**, et **Hex_0,001_NiCr**.

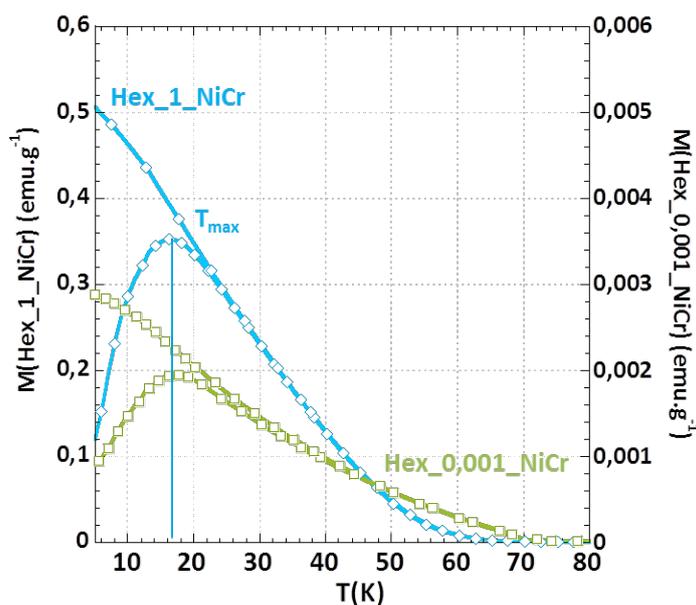


Figure 3-12 : Courbes FC-ZFC pour **Hex_1_NiCr** (bleu) et **Hex_0,001_NiCr** (vert). Un deuxième axe des ordonnées a été ajouté pour **Hex_0,001_NiCr**. ($H = 50 \text{ Oe}$)

Les deux courbes présentent une allure similaire. Les courbes ZFC présentent un maximum T_{\max} situé à $17 \pm 0,1 \text{ K}$ pour les deux composés. Ce résultat est en accord avec des particules similaires en taille et en forme dans les deux composés.

Des mesures de susceptibilité AC ont ensuite été effectuées sur ces composés. La **figure 3-13** présente les courbes obtenues, et le **Tableau 3-5** rassemble les données extraites et les compare à celles de **Hex_1_CoFe**.

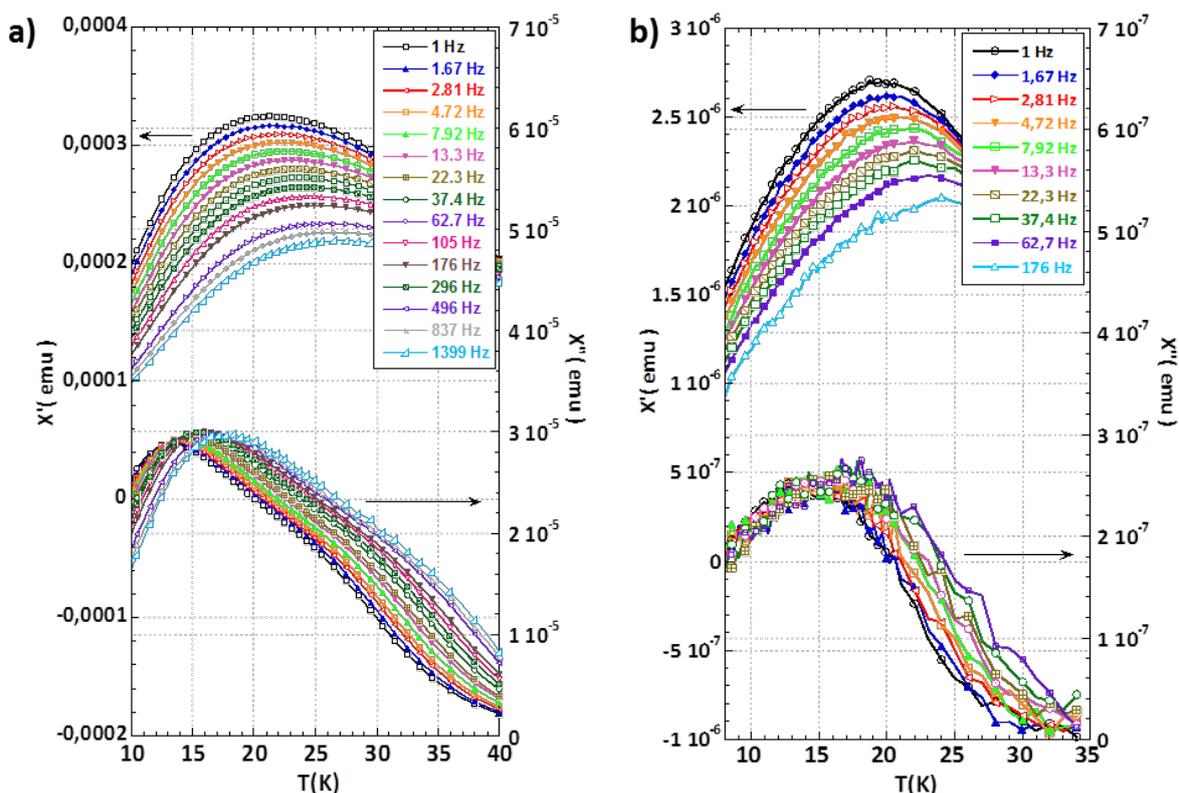


Figure 3-13 : Dépendance en température de X' et X'' (a) Hex_1_NiCr entre 1 et 1488 Hz et (b) Hex_0,001_NiCr entre 1 et 176 Hz (champ fixe 0 Oe, champ alternatif 3 Oe).

| Echantillon | T_{max} | Paramètre de Mydosh Φ | Loi d'Arrhenius | | Loi de Vogel Fulcher | | | Loi en puissance | | |
|----------------|-----------|----------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|---------------|--------------|------------------|------|----------------------|
| | | | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_0 (K) | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_g (K) | zv | τ_0 (s) |
| Hex_1_CoFe | 5,5 K | 0,07 | 166 | $4 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 13,3 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Hex_1_NiCr | 18 K | 0,07 | 793 | $1,0 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 14,1 | 13,5 | $2,2 \cdot 10^{-5}$ |
| Hex_0,001_NiCr | 17 K | 0,09 | 337 | $5,6 \cdot 10^{-12}$ | 0 | - | - | <1 | 20,5 | $1,27 \cdot 10^{22}$ |

Tableau 3-5 : Paramètre de Mydosh et paramètres d'ajustement pour les meilleurs reproductions par différentes lois des données AC de Hex_1_CoFe, Hex_1_NiCr et Hex_0,001_NiCr.

Les valeurs du paramètre de Mydosh de Hex_1_CoFe et Hex_1_NiCr sont proches, ce qui suggère des interactions semblables entre particules dans ces deux composés. Les mêmes lois décrivent le comportement de ces composés, et les temps d'essai τ_0 sont du même ordre de grandeur. La valeur de E_a/k_B est différente entre les deux composés, car le moment magnétique des particules a changé.

En revanche, la valeur de Φ pour le composé plus dilué Hex_0,001_NiCr se rapproche des valeurs attendues pour des particules purement superparamagnétiques ($\Phi \geq 0,1$). L'ajustement selon la loi d'Arrhenius donne ici des valeurs très proches de la gamme attendue pour des nanoparticules super-paramagnétiques isolées. Les paramètres obtenus pour la meilleure reproduction par la loi en puissance sont très différents de ceux obtenus jusqu'ici pour les nanocomposites, ce qui s'explique également par la présence d'interactions inter particules dans Hex_0,001_NiCr bien différentes de celles présentes dans les autres composés.

ii. Discussion

Le comportement magnétique de Hex_1_NiCr est comparable à celui de Hex_1_CoFe. Cela suggère que la mise en forme dans une même matrice de silice affecte les propriétés magnétiques de

ces composés de la même manière. Les particules de **Hex_1_NiCr** présentent bien un comportement superparamagnétique modifié.

Le composé fortement dilué **Hex_0,001_NiCr** possède un comportement attendu pour des particules quasiment superparamagnétiques isolées, sans interactions entre elles. **Hex_0,001_NiCr** présente une barrière énergétique E_a/k_b plus faible et un temps d'essai plus grand que **Hex_1_NiCr**, ce qui était prévu par le modèle Dormann-Bessais-Fiorani dans le cas d'un comportement magnétique modifié par des interactions entre particules. Ce sont donc bien les interactions entre particules qui sont responsables de la déviation du comportement superparamagnétique dans les nanocomposites, et la dilution des particules dans la silice permet de réduire l'influence de ce paramètre. Le composé résultant, **Hex_0,001_NiCr**, possède des interactions entre particules beaucoup plus faibles : les particules à l'intérieur sont purement superparamagnétiques, ou presque, car les paramètres obtenus diffèrent quelque peu de ceux obtenus par Prado *et al.*¹⁷ pour des nanoparticules d'ABP NiCr de taille comparable. Il est possible que les interactions entre particules n'aient pas complètement été éliminées, ou bien que l'anisotropie causée par la silice entourant les particules induise une autre modification du comportement. Il est également possible que les particules formées dans les nanocomposites ne soient pas complètement sphériques à cause de la présence des murs de silice.

E. Conclusion

Le **Tableau 3-6** résume les paramètres obtenus pour tous les composés.

| Echantillon | T_{max} (K) | Φ | Loi d'Arrhenius | | Loi de Vogel Fulcher | | | Loi en puissance | | |
|---|---------------|--------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------|-----------------|------------------|--------|----------------|
| | | | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_0 (K) | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_g (K) | $z\nu$ | τ_0 (s) |
| Hex_1_CoFe | 4,6 | 0,07 | 166 | $4*10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 13,3 | $4,5*10^{-5}$ |
| Cub_1_CoFe | 6,5 | 0,07 | 197 | $1,05*10^{-17}$ | 0 | - | - | 3,8 | 14 | $2,7*10^{-5}$ |
| Lam_1_CoFe | 9 | 0,01 | 1034,5 | $1,47*10^{-51}$ | 7,5 | 33 | $6,30*10^{-12}$ | 8,4 | 10,3 | $2*10^{-13}$ |
| CoFe | 13,5 | 0,01 | 1682 | $8*10^{-66}$ | 10,5 | 16 | $1,5*10^{-9}$ | 11,2 | 5,3 | $1*10^{-10}$ |
| TMMS10_Hex_1_CoFe | 5 | 0,07 | 191 | $2*10^{-17}$ | 0 | - | - | 3,2 | 14,6 | $2,7*10^{-4}$ |
| TMMS20_Hex_1_CoFe | 5,2 | 0,06 | 171 | $6,3*10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 14,6 | $4,3*10^{-4}$ |
| Hex_0,05_CoFe | 4,8 | 0,065 | 173 | $1,9*10^{-15}$ | 0 | - | - | 3,2 | 12,9 | $5,3*10^{-4}$ |
| Hex_1_NiCr | 16,5 | 0,07 | 793 | $1,0*10^{-17}$ | 0 | - | - | 14,1 | 13,5 | $2,2*10^{-5}$ |
| Hex_0,001_NiCr | 17 | 0,09 | 337 | $5,6*10^{-12}$ | 0 | - | - | <1 | 20,5 | $1,27*10^{22}$ |
| NiFe Folch <i>et al.</i>¹⁶ | 4,5 | 0,07 | 276 | $1,5*10^{-18}$ | 0,15 | 261 | $5,6*10^{-14}$ | 4,5 | 19 | $3,4*10^{-3}$ |
| CoFe Lartigue <i>et al.</i>¹⁷ | 11,0 | | 1700 | $4,2*10^{-64}$ | 10,4 | 32 | $1,9*10^{-11}$ | 11,4 | 7,5 | $3*10^{-12}$ |

Tableau 3-6 : Température du maximum de la ZFC, Paramètre de Mydosh et paramètres d'ajustement pour tous les composés étudiés.

Les valeurs obtenues pour tous les nanocomposites, à l'exception du plus dilué, trahissent la présence d'interactions entre particules. Ces interactions sont les mêmes dans tous les composés hexagonaux : les valeurs de Φ obtenues sont proches. Les paramètres obtenus à partir de la loi d'Arrhenius ainsi que la loi en puissance sont similaires pour presque tous les nanocomposites, indiquant que c'est bien la mise en forme par la silice qui est responsable du comportement, et que l'effet de cette mise en forme est reproductible.

Grâce à la versatilité de notre mise en forme, nous avons pu isoler le paramètre responsable de cette modification des propriétés (les interactions dipolaires entre particules) et le diminuer (diminuer la

concentration en particules) afin de vérifier son influence. Nous avons ainsi retrouvé avec le composé **Hex_0,001_NiCr** un comportement plus proche du superparamagnétisme déjà observé pour des particules de taille similaire.¹⁷

Il est également possible de comparer nos données avec celles obtenues par d'autres groupes pour des nanocomposites similaires. Ainsi, Folch *et al.*¹⁵ utilisent également une matrice de silice mésoporeuse hexagonale de diamètre poreux similaire à la notre pour confiner la croissance de particules d'ABP (voir chap.1 §III.B). Les propriétés magnétiques des particules de NiFe résultantes ont été étudiées, et les résultats sont reportés dans le **Tableau 3-6**. Lartigue *et al.*¹⁶ décrivent aussi la précipitation de particules d'ABP dans une matrice de silice (chap.1 §III.B), mais ici la synthèse est effectuée en présence de l'agent structurant (ce qui correspond au monolithe avant calcination dans nos synthèses). Les résultats des études magnétiques de ces nanoparticules d'ABP NiFe et CoFe sont reportés dans le **Tableau 3-6**. Nous remarquons que le comportement des nanoparticules d'ABP NiFe étudiées par Folch *et al.* est très proche de celui de **Hex_1_CoFe**. En revanche, le comportement de nanoparticules de Lartigue *et al.* se rapproche du comportement observé pour **Lam_1_CoFe** et **CoFe**, bien que la silice ait une organisation hexagonale. Nous pouvons alors proposer une analyse basée sur la similarité entre les voies de synthèse : les particules de Folch et celles dans **Hex_1_CoFe** ont un comportement proche car toutes deux ont été obtenues dans une matrice de silice libérée du surfactant organique. Dans les deux cas, leur croissance a été limitée par les murs de silice, et leur taille, forme et dispersion dans la silice sont vraisemblablement proches. A l'inverse, la présence du surfactant organique dans le cas des particules de Lartigue peut limiter la croissance des particules, dont la taille n'est alors pas uniquement définie par le diamètre poreux. Le solvant et/ou une partie de la composante structurante organique étant encore présents, ces particules s'agrègent vraisemblablement pour former des assemblées de nanoparticules similaires à celles rencontrées dans **Lam_1_CoFe**, et qui ont par conséquent un comportement similaire.

En conclusion, en utilisant la versatilité de la chimie sol-gel nous avons pu dé-corréler les effets de la mise en forme sur les propriétés magnétiques, et améliorer la compréhension des propriétés magnétiques de ces assemblées de nanoparticules d'ABP élaborées dans des matrices de silice. L'utilisation de la flexibilité du nanoréacteur de silice est donc une approche pertinente pour étudier l'effet de la mise en forme sur les propriétés physiques de nanoparticules fonctionnelles.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés magnétiques de nanoparticules d'ABP mises en forme ont été étudiées. Ces propriétés sont différentes de celles de l'ABP obtenu par précipitation en solution aqueuse, comme attendu pour une réduction en taille des particules. Le comportement de ces nanoparticules est complexe : ces dernières sont suffisamment petites pour exhiber un comportement superparamagnétique, cependant le comportement observé ne correspond pas à ce qui est décrit dans la littérature pour des nanoparticules superparamagnétiques isolées. La mise en forme, c'est-à-dire la présence de la matrice de silice, a un effet sur les propriétés magnétiques.

En utilisant les différents composés synthétisés au chapitre précédent, nous avons pu faire varier la mise en forme des particules en modifiant un paramètre à la fois : l'organisation dans l'espace, l'interaction avec la matrice alentours ou les interactions entre particules. Afin d'étudier l'influence de l'interaction entre particules en détail, il a été nécessaire de changer l'ABP utilisé (passer de l'ABP CoFe à l'ABP NiCr) afin d'optimiser les mesures magnétiques. Les nanoparticules d'ABP différents obtenus dans des silices identiques présentent le même comportement complexe,

ce qui prouve que la mise en forme est bien responsable de ce comportement. Grâce à l'étude de ces différents nanocomposites, il a été possible de dé-corréler les différents effets de la mise en forme, et d'isoler le paramètre responsable de ce comportement complexe : les interactions entre particules. Pour preuve, un composé minimisant ces interactions a été également étudié, et ce composé ne présente pas ce comportement complexe. Il a ainsi été possible de faire varier les propriétés magnétiques en modulant la mise en forme, dans le but d'étudier les propriétés des nanocomposites. La compréhension de cette relation entre mise en forme et propriété ouvre également des perspectives nouvelles dans lesquelles la mise en forme du composé est bien contrôlée afin d'obtenir une propriété ciblée.

-
- ¹ a) L. Néel, *Ann. Geophys.*, **1949**, 5,99 ; b) E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.*, **1958**, 29, 595 ; c) C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **1959**, 30, S120 ; d) W. F. Brown, Jr., *Physical Review*, **1963**, 130, 1677.
- ² Par exemple a) R. Kaiser and G. Miskolczy, *J. Appl. Phys.*, **1970**, 41, 1064 ; b) A. J. Rondinone, A. C. S. Samia and Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6876. c) M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martínez and F. Sandiumenge, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3058 ; d) E. Tronc, D. Fiorani, M. Noguès, A. M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, J. M. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Mailly and J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**, 262, 6.
- ³ a) D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1770 ; b) B. Xavier and L. Amílcar, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, 35, R15 ; c) P. E. Jönsson, *Adv. Chem. Phys.*, John Wiley & Sons Inc., **2004** ch3, pp. 191. d) B. Subhankar and K. Wolfgang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2009**, 42, 013001.
- ⁴ A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648.
- ⁵ a) G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Rivière and A. Bleuzen, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8061 ; b) G. Fornasieri, M. Aouadi, E. Delahaye, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière, P.-A. Albouy, F. Brisset and A. Bleuzen, *Materials*, **2012**, 5, 385 ; c) E. Delahaye, R. Moulin, M. Aouadi, V. Trannoy, P. Beaunier, G. Fornasieri and A. Bleuzen, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16906.
- ⁶ D. E. Madsen, M. F. Hansen and S. Mørup, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 345209.
- ⁷ K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.*, **1986**, 58, 801 ; b) J.A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, **1993**
- ⁸ D. A. Pejaković, J. L. Manson, J. S. Miller and A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 1994.
- ⁹ O. Petravic, *Superlattices Microstruct.*, **2010**, 47, 569.
- ¹⁰ J. L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani, *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, **1988**, 21, 2015
- ¹¹ J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher, M.E.J. Newman, *Theory of Critical Phenomena, An Introduction to the Renormalization Group*, Oxford University Press, **1992**
- ¹² K. Binder and A. P. Young, *Phys. Rev. B*, **1984**, 29, 2864.
- ¹³ a) C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker and S. Mørup, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 5154 ;
- ¹⁴ a) J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.*, John Wiley & Sons, Inc., **1997**, ch.4, pp. 283 ; b) J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 202, 251
- ¹⁵ B. Folch, Y. Guari, J. Larionova, C. Luna, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Caneschi and C. Guerin, *New J. Chem.*, **2008**, 32, 273.
- ¹⁶ L. Lartigue, S. Oh, E. Prouzet, Y. Guari and J. Larionova, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 132, 438.
- ¹⁷ Y. Prado, L. Lisnard, D. Heurtaux, G. Rogez, A. Gloter, O. Stephan, N. Dia, E. Riviere, L. Catala and T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1051.

Chapitre 4 : Photomagnétisme des nanocomposites $\text{Rb}_2\text{CoFe@SiO}_2$

L'ABP Rb_2CoFe , photomagnétique, est le composé dont la propriété a motivé ce travail. En effet, organiser des nanoparticules photomagnétiques grâce à une matrice élaborée par voie sol-gel est un pas vers l'application de ces composés au stockage de l'information. L'effet de la réduction en taille et de la matrice sur la propriété utilisée doit avant tout être déterminé.

Dans une première partie, la synthèse des nanocomposites ABP@SiO_2 a été détaillée. Les précurseurs de l'ABP sont introduits séparément à l'intérieur de la porosité bien calibrée d'une silice mésoporeuse, et l'ABP précipite à l'intérieur. Les nanoparticules fonctionnelles résultantes ont été caractérisées (composition chimique, cristallinité) et possèdent une taille définie par le diamètre des pores de la silice (6 nm). Dans la partie précédente, l'influence de la mise en forme sur les propriétés magnétiques a été rationalisée, et les modifications des propriétés des particules dues à la mise en forme ont pu être dé-corrélées. Nous avons ainsi confirmé la pertinence de notre méthode, consistant à utiliser des monolithes de silice pour l'étude de l'effet de la mise en forme sur les propriétés physiques des particules formées à l'intérieur.

Dans cette partie, nous allons utiliser cet outil pour étudier l'effet de la mise en forme sur les propriétés photomagnétiques de nanoparticules de Rb_2CoFe . Le premier paragraphe présente la mise en évidence de l'effet photomagnétique dans le nanocomposite **Hex_1_RbCoFe** et le compare à celui présent dans le composé obtenu par précipitation en solution aqueuse. L'état du nanocomposite après irradiation, et l'effet de la mise en forme sur cet état, sont ensuite décrits plus en détail à la lumière des conclusions du chapitre précédent. Enfin, l'étude de l'état fondamental et en particulier la structure électronique et cristallographique des nanoparticules est présentée afin de mieux comprendre l'origine des différences entre le composé synthétisé en milieu confiné et le composé obtenu sous forme de poudre.

I. Effet photomagnétique dans **Hex_1_RbCoFe**

Dans l'ABP Rb_2CoFe , l'effet photomagnétique est dû au transfert d'électron photo-induit $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}*}$ qui transforme le composé d'un état fondamental majoritairement formé de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ en un état métastable formé de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}*}$, dont la durée de vie à basse température est suffisamment longue pour pouvoir étudier ses propriétés magnétiques¹. Cependant l'effet de la mise en forme sur l'effet photomagnétique d'une part, et sur le magnétisme de l'état photo excité d'autre part est mal connu. Dans la suite du manuscrit, **RbCoFe_dil** désignera un mélange de l'ABP Rb_2CoFe obtenu par précipitation en solution aqueuse (particules de taille 80 nm voir Annexe A), et d'une poudre de monolithe de silice mésoporeuse, de sorte que le rapport molaire Co/Si soit de 1%, c'est-à-dire identique à celui du nanocomposite. Dans une première partie, l'effet photomagnétique des deux composés est mis en évidence, puis l'origine de cet effet est étudié à l'aide de la spectroscopie d'absorption des rayons X et comparé dans les deux composés.

A. Aimantation avant et après irradiation

l'ABP Rb_2CoFe peut être photo excité par irradiation avec un laser rouge (635 nm)^{1,2}. Les composés **RbCoFe_dil** et **Hex_1_RbCoFe**, dont la synthèse et la caractérisation sont décrites respectivement dans l'annexe A et le chapitre 2, sont irradiés dans le magnétomètre à SQUID (15 mg de composé) avec les paramètres suivants : $\lambda = 635 \text{ nm}$, puissance 50 mW/cm^2 , à 8 K pendant 30 minutes. L'aimantation de ces deux composés en fonction de la température est mesurée avant (M_{avant}) et après irradiation ($M_{\text{après}}$) avec une vitesse de balayage de 2 K par minute, et les courbes sont présentées en **Figure 4-1**.

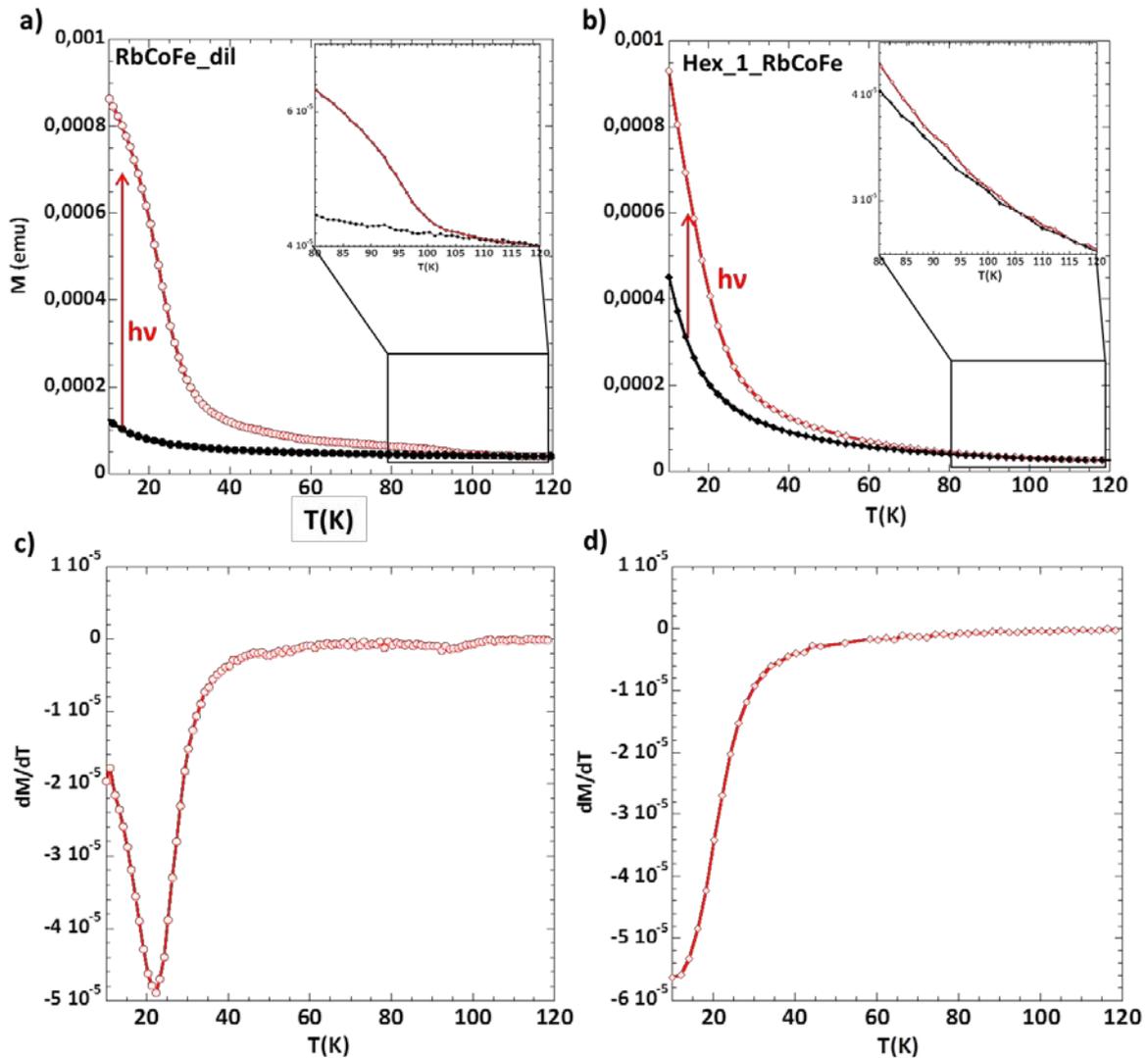


Figure 4-1 : M_{avant} (signes fermés) et $M_{après}$ (signes ouverts) pour (a) RbCoFe_dil et (b) Hex_1_RbCoFe et dérivée de l'aimantation en fonction de la température pour (a) RbCoFe_dil et (b) Hex_1_RbCoFe ($H = 5000$ Oe, 2 K/min).

L'aimantation de **RbCoFe_dil** avant irradiation (**Figure 4-1a**) est très basse, car le composé, outre la silice, est majoritairement composé de paires $Co^{III}Fe^{II}$ diamagnétiques. Le faible signal paramagnétique est dû aux ions cobalt qui ne sont pas impliqués dans le transfert de charge accompagnant la formation du composé, pour des raisons de stoechiométrie (formule $Co^{II}_{0,7}Co^{III}_{3,3}[Fe^{II}(CN)_6]_{3,3}$)³. Après irradiation, l'aimantation est plus élevée car le composé dans la silice est ferrimagnétique, avec une température d'ordre magnétique de 23 K. Cet état relaxe thermiquement vers l'état fondamental diamagnétique à plus haute température (environ 100 K). La température de relaxation thermique est définie comme la température à laquelle $M_{après}$ rejoint M_{avant} .

Après irradiation, on observe un changement dans l'aimantation de **Hex_1_RbCoFe**. L'effet photomagnétique est donc préservé dans le nanocomposite. Ce comportement est cohérent avec ce qui a été observé dans la littérature sur des particules aussi petites (6 nm)⁴. L'aimantation à 10 K avant irradiation est plus élevée que celle de **RbCoFe_dil**. Tous les ions Fe et Co étant inclus dans un solide de composition chimique correspondant à celle de l'ABP Rb_2CoFe (cf. chap.2 **Tableau 2-2**), cette différence n'est pas due à la présence d'espèces magnétiques supplémentaires dans le nanocomposite. L'origine de ce signal magnétique s'explique donc par la présence de paires $Co^{II}Fe^{III}$ qui ne se sont pas transformées en paires $Co^{III}Fe^{II}$ durant la synthèse du composé⁴. L'étude par

diffraction des rayons X du composé (Chapitre 2) ne montre pas l'existence d'un ordre à longue distance correspondant à une composition chimique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, qui possède un paramètre de maille nettement plus long ($+0,35 \text{ \AA}$)^{3,5}; par conséquent ces paires doivent être incluses dans les nanoparticules majoritairement composées de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. La bande correspondant aux enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ est peu visible sur la gamme 2050-2250 cm^{-1} des spectres IRTF (**Figure 2-6**). Cependant, ceci peut être causé par l'intensité beaucoup plus importante de la vibration des ions cyanures liés aux ions Fe^{II} .⁶

Aucune température d'ordre magnétique n'est visible au-dessus de 10 K pour **Hex_1_RbCoFe** après irradiation. Il est probable que la mise en ordre ait lieu à des températures plus basses; en effet pour **Hex_1_CoFe** (chapitre 3) la température de blocage était de l'ordre de 5 K.

La température de relaxation thermique de l'état métastable dans **Hex_1_RbCoFe** semble proche de celle de l'état métastable dans **RbCoFe_dil**, ce qui laisse supposer que les deux composés sont formés des mêmes paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans l'état photo-excité. Cependant la relaxation s'étend sur une gamme de température plus grande dans le nanocomposite. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence:

- La taille des particules influe probablement sur les effets coopératifs qui stabilisent l'état métastable.
- Les interactions entre particules peuvent modifier leur relaxation. Nous avons montré effectivement au chapitre 3 que les particules dans ces nanocomposites sont en interaction magnétique (plus ou moins faible) entre elles.
- La nature des espèces directement au contact de la particule peut affecter la relaxation thermique du composé.

La versatilité de notre méthode de synthèse a donc été mise en œuvre pour tenter de mettre en évidence les effets de chacun de ces paramètres.

B. Mise en évidence du transfert d'électrons photo-induit dans le nanocomposite

Pour confirmer que l'effet photomagnétique a bien la même origine dans **Hex_1_RbCoFe** que dans l'ABP **Rb₂CoFe**, les composés ont été étudiés par spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) pour mettre en évidence un changement de degré d'oxydation des ions métalliques. La **Figure 4-2** présente les spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K du cobalt pour les deux composés à 300 K avant irradiation et après irradiation à 10 K. L'irradiation a été effectuée à 10 K en 30 min par les rayons X. Après 30 min, le spectre n'évolue plus. Nous avons également vérifié que l'irradiation par un laser avec les conditions utilisées dans le magnétomètre à SQUID (§1.A) permettait bien d'obtenir le même état. Les spectres enregistrés à température ambiante avant l'irradiation et après l'irradiation (remontée en température) sont supersposables, ce qui montre que l'échantillon n'est pas endommagé par le faisceau de rayons X.

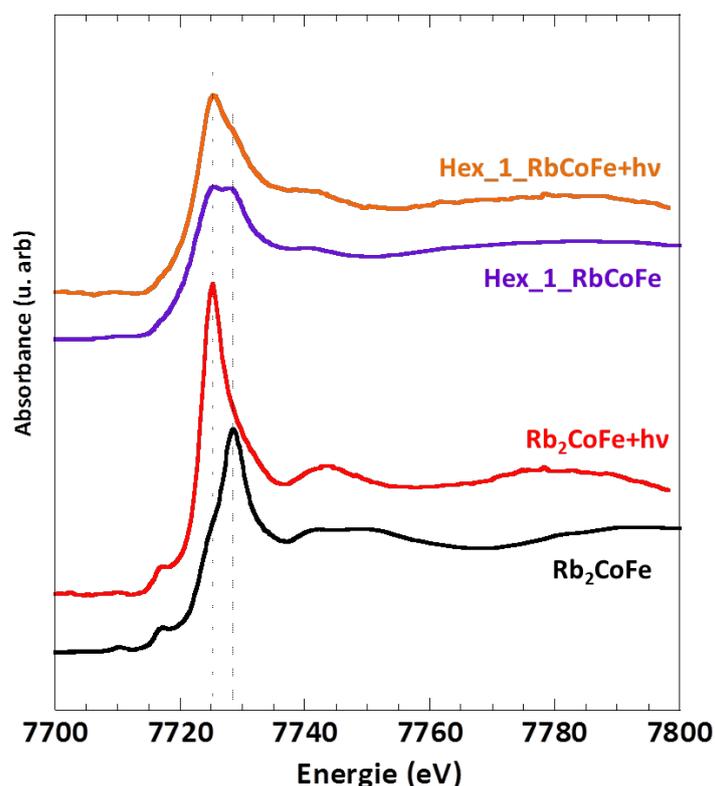


Figure 4-2 : Spectres XANES au seuil K du cobalt pour les composés Rb_2CoFe et $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$, avant et après irradiation. Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Dans les ABP CoFe , la position en énergie du maximum d'absorption au seuil K du Co est caractéristique du degré d'oxydation de l'ion Co : 7725 eV pour l'ion Co^{II} (haut spin) et 7728 eV pour l'ion Co^{III} (bas spin)⁷. Sur le spectre de l'ABP Rb_2CoFe avant irradiation, la contribution des ions Co^{III} est majoritaire, car le composé est formé principalement de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. La contribution très faible des ions Co^{II} est due aux ions Co^{II} qui ne sont pas impliqués dans un transfert d'électron lors de la synthèse car la structure est lacunaire en entités $\text{Fe}(\text{CN})_6$. Après irradiation, la bande associée aux ions Co^{III} a disparu et la bande due aux ions Co^{II} est devenue majoritaire. De plus, la position en énergie du maximum de la première oscillation EXAFS se décale en énergie, signe de la transformation structurale autour des ions cobalt (allongement de la liaison Co-N de 1,91 à 2,08 Å^{1b}) causée par le changement de structure électronique de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$ à $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$.⁸

Le spectre de $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ avant irradiation présente deux maxima d'absorption attribués aux contributions des ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ et $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$. Le rapport d'intensité des contributions $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ est différent de celui du composé poudre Rb_2CoFe avant irradiation. Après irradiation, on observe comme dans Rb_2CoFe un changement d'intensité relative entre la contribution des ions Co^{III} et Co^{II} , et la contribution du Co^{II} est majoritaire. L'irradiation a donc provoqué le changement de structure électronique $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS}) \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$, et toutes les paires ont été photoconverties. La transformation simultanée $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ est également visible au seuil K du Fe cependant la différence entre les spectres liée à ce changement de degré d'oxydation est moins notable, c'est pourquoi ils ne sont pas présentés ici. L'état excité du nanocomposite, comme l'état excité du composé en poudre, est donc formé majoritairement de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. La différence principale entre les spectres du nanocomposite et de la poudre est l'intensité de la contribution des ions Co^{II} avant irradiation, qui est beaucoup plus élevée dans $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ que dans Rb_2CoFe . Nous pouvons donc conclure que $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ possède plus de centres Co^{II} dans son état fondamental que Rb_2CoFe . Cette dernière explication rejoint les observations effectuées lors de l'étude magnétique du composé avant

irradiation (**Fig 4-1**), et suggère l'existence d'un nombre non négligeable de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les nanoparticules de **Hex_1_RbCoFe**.

En conclusion, l'effet photomagnétique persiste dans les nanoparticules de **Hex_1_RbCoFe**, et a la même origine que dans l'ABP poudre : le transfert d'électron $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{Fe}^{\text{III}}$ photo-induit. Cependant l'effet photomagnétique du nanocomposite diffère de celui présenté par le composé obtenu par précipitation en solution **RbCoFe_dil**, d'une part dans les propriétés magnétiques et de relaxation thermique de l'état métastable, et d'autre part dans la composition chimique de l'état fondamental. Afin de mieux comprendre ces différences de comportement, nous avons donc étudié les deux états du composé : après et avant irradiation.

II. Caractérisation de l'état photo-excité de Hex_1_RbCoFe

Nous avons cherché à caractériser plus avant l'état de **Hex_1_RbCoFe** après irradiation afin de comprendre dans quelle mesure la mise en forme affecte cet état excité. Le comportement de l'état après irradiation du nanocomposite est différent de celui de **RbCoFe_dil** sur deux plans : à basse température, le comportement magnétique; et à plus haute température, la relaxation thermique de l'état métastable.

Dans un premier temps, les propriétés magnétiques de cet état sont présentées et comparées à celles de **RbCoFe_dil**, ainsi qu'à celles de **Hex_1_CoFe**, le nanocomposite magnétique analogue du chapitre précédent. Ensuite, la relaxation thermique de l'état métastable est présentée et les résultats sont comparés à des expériences similaires de la littérature sur des composés proches. Enfin, le dernier paragraphe présente l'étude de l'effet de la matrice sur la relaxation thermique à l'aide de nanocomposites avec des mises en forme variables (voir chapitre 2).

A. Propriétés magnétiques de l'état photo-excité dans Hex_1_RbCoFe

Les propriétés magnétiques de l'état photo-excité de **Hex_1_RbCoFe** ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID et comparées à celles de **RbCoFe_dil**. La **Figure 4-3** présente les courbes des deux composés refroidis sans champ et sous champ (FC-ZFC) après irradiation à 8 K (voir §I.A).

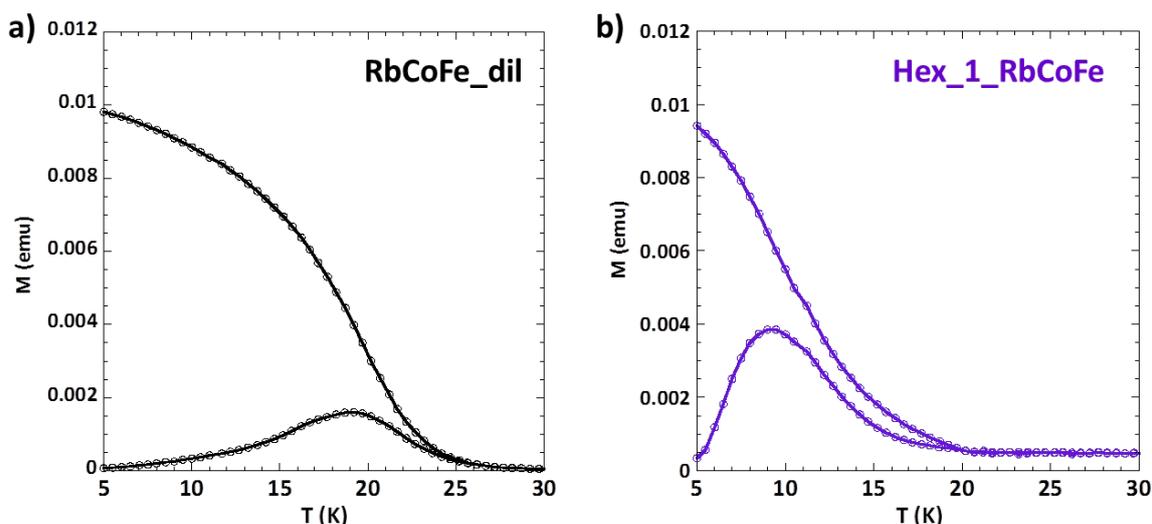


Figure 4-3 : courbes FC-ZFC après irradiation des composés (a) **RbCoFe_dil** et (b) **Hex_1_RbCoFe** (50 Oe).

Après irradiation, **RbCoFe_dil** est ferrimagnétique en dessous de sa température de curie $T_c = 23$ K, en accord avec la littérature^{1b}. Sur les courbes FC-ZFC de **Hex_1_RbCoFe**, la température du maximum de la courbe ZFC est de 9 K, plus bas que dans le cas de **RbCoFe_dil** (20 K). Ce décalage du maximum vers les températures plus basses est un comportement attendu pour une réduction en taille des particules, et similaire à ce qui a été observé dans le cas de l'ABP CoFe (chapitre 3 **Fig. 3-2**).

Il est probable que les particules réduites en taille de **Hex_1_RbCoFe** aient un comportement superparamagnétique après irradiation. Afin de mettre en évidence ce comportement, une étude en champ alternatif de **Hex_1_RbCoFe** a été réalisée après irradiation à 8 K pendant 30 mn (voir §I.A). La **Figure 4-4** présente les courbes de susceptibilité magnétique en phase et en opposition de phase de **Hex_1_RbCoFe**, ainsi que celles de **RbCoFe_dil** après irradiation dans les mêmes conditions pour comparaison.

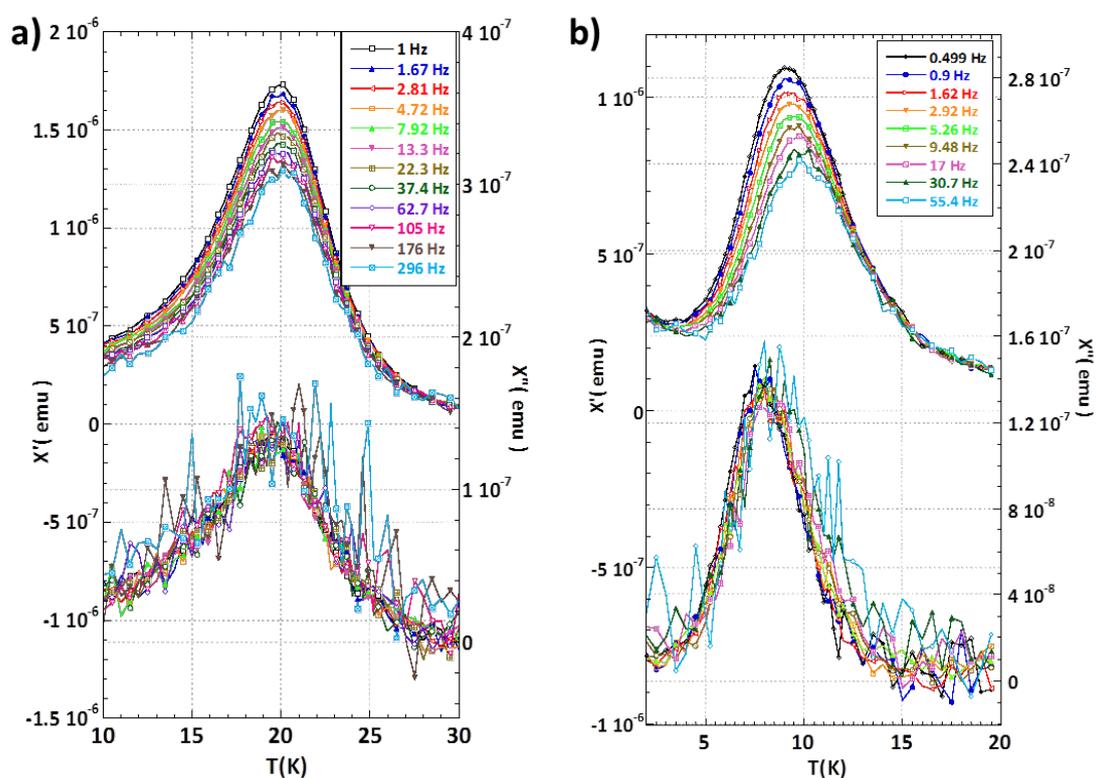


Figure 4-4 : Courbes de susceptibilité en phase (haut) et opposition de phase (bas) des composés a) **RbCoFe_dil** et b) **Hex_1_RbCoFe**. Les hautes fréquences présentant un rapport signal/bruit trop faibles ont été omises (champ fixe 0 Oe, champ alternatif 3 Oe).

Les courbes de susceptibilité de **RbCoFe_dil** montrent un maximum à 20 K dont la position en température ne varie pas en fréquence. Ce comportement est différent de celui du composé **CoFe_dil** qui possède un comportement type verre de spin avec une position en température du maximum de χ' et de χ'' dépendant de la fréquence (voir chapitre 3 **Fig. 3-3**). Cela indique que même si le composé est dans un état excité $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}*}$ proche de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ de l'échantillon **CoFe_dil**, le comportement magnétique des deux composés est différent, ce qui peut s'expliquer par des différences dans la structure des particules, causées par le nombre différent de lacunes en unités $\text{Fe}(\text{CN})_6$ et/ou la présence de cations alcalins.

Sur les courbes de susceptibilité de **Hex_1_RbCoFe**, un maximum est présent, dont la position en température dépend de la fréquence. Ces données ont été traitées de la même manière que celles des ABP magnétiques (cf. chap3 §I.B.i). La valeur trouvée pour le paramètre de Mydosh Φ

est de 0,055. Cette valeur correspond à des systèmes avec interactions faibles entre particules, et est proche de la valeur relevée pour **Hex_1_CoFe** dans le chapitre précédent ($\Phi = 0,07$). Les temps de relaxation de l'aimantation du composé, déduits de la position du maximum des courbes de susceptibilité en fonction de la température à fréquence variable, peuvent être reproduits à l'aide de plusieurs lois : Arrhenius, Vogel-Fulcher ou puissance, selon la force des interactions entre particules (voir chapitre 3). Les valeurs des paramètres pour la meilleure reproduction des données expérimentales de **Hex_1_RbCoFe** par les différentes lois sont rassemblées dans le **Tableau 4-1** où elles sont comparées à celles obtenues au Chapitre 3 pour **Hex_1_CoFe**.

| Echantillon | Paramètre de Mydosh Φ | Loi d'Arrhenius | | Loi Vogel Fulcher | | | Loi en puissance | | |
|---------------------|----------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|---------------|--------------------|------------------|------|---------------------|
| | | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_0 (K) | E_a/k_b (J) | τ_0 (s) | T_g (K) | zv | τ_0 (s) |
| Hex_1_RbCoFe | 0,055 | 282 | $2 \cdot 10^{-17}$ | 3,2 | 105 | $1 \cdot 10^{-11}$ | 5,4 | 11,8 | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Hex_1_CoFe | 0,07 | 160 | $4 \cdot 10^{-17}$ | 0 | - | - | 2,9 | 13,3 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |

Tableau 4-1 : Paramètres des meilleures reproductions des données AC par différentes lois pour Hex_1_RbCoFe et Hex_1_CoFe

Les valeurs obtenues pour les différentes lois sont proches pour les deux nanocomposites, ce qui indique un comportement semblable dans les deux composés. Ceci suggère que les nanoparticules de **Hex_1_RbCoFe** dans l'état photo-excité sont similaires à celles dans **Hex_1_CoFe**, c'est-à-dire formées presque exclusivement de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Ceci confirme les résultats du SAX, c'est-à-dire que les particules de **Hex_1_RbCoFe** ont été entièrement photo-converties.

La valeur de τ_0 obtenue pour **Hex_1_RbCoFe** dans le cas de la loi d'Arrhenius se trouve en dessous de la gamme attendue pour un système purement superparamagnétique (10^{-8} - 10^{-12} s), et la loi en puissance échoue à reproduire correctement les données. Ceci traduit vraisemblablement la présence d'interactions entre particules qui modifient le comportement, mais qui sont trop faibles pour induire un comportement de type verre de spin. Le paramètre de Mydosh des deux composés n'est pas tout à fait le même. La différence est significative et suggère des interactions entre particules plus fortes dans **Hex_1_RbCoFe** que dans **Hex_1_CoFe**. Ceci est confirmé par la loi de Vogel-Fulcher, qui s'applique dans le cas de **Hex_1_RbCoFe** (interactions plus fortes, $T_0 = 3,2 > 0$) et donne une valeur de τ_0 de 10^{-11} s comprise dans la gamme attendue, et pas dans le cas de **Hex_1_CoFe** qui possède des interactions plus faibles ($T_0 = 0$). La taille, la forme et la distribution des particules d'ABP dans la silice étant les mêmes dans les deux composés, cette différence est vraisemblablement intrinsèque aux ABPs, et rappelle la différence entre les propriétés magnétiques de **RbCoFe_dil** et **CoFe_dil**.

En conclusion, le comportement magnétique de **Hex_1_RbCoFe** une fois photo-excité est semblable à celui de **Hex_1_CoFe**, et les faibles différences peuvent être attribuées à l'ABP légèrement différent dans les deux composés. De plus, cette étude confirme que le transfert d'électron photo-induit $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{Fe}^{\text{III}}$ s'effectue de manière quantitative dans le nanocomposite.

B. Relaxation thermique de l'état métastable

Il est vraisemblable que la taille réduite des particules dans **Hex_1_RbCoFe** impacte la stabilité de l'état métastable. Dans les ABPs à base de cobalt et de fer photomagnétiques, la relaxation de l'état métastable vers l'état fondamental est en général (lorsque $kT \approx E_a$) un processus thermiquement activé (voir chapitre 1.I.B).

Il est possible de suivre l'évolution de l'aimantation dans le temps de l'aimantation du composé à une température constante après irradiation, et ainsi de caractériser la relaxation de cet état. De telles études ont déjà été effectuées sur des poudres d'ABP KCoFe^9 , $\text{Na}_2\text{CoFe}^{10}$ et $\text{Rb}_2\text{CoFe}^{11}$. L'interprétation des résultats n'est pas aisée dans le cas des poudres et plusieurs comportements existent même pour des composés aussi proches, voire pour un même composé en fonction de son histoire⁹. La **Figure 4-5** présente la courbe de relaxation isotherme à 95 K en fonction du temps de l'ABP Rb_2CoFe sous forme de poudre, mesurée par Goujon *et al.*¹¹

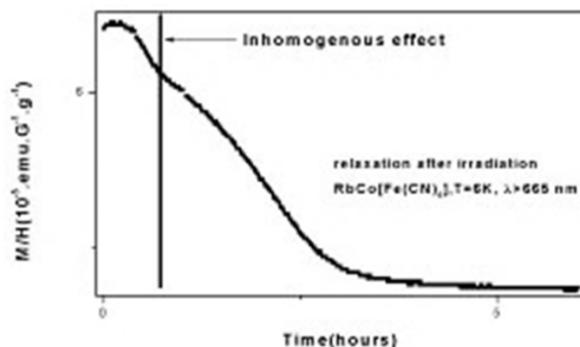


Figure 4-5 : Désexcitation du composé $\text{Rb}_{0,52}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,84} \cdot 2,3 \text{ H}_2\text{O}$ à 95 K après irradiation à 18 K pendant 10 h ($\lambda = 750 \text{ nm}$, $P = 50 \text{ mW/cm}^2$). d'après Goujon *et al.*¹¹

Cette courbe de relaxation présente deux parties, une première décroissance aux temps courts, puis une courbe de forme sigmoïdale. Les auteurs attribuent la première décroissance à des effets d'inhomogénéité de l'échantillon. La forme sigmoïdale du reste de la courbe est caractéristique d'un mécanisme de type auto-accélééré.

Dans le cas de nos nanocomposites, la faible quantité de matière rend difficile ces mesures. De plus, la relaxation thermique de ces composés démarre à des températures plus basses que dans la poudre, ce qui limite la gamme de température accessible, comme montré **Figure 4-6**. A ces températures, les interactions magnétiques sont suffisamment fortes pour commencer à ordonner les moments magnétiques dans le composé. Ces interactions ne sont pas présentes en général dans les études de relaxation thermique d'états photo-excités (comme l'expérience de Goujon *et al.* (**Fig.4-5**), qui a été effectuée à 95 K). Nous avons néanmoins tenté d'observer la relaxation de l'état excité, et les premières expériences sont présentées ci-après.

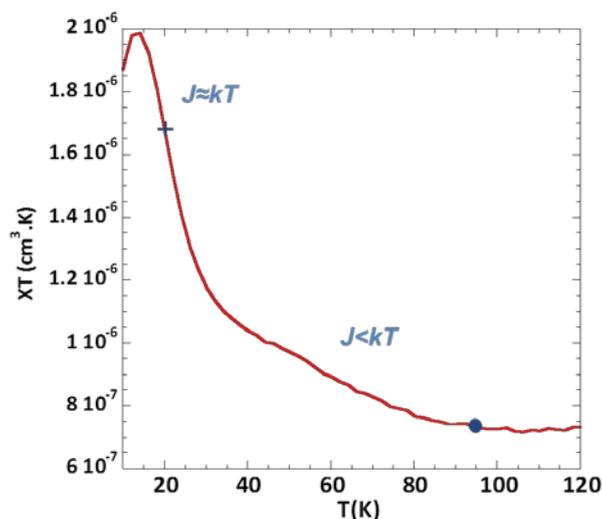


Figure 4-6 : Dépendance en température de χT pour $\text{Hex}_1\text{-RbCoFe}$ après irradiation ($H = 5000 \text{ Oe}$). La température d'étude de Rb_2CoFe par Goujon *et al.*¹¹ est marquée sur la courbe par un croix. La température de notre étude a été marquée par un cercle.

L'aimantation du composé est tout d'abord mesurée à la température à laquelle les mesures de relaxation de l'aimantation en fonction du temps seront réalisées, afin de connaître l'aimantation de l'état fondamental. Le composé est irradié à 8 K pendant 30 mn (voir §I.A), puis stabilisé à la température de relaxation choisie sous irradiation. L'irradiation est ensuite coupée pour la mesure. La **figure 4-7** montre la soustraction entre l'aimantation de **Hex_1_RbCoFe** en fonction du temps et l'aimantation de l'état fondamental à 20 K à partir de l'arrêt de l'irradiation.

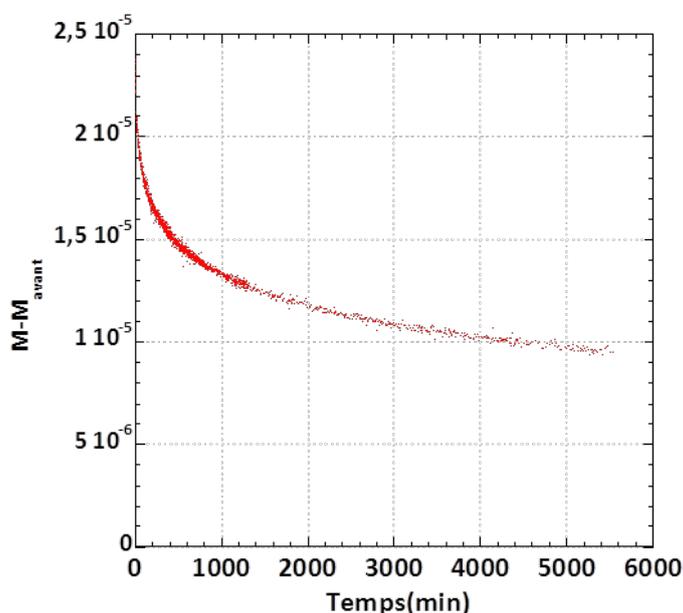


Figure 4-7 : Aimantation à 20 K du composé Hex_1_RbCoFe en fonction du temps après l'arrêt de l'irradiation (H=1000 Oe), retranchée de l'aimantation de l'état fondamental mesurée avant l'expérience.

On observe une diminution de l'aimantation avec le temps, que l'on peut attribuer à la relaxation progressive de l'état métastable vers l'état fondamental. La courbe ne possède pas de forme sigmoïdale, comme c'est le cas de Rb_2CoFe . Cette forme étant attribuée en général à des effets coopératifs dans le matériau, son absence ici est cohérente avec la forte réduction en taille des particules dans **Hex_1_RbCoFe**. On remarque que cette relaxation ne semble concerner qu'une fraction des paires $CoFe^*$ photo-excitées, puisque l'aimantation ne retrouve pas sa valeur avant irradiation malgré les échelles de temps très longues. Ceci indique qu'une partie de l'échantillon est encore piégée dans l'état photo-excité à cette température. Nous pouvons supposer que cette fraction possédant un état excité avec un temps de vie plus long correspond à la partie la plus interne de la particule, où les effets coopératifs sont les plus forts.

La forme de la courbe ressemble à celle qui avait été observée dans le cas de la poudre de Rb_2CoFe par Goujon *et al.*,¹¹ à 25 K, reproduite sur la **Figure 4-8**.

Ce comportement, qui correspondait à une faible fraction de l'échantillon, avait été attribué par les auteurs à la relaxation de la zone frontière entre la partie complètement transformée de l'échantillon et la partie non transformée, et dont la forme avait été attribuée à des inhomogénéités inhérentes au degré inhomogène de la photo-excitation dans l'épaisseur en cours de transformation. Il est possible que ce régime de relaxation soit prépondérant dans des nanoparticules possédant un grand rapport surface/volume.

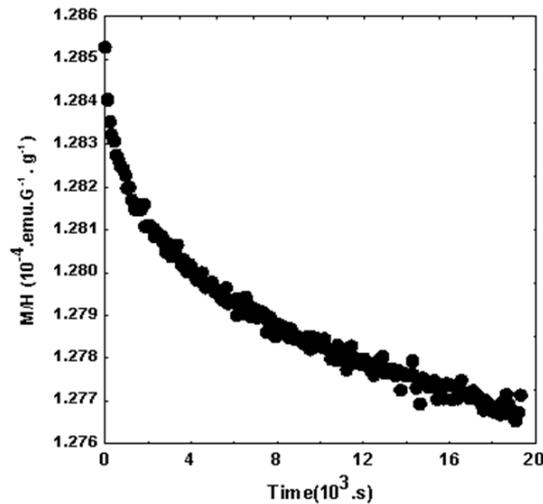


Figure 4-8 : Relaxation du composé $\text{Rb}_{0,52}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,84} \cdot 2,3 \text{H}_2\text{O}$ mesurée à 25 K après irradiation à 10 K pendant 10 h ($\lambda = 750 \text{ nm}$, $P = 40 \text{ mW/cm}^2$). D'après Goujon *et al.*¹¹

En conclusion, l'étude du phénomène de relaxation de l'état métastable dans les nanocomposites est délicate. Nous avons toutefois pu établir qu'il existe bien une influence de la mise en forme sur la relaxation de cet état, et il semble que l'effet de la réduction en taille des particules soit très important : seule une fraction de la particule, vraisemblablement proche du cœur de la particule, n'a pas relaxé au terme de l'expérience à 20 K.

C. Effet de l'environnement sur la relaxation thermique

Nous avons montré que notre voie de synthèse permettant d'obtenir différentes matrices aux caractéristiques contrôlées était pertinente pour l'étude des propriétés magnétiques (chapitre 3). Cette versatilité peut également être utilisée pour étudier l'effet de la mise en forme sur les propriétés de commutation des composés. A partir de **Hex_1_RbCoFe**, nous avons fait varier l'organisation de la silice, la concentration en particules et la composition chimique des murs afin d'observer l'effet de ces changements sur la relaxation thermique de l'état excité du composé. Ces nanocomposites ont été étudiés dans les mêmes conditions de photo excitation, et tous présentent un effet photomagnétique comparable.

Le produit χT du composé **Hex_1_RbCoFe** est lié à la quantité de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans le composé à une température donnée. En effectuant la soustraction entre χT après irradiation et χT avant (appelé par la suite $\chi T_{\text{ap-av}}$), Il est possible d'extraire la valeur du produit χT pour les paires photo-excitées $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}*}$. La dépendance en température de $\chi T_{\text{ap-av}}$ lors de la remontée en température du composé permet alors de comparer le comportement des différents nanocomposites dans les mêmes conditions.

i. Influence de l'organisation

Des monolithes de silice de structuration cubique et lamellaire contenant l'ABP photomagnétique Rb_2CoFe ont ainsi été synthétisés, respectivement **Cub_1_RbCoFe** et **Lam_1_RbCoFe**, et leur relaxation thermique a été comparée à celle de **Hex_1_RbCoFe** et **RbCoFe_dil**, l'ABP obtenu par précipitation en solution aqueuse mélangé à la silice. La **Figure 4-9** présente les courbes χT , normalisées par leur valeur à 40 K, au-dessus de la température d'ordre magnétique.

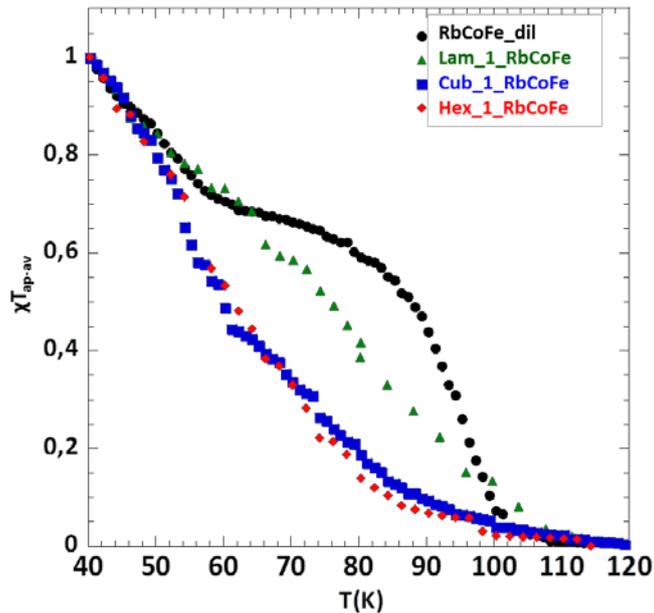


Figure 4-9 : Dépendance en température de χT_{ap-av} pour Hex_1_RbCoFe (losanges), Cub_1_RbCoFe (carrés), Lam_1_CoFe (triangles) et RbCoFe_dil(cercles) (5000 Oe, 2 K/min).

La température de relaxation des composés est située à la même température pour tous les composés, ce qui peut s'expliquer par une même composition chimique de ces derniers. Des particules d'ABP de composition chimique très semblable ont vraisemblablement été obtenues dans toutes les matrices hôtes, ce qui permet de comparer les composés entre eux. Dans une première zone en température entre 40 K et 50 K, les courbes sont superposables. Sur cette zone, l'augmentation de χT_{ap-av} lorsque la température diminue est due à la mise ordre des moments magnétiques. Entre 50 K et 100 K, les courbes présentent des profils différents. La courbe de **RbCoFe_dil** montre une forte décroissance entre 90 K et 100 K, ainsi qu'une forme sigmoïdale caractéristique d'un mécanisme « auto-accélééré »¹¹. Les courbes des nanocomposites ont une forme beaucoup plus étirée que celle de **RbCoFe_dil**. **Hex_1_RbCoFe** et **Cub_1_RbCoFe** ont un comportement proche alors que **Lam_1_RbCoFe** a un comportement intermédiaire. Des propriétés magnétiques proches pour **Hex_1_RbCoFe** et **Cub_1_RbCoFe** avaient également été observées au chapitre 3, et attribuées au confinement semblable des particules par la matrice de silice. Ceci explique également la similitude entre les relaxations thermiques des deux composés.

La relaxation thermique des nanoparticules dans les nanocomposites est différente de celle de **RbCoFe_dil**. Il existe donc un effet de la mise en forme sur cette relaxation. La réduction en taille joue vraisemblablement un rôle non négligeable dans cette différence. Cependant, les particules d'ABP dans **Lam_1_RbCoFe** sont a priori plus petites (distance interplanare de 1,5 nm) que celles de **Hex_1_RbCoFe** (diamètre des canaux 6 nm), or elles ont un comportement intermédiaire entre ce dernier et **RbCoFe_dil**. Ce n'est donc vraisemblablement pas la seule explication. Il est possible que la dynamique de relaxation soit corrélée aux interactions entre particules. Ceci expliquerait le comportement de **Lam_1_RbCoFe** par rapport aux autres nanocomposites et à **RbCoFe_dil**. Une solution pour mettre en évidence un tel effet consiste à diminuer la concentration en particules. Enfin, le changement d'organisation impacte également l'environnement direct des particules, et la nature des espèces au contact des particules (chimie, élasticité) peut avoir un effet notable sur la relaxation de l'état excité. Une solution afin d'observer cet effet est de modifier la composition chimique des murs de silice.

En utilisant la versatilité de notre matrice de silice, ces différents facteurs peuvent être dé-corrélés, en modifiant chaque paramètre indépendamment et en observant l'effet sur les propriétés magnétiques de l'état excité.

ii. Influence de la concentration en particules

Un nanocomposite avec un rapport molaire Co/Si = 0,1% a été synthétisé en utilisant un monolithe de silice de structuration hexagonale, afin d'obtenir un système analogue à **Hex_1_RbCoFe** mais contenant moins de particules (cf. chap. 2). Ce composé est appelé **Hex_0,1_RbCoFe**. La relaxation thermique de ce composé une fois photo-excité a été étudiée, et la **Figure 4-10** présente la courbe χT_{ap-av} comparée à celle de **Hex_1_RbCoFe** dans les mêmes conditions.

Sur cette figure, nous pouvons constater que la relaxation thermique dans le composé dilué est très similaire à celle dans le composé non-dilué. Lors de l'étude des propriétés magnétiques (Chapitre 3), la comparaison de nanocomposites formés des mêmes matrices de silice avait permis de mettre en évidence un effet significatif des interactions entre particules (§III.B). Ce n'est pas le cas ici, la relaxation de l'état photo-excité des nanoparticules n'est à priori pas influencée par la distance entre les particules.

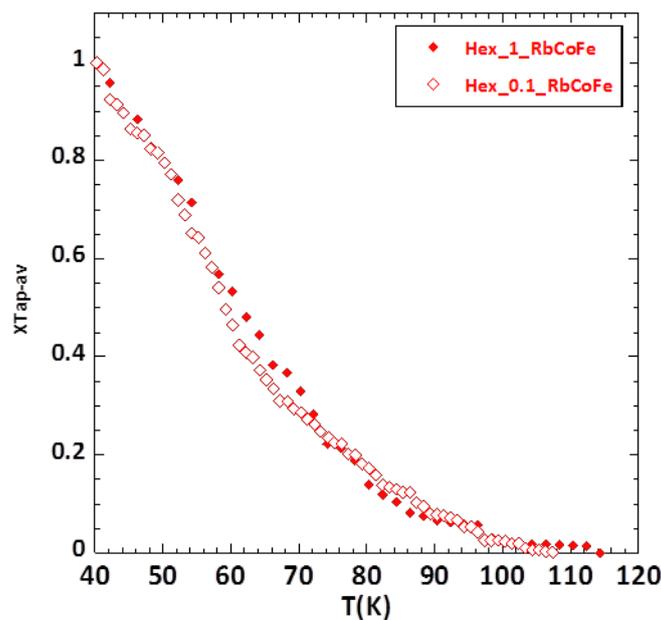


Figure 4-10 : Dépendance en température de χT_{ap-av} pour **Hex_1_RbCoFe** (losanges fermés) et **Hex_0,1_RbCoFe** (losanges ouverts) (5000 Oe, 2 K/min).

iii. Influence de la nature chimique des murs de silice

Un nanocomposite a été synthétisé à partir d'un monolithe de silice hybride $SiO_2/SiO_{1,5}C$ et appelé **TMMS20_Hex_1_RbCoFe** (cf. chap. 2). La **Figure 4-11** montre la courbe χT_{ap-av} du composé irradié à 8 K, comparée à celle de **Hex_1_RbCoFe** dans les mêmes conditions.

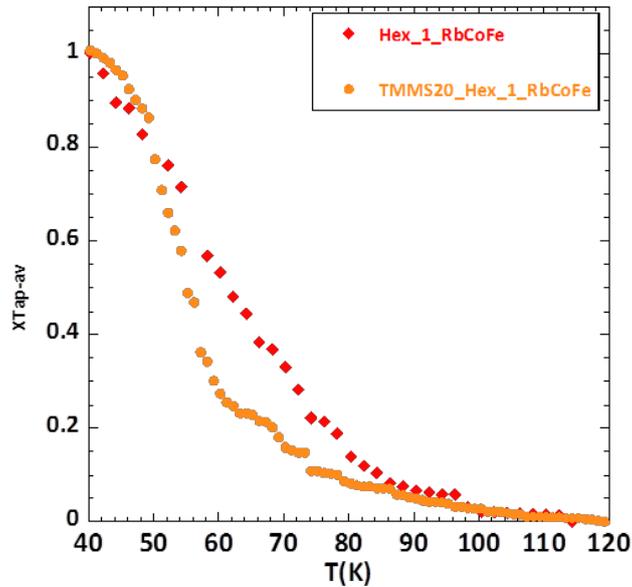


Figure 4-11 : Dépendance en température de χT_{ap-av} pour Hex_1_RbCoFe (losanges) et TMMS20_Hex_1_RbCoFe (cercles) (5000 Oe, 2 K/min).

La relaxation thermique du composé élaboré à partir de la silice hybride est légèrement mais significativement différente de celle de **Hex_1_RbCoFe**. La courbe est plus abrupte dans le cas de **TMMS20_1_Hex_RbCoFe** entre 50 et 60 K, pour une même température de relaxation thermique. La composition chimique de la matrice a donc une influence sur la stabilité de l'état métastable. Cet effet de matrice a déjà été montré sur des composés nanométriques à conversion de spin thermiquement activé¹², mais à notre connaissance jamais dans le cas de la relaxation thermique d'un état photo-excité.

Il est possible de définir pour chaque composé $T_{1/2}$ la température à laquelle $\chi T_{ap-av} = 0,5$. On peut alors classer les comportements des nanocomposites à partir de la valeur de $T_{1/2}$. On obtient alors l'évolution suivante :

$$\text{TMMS20}_1\text{Hex}_1\text{RbCoFe} < \text{Hex}_1\text{RbCoFe} = \text{Hex}_{0,1}\text{RbCoFe} = \text{Cub}_1\text{RbCoFe} < \text{Lam}_1\text{RbCoFe} \\ (< \text{RbCoFe}_{dil})$$

Il apparaît une corrélation entre l'environnement direct des particules, et $T_{1/2}$. En effet, dans **RbCoFe_{dil}**, les paires qui composent la particule (80 nm) sont comprises dans un réseau de coordination étendu, ce qui induit des effets coopératifs importants qui stabilisent l'état excité. Dans **Lam_1_RbCoFe**, l'étude magnétique a montré que les particules sont agrégées dans l'espace entre les feuillets de silice. Leur environnement direct est donc composé de plans de silice ainsi que d'autres particules d'ABP. Dans les composites hexagonaux (ainsi que cubique), les particules sont entourées par un cylindre de silice, et le contact avec d'autres particules d'ABP ne peut se produire qu'entre particules adjacentes dans un même pore. Le rapport de surface ABP/SiO₂ au contact des particules est ici différent de celui dans **Lam_1_RbCoFe**. Enfin lorsque la silice possède des groupements organiques comme c'est le cas dans **TMMS20_1_Hex_RbCoFe**, l'état excité relaxe à la température la plus basse. Nous pouvons supposer que la nature chimique de l'environnement direct de la particule affecte la relaxation, en passant du réseau cristallin de l'ABP à la silice puis à la matrice organique-inorganique. Ceci peut expliquer la température de relaxation encore plus faible observée par Pajerowski *et al.* pour des nanoparticules de Rb₂CoFe de taille similaire aux nôtres, mais enveloppées de polymère organique⁴.

D. Conclusion

L'influence de la mise en forme sur les propriétés magnétiques du nanocomposite a été analysée. Le comportement de **Hex_1_RbCoFe** dans l'état photo-excité ressemble fortement à celui du composé magnétique analogue **Hex_1_CoFe**. Les différences entre les propriétés magnétiques des deux états sont attribuables à la différence entre les deux ABP, l'influence de la mise en forme étant sensiblement la même dans les deux composés. Cette similitude confirme que la photo-conversion de **Hex_1_RbCoFe** est complète, et que les nanoparticules photo-excitées à l'intérieur de la matrice sont majoritairement composées de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.

La relaxation thermique de l'état métastable est également modifiée par la mise en forme, pour être plus graduelle, mais la caractérisation exacte de cet état dans les nanocomposites n'a pas été complètement effectuée. Cependant en utilisant la versatilité de notre synthèse, il a été possible de comprendre l'effet de la mise en forme, en reliant les espèces chimiques au contact de la nanoparticule au comportement de l'état photo-excité. La nature de l'environnement direct Des particules semble jouer un rôle dans la relaxation de l'état métastable.

III. Caractérisation de Hex_1_RbCoFe avant irradiation

Dans la première partie de ce chapitre (**Figure 4-1**), nous avons observé une valeur de l'aimantation de l'état fondamental de **Hex_1_RbCoFe** plus élevée que celle de **RbCoFe_dil**, qui peut être causée par la mise en forme. Nous avons donc étudié **Hex_1_RbCoFe** avant irradiation. Tout d'abord nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques de cet état fondamental, puis nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption des rayons X pour caractériser cet état électroniquement et structurellement.

A. Propriétés magnétiques de Hex_1_RbCoFe dans l'état fondamental

La **Figure 4-12** présente les courbes FC-ZFC de **Hex_1_RbCoFe**, ainsi que les courbes FC-ZFC de **RbCoFe_dil** pour comparaison.

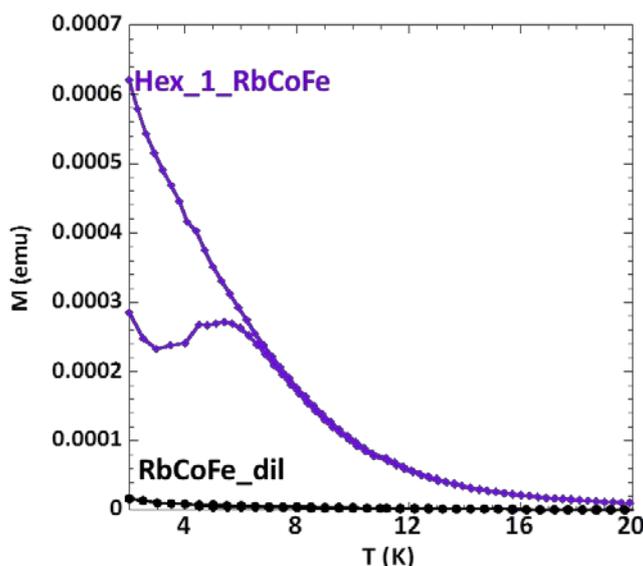


Figure 4-12 : courbes FC-ZFC de Hex_1_RbCoFe (violet) et RbCoFe_dil (noir) dans l'état fondamental (50 Oe).

Les courbes FC et ZFC du composé **RbCoFe_dil** sont superposées sur la figure, et l'aimantation à 2 K est très faible car le composé est majoritairement diamagnétique. La courbe FC et la courbe ZFC de

Hex_1_RbCoFe ne sont pas superposables : il existe une irréversibilité, et la courbe ZFC présente un maximum à 5,5 K. Le composé n'est pas purement paramagnétique. Des interactions entre les centres magnétiques sont présentes dans le composé. Afin de déterminer si ces interactions sont suffisamment fortes pour induire un ordre magnétique, une mesure de l'aimantation de **Hex_1_RbCoFe** a été effectuée en fonction du champ à 2 K, et la courbe résultante est présentée en **Figure 4-13**.

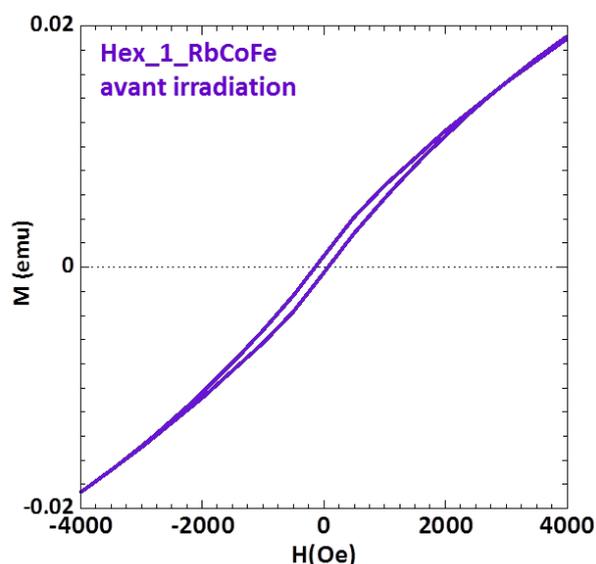


Figure 4-13 : Dépendance en champ de l'aimantation pour **Hex_1_RbCoFe** dans l'état fondamental ($T = 2$ K).

On peut voir l'ouverture d'un cycle d'hystérésis sur cette courbe, avec un champ coercitif $H_c = 110$ Oe. Les centres magnétiques dans l'état fondamental de **Hex_1_RbCoFe** sont donc couplés entre eux avec un ordre magnétique. Ceci est en accord avec la présence de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans lesquelles le transfert d'électrons $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ne s'est pas effectué lors de la formation du composé⁴. Ces paires sont suffisamment nombreuses et ne sont pas réparties aléatoirement dans le composé, mais sont localisées de manière à être en interaction forte.

Pour évaluer la quantité de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ présentes dans **Hex_1_RbCoFe**, la dépendance en température de l'aimantation du composé non-irradié a été enregistrée à haute température, afin de déterminer expérimentalement la constante de Curie C du matériau et la comparer aux valeurs de composés connus. Il est possible d'obtenir une valeur empirique de C à partir des constantes des ions métalliques composant le matériau, soit $3,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour le $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ et $0,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour le $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$.³

La **Figure 4-14** présente la courbe du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT de **Hex_1_RbCoFe** comparée à celles de **RbCoFe_dil** non irradié et de **CoFe**, corrigées de la contribution diamagnétique (voir annexe C). On considère ici que χT à 250 K est égal à C .

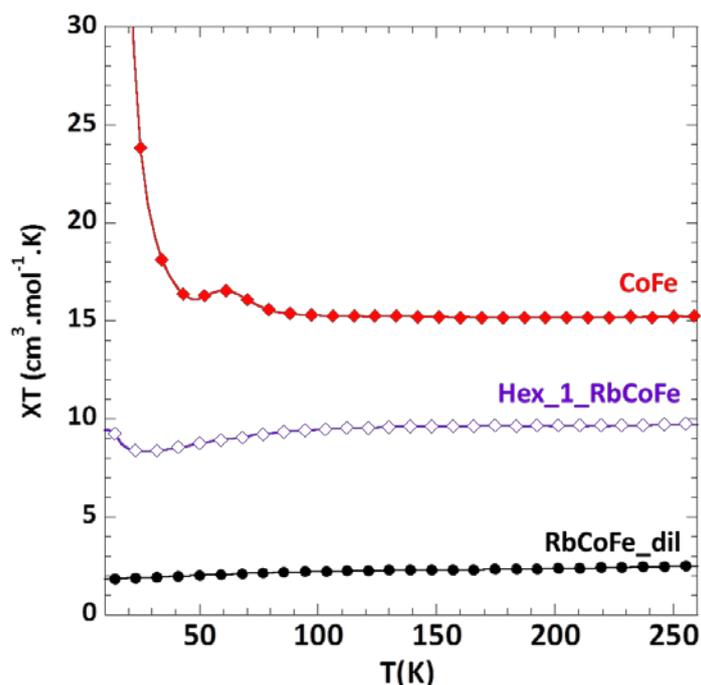


Figure 4-14 : Dépendance en température du produit χT pour $\text{RbCoFe}_{\text{dil}}$ (noir) $\text{Hex}_1\text{RbCoFe}$ (violet) et CoFe (rouge), sur la gamme de température paramagnétique des composés

La valeur de la constante observée pour **CoFe** ($\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,7}$) est de $15,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue ($4 \cdot 3,15 + 2,7 \cdot 0,95 = 15,2$). Le produit χT à haute température pour **RbCoFe_dil** est bas car le composé est principalement diamagnétique. La valeur $C = 2,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ obtenue correspond bien aux 0,7 ions Co^{II} par maille qui n'ont pas été impliqués dans un transfert de charge $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,7 \cdot 3,15 = 2,2$). La constante de Curie pour le composé **Hex_1_RbCoFe** est de $9,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Cette valeur est très supérieure à celle de **RbCoFe_dil**. Le nanocomposé est donc formé de plus de paires magnétiques que le composé pulvérulent. L'équation (3) permet d'évaluer le nombre de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ non transformées par maille pour la formule $\text{Rb}_2\text{Co}^{\text{II}}_{0,7}\text{Co}^{\text{III}}_{3,3-x}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{3,3-x}\text{Co}^{\text{II}}_x[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x$.

$$C = 0,7 * 3,15 (Co^{\text{II}}HS) + x * (3,15 + 0,95)(Co^{\text{II}}Fe^{\text{III}}) \quad (3)$$

Pour $C = 9,8$, on trouve $x = 1,8$. Ce résultat indique que 55% des paires CoFe sont au degré d'oxydation $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ou que 62% des ions cobalt de la particule sont au degré d'oxydation +II. Dans une particule de 6 nm de diamètre, 70% des paires CoFe font partie des mailles d'ABP situées en surface du composé. Il est donc vraisemblable que les paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ présentes dans ce composé soient situées à la surface des particules, où l'environnement de surface peut empêcher leur transformation en paire $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Pour obtenir des informations supplémentaires sur ces paires, nous avons eu recours à une technique de sonde locale des ions métalliques.

B. Etude par spectroscopie d'absorption X

Le composé **Hex_1_RbCoFe**, a été étudié par SAX. La Figure 4-15 présente les spectres XANES au seuil K du cobalt de **Hex_1_RbCoFe** et **Rb₂CoFe** à température ambiante.

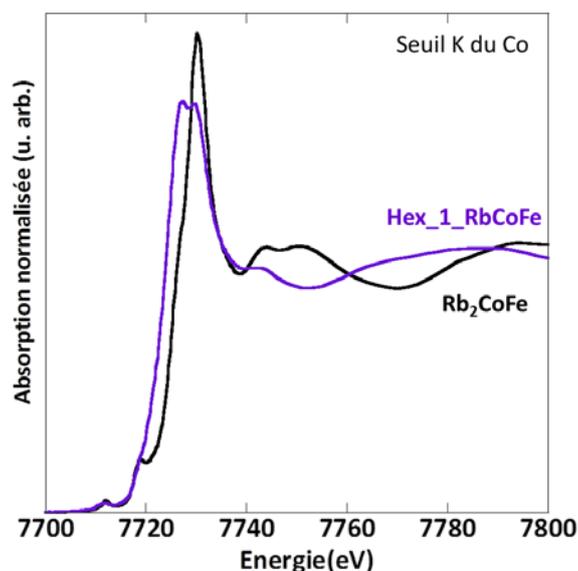


Figure 4-15 : Spectres XANES de Hex_1_RbCoFe (violet) et RbCoFe_dil (noir) au seuil K du cobalt.

Le profil de la raie blanche n'est pas le même pour les deux composés. Le maximum d'énergie à 7725 eV, attribué aux ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$,⁷ est beaucoup plus intense dans **Hex_1_RbCoFe**, comme observé plus haut (Figure 4-2). Ce composé possède une quantité d'ions Co^{II} plus importante que **Rb₂CoFe**. Les ions supplémentaires sont des ions Co^{II} qui sont impliqués dans des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.

Afin de mieux caractériser ces paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans **Hex_1_RbCoFe**, nous avons cherché à comparer leur spectre au seuil K du Co à celui de composés connus. Les spectres des composés **Hex_1_CoFe** et **CoFe** (chapitre 2), dont les particules d'ABP sont majoritairement formées d'enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$, ont donc également été enregistrés. La Figure 4-16 présente les spectres XANES au seuil K du cobalt de **Hex_1_CoFe** et **CoFe** à température ambiante.

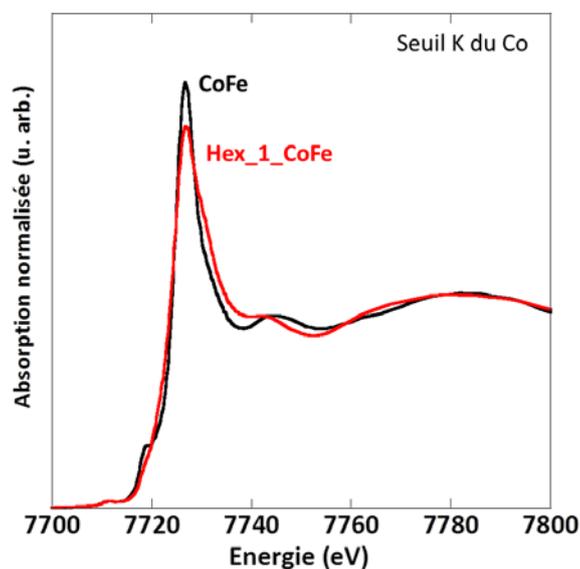


Figure 4-16 : Spectres XANES de Hex_1_CoFe (rouge) et CoFe (noir) au seuil K du cobalt

Les deux spectres sont proches et présentent les caractéristiques d'un spectre d'ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ en symétrie octaédrique⁷. La raie blanche présente une seule contribution dont la position en énergie (7725 eV) correspond à celle attendue pour des ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$. Un épaulement à la bande principale est visible à plus haute énergie, qui est plus intense sur le spectre de **Hex_1_CoFe**. De plus, le reste du spectre avant seuil et après seuil de **Hex_1_CoFe** est légèrement différent de celui de **CoFe**, ce qui

suggère des différences de structure locale autour des ions Co entre les deux composés. Au chapitre 2, l'étude par IRTF de **Hex_1_CoFe** (Fig. 2-9) montrait l'existence de deux types d'enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$, les uns proches de ceux présents dans **CoFe**, les autres que nous avons attribués à des espèces de surface. Le spectre de **Hex_1_CoFe** serait donc la combinaison de deux contributions d'ions Co^{II} , les uns identiques à ceux dans **CoFe**, et les autres avec une structure locale différente, liée à la surface des nanoparticules.

Les deux nanocomposites possèdent une structure différente des composés pulvérulents, et cette structure différente semble provenir d'espèces $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ situées en surface. A partir des spectres XANES, nous avons donc cherché à extraire la contribution d'un environnement de surface constitué de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ en soustrayant au spectre de **Hex_1_CoFe** un pourcentage du spectre de **CoFe**, et à celui de **Hex_1_RbCoFe** un pourcentage du spectre de **RbCoFe_dil**. La Figure 4-17 montre les résultats des meilleures combinaisons.

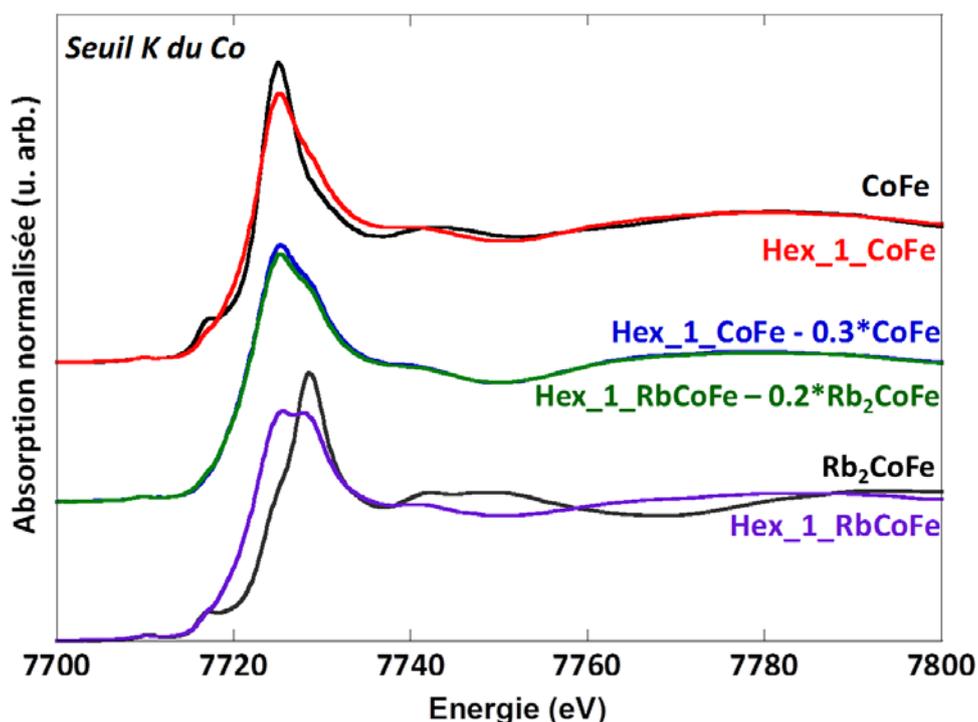


Figure 4-17 : Spectres XANES au seuil K du cobalt de **CoFe** (noir), **Hex_1_CoFe** (rouge), **Rb₂CoFe** (noir), **Hex_1_RbCoFe** (violet), et les combinaisons linéaires pour **Hex_1_CoFe-CoFe** (bleu) et **Hex_1_RbCoFe-Rb₂CoFe** (vert).

On observe qu'il est possible de soustraire un pourcentage du spectre de **RbCoFe_dil** au spectre de **Hex_1_RbCoFe** et d'obtenir un spectre pouvant correspondre à celui d'ions Co. De plus, en soustrayant un pourcentage voisin du spectre de **CoFe** à celui de **Hex_1_CoFe**, on obtient un spectre très proche de celui obtenu à partir de **Hex_1_RbCoFe**. Cela indique que les espèces spécifiques aux nanocomposites sont semblables dans les deux composés, et ont donc probablement la même origine. La surface de **Hex_1_RbCoFe** est donc probablement composée des mêmes paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ que celles présentes à la surface de **Hex_1_CoFe**. Il est fort probable que ces espèces de surface existent dans les composés en poudre obtenus par précipitation en solution mais du fait du faible rapport surface/volume ces espèces ne sont pas détectées par la plupart des techniques. Les nanoparticules d'ABP dans ces composés auraient donc une structure type cœur-coquille, schématisée Figure 4-18.

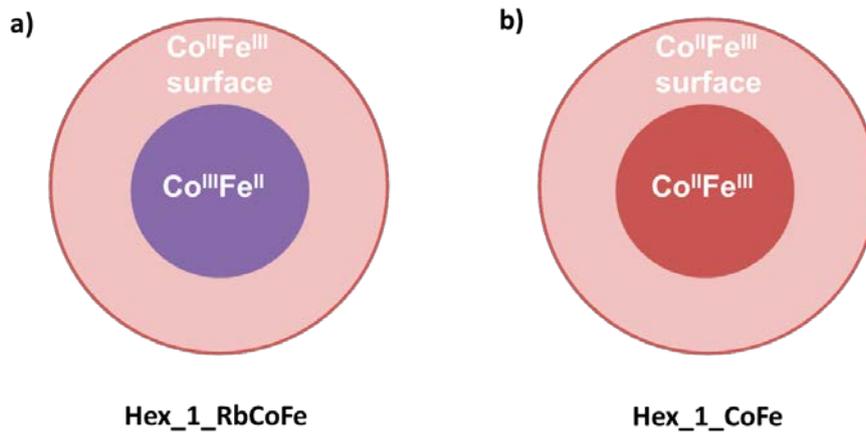


Figure 4-18 : Schéma de la structure des nanoparticules d'ABP dans a) Hex_1_RbCoFe et b) Hex_1_CoFe

Dans le cas de **Hex_1_RbCoFe**, cette coquille est (i) responsable des propriétés magnétiques avant irradiation, et (ii) contribue vraisemblablement à créer des inhomogénéités de surface qui affectent la relaxation thermique de l'état excité (§II.B). Cette structure particulière en surface, induite par la mise en forme, semble donc avoir une influence importante sur les propriétés photomagnétiques des nanoparticules d'ABP Rb₂CoFe.

C. Conclusion

L'étude de l'état avant irradiation du nanocomposite révèle que la mise en forme affecte les particules d'ABP d'une manière singulière : elle induit une structure de type cœur/coquille dans les particules, et l'influence de cette structure est détectable dans l'étude des propriétés magnétiques, ainsi que dans les caractérisations spectroscopiques. Cette structure peut être considérée comme une source majeure des différences entre les propriétés photomagnétiques de **Hex_1_RbCoFe** et de **RbCoFe_dil.**

IV. Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu déterminer l'influence de la mise en forme sur les propriétés physiques (magnétisme et photomagnétisme) de nanoparticules d'ABP Rb₂CoFe. L'effet photomagnétique persiste dans les nanocomposites et a la même origine que dans le composé obtenu par précipitation en solution, mais des différences notables entre les propriétés magnétiques des composés existent, aussi bien dans l'état avant irradiation qu'après irradiation.

Le comportement magnétique du nanocomposite **Hex_1_RbCoFe** dans l'état photo-excité à basse température est proche de celui du nanocomposite modèle similaire, ce qui permet d'affirmer que le nanocomposite a été complètement photo-converti. A plus haute température, le nanocomposite ne relaxe pas vers l'état fondamental de la même manière que le composé sous forme de poudre. Nous n'avons pas pu complètement caractériser cette relaxation, mais il apparaît que la réduction en taille impacte fortement la stabilité de l'état métastable : la nanoparticule relaxe en grande partie selon un phénomène qui est attribué dans le cas de Rb₂CoFe à des inhomogénéités dans l'échantillon. Nous avons également observé un effet de l'environnement proche des nanoparticules, qui modifie leur relaxation, et nous avons tenté de rationaliser cet effet. Il pourrait alors être possible de moduler finement la relaxation des composés.

Avant irradiation, une structure cœur-coquille propre aux particules d'ABP CoFe, dont l'influence sur des nanoparticules est importante, a été mise en évidence. L'effet de cette structure

est complexe, et plusieurs aspects du comportement magnétique et photomagnétique du nanocomposite peuvent lui être attribués.

Des expériences supplémentaires sont nécessaires, mais la propriété photomagnétique de nos nanocomposite a été étudiée ici en détail, et les effets de la mise en forme ont été bien analysés grâce à la versatilité du système, ainsi qu'à notre connaissance de ce dernier. Nous pouvons conclure que la mise en forme utilisant des matrices de silice mésoporeuses est un outil pertinent pour l'étude de ces nanoparticules photomagnétiques. La fiabilité et la richesse de ce système permet également d'envisager l'utilisation de ces matrices pour l'étude d'autres propriétés à l'échelle nanométrique.

-
- ¹ a) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405 ; b) C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J.-J. Gallet and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6653 ; c) I.F. Varret, A. Goujon and A. Bleuzen, *Hyperfine Interact.*, **2001**, 134, 69.
- ² O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704.
- ³ V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12536.
- ⁴ D. M. Pajerowski, F. A. Frye, D. R. Talham and M. W. Meisel, *New J. Phys.*, **2007**, 9, 222.
- ⁵ S. Juszczuk, C. Johansson, M. Hanson, A. Ratuszna and G. Malecki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1994**, 6, 5697
- ⁶ a) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405; b) R. Martínez-García, M. Knobel, J. Balmaseda, H. Yee-Madeira and E. Reguera, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, 68, 290
- ⁷ A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648.
- ⁸ V. Escax, A. Bleuzen, J. P. Itié, P. Munsch, F. Varret and M. Verdaguer, *The J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4763
- ⁹ a) R. Le Bris, J.-D. Cafun, C. Mathoniere, A. Bleuzen and J.-F. Letard, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1255 ; b) S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 8251.
- ¹⁰ C. Chong, M. Itoi, K. Boukheddaden, E. Codjovi, A. Rotaru, F. Varret, F. A. Frye, D. R. Talham, I. Maurin, D. Chernyshov and M. Castro, *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, 144102.
- ¹¹ A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen and M. Verdaguer, *Eur. Phys. J. B*, **2000**, 14, 115
- ¹² a) M. Mikolasek, G. Félix, G. Molnár, F. Terki, W. Nicolazzi and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B*, **2014**, 90 ; b) R. Tanasa, J. Laisney, A. Stancu, M.-L. Boillot and C. Enachescu, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 104.

Chapitre 5 : Utilisation de la matrice de silice pour induire de nouvelles propriétés

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les matrices de silice mésoporeuses pour étudier l'effet de la mise en forme à l'échelle nanométrique sur les propriétés de nanoparticules formées dans la porosité. Dans un premier temps nous avons validé cette méthode à l'aide d'une propriété pour laquelle les effets de la mise en forme sont bien décrits dans la littérature : le magnétisme. Dans un second temps, ces mêmes matrices ont permis l'étude du photomagnétisme de nanoparticules, propriété pour laquelle l'influence de la réduction en taille est peu documentée. Nous allons dans cette partie montrer comment aller au-delà de l'utilisation de ces matrices comme outil d'étude pour les propriétés des objets formés à l'intérieur des pores, et obtenir des nanocomposites avec de nouvelles propriétés sur mesure grâce au contrôle de la mise en forme offert par le système.

La précipitation des particules à l'intérieur des pores de la silice se fait à partir des ions métalliques déjà présents. En ajustant le rapport molaire M/Si lors de la synthèse, il est possible d'introduire un nombre élevé de cations métalliques, et d'augmenter ainsi la quantité d'ABP précipité, ce qui influe sur la quantité et/ou la taille des particules formées dans la porosité. En utilisant une silice mésoporeuse d'organisation hexagonale, qui possède des canaux cylindriques limitant la croissance des particules excepté dans la direction du pore, il devrait être possible d'obtenir des particules d'ABP possédant une anisotropie de forme ou des particules d'ABP en interaction anisotrope le long du pore. Si les particules possèdent une propriété collective, comme le magnétisme, la propriété devient également anisotrope.

Dans les parties précédentes, les nanocomposites ont été broyés pour être étudiés sous forme de poudre. Or un des atouts de la chimie sol-gel utilisée pour l'obtention des matrices est la possibilité de mettre en forme la matrice elle-même. Ici, les nanocomposites sont obtenus dans un premier temps sous la forme de monolithes dont la forme est moulée par le récipient de synthèse. Au sein de ces blocs, l'orientation des pores est définie par l'organisation de l'agent structurant. Par exemple, un monolithe de silice présentant une organisation hexagonale des pores possède des canaux cylindriques qui sont parallèles entre eux avec une périodicité bien définie sur de longues distances. Si des particules magnétiques possédant une anisotropie de forme (ou des particules en interaction anisotrope) sont formées à l'intérieur de ces pores, l'organisation des canaux va propager cette anisotropie sur tout le matériau. Ainsi, en orientant le monolithe, on oriente également toutes les particules, et le monolithe possède donc une anisotropie magnétique à l'échelle macroscopique. Cependant, l'ordre à longue distance des canaux n'est pas le même sur tout le monolithe : ce dernier est formé de plusieurs domaines, et au sein de chaque domaine tous les canaux sont orientés suivant une direction particulière. Si le nombre de domaines est grand et si ils sont orientés aléatoirement entre eux, les propriétés magnétiques des particules anisotropes à l'intérieur sont alors moyennées à l'échelle du matériau, et celui-ci ne présente pas de propriété d'anisotropie magnétique macroscopique.

Afin d'imposer une direction préférentielle des domaines, il est possible de donner une anisotropie de forme au matériau. En effet, les pores s'organisent de manière à minimiser l'énergie du système. Une augmentation du rapport surface/volume, par exemple une diminution de l'épaisseur du matériau tend à aligner les pores parallèlement à la surface, comme c'est en général le cas dans les films mince de silice mésoporeuse.¹ En ajustant l'épaisseur du monolithe, il devrait être possible d'obtenir un monolithe possédant une orientation privilégiée des pores. De plus, dans le cas des monolithes étudiés ici, il a été montré que l'épaisseur du monolithe influe sur son organisation : un monolithe plus fin possède une meilleure organisation,² c'est-à-dire que les domaines sont plus étendus et mieux organisés entre eux. Il devient alors envisageable d'extraire un fragment

manipulable (macroscopique) mais comportant un très petit nombre de domaines, et qui pourrait ainsi posséder l'anisotropie de propriété désirée.

Dans cette partie, nous allons présenter l'étude des particules d'ABP RbNiFe (ferromagnétique) synthétisées dans un monolithe possédant un rapport Ni/Si élevé. Nous allons ici dans un premier temps montrer comment une anisotropie magnétique peut être induite à l'échelle d'un fragment de monolithe en contrôlant l'organisation de ce dernier. Puis les propriétés magnétiques de ce nanocomposite seront présentées.

I. Obtention d'un fragment de monolithe possédant une organisation à longue distance

Afin de maximiser l'anisotropie magnétique du matériau final, il faut obtenir des particules anisotropes avec la même orientation dans tout le monolithe. L'organisation des pores du monolithe est contrôlée par l'agent structurant, qui forme une phase lyotrope dans le gel, et donc les paramètres réactionnels qui peuvent faire varier cette phase. Nous allons ici montrer comment utiliser le monolithe pour organiser des particules anisotropes entre elles et ainsi obtenir un monolithe possédant une anisotropie magnétique.

A. choix de la forme anisotrope du monolithe

Le rapport d'aspect du monolithe influe sur l'organisation des pores : les micelles de surfactant (future pores) s'organisent afin de minimiser l'énergie du système. En choisissant un monolithe avec une dimension beaucoup plus faible que les autres, on privilégie l'organisation des canaux dans un plan.

La synthèse du monolithe a été effectuée dans un pilulier circulaire de diamètre 12 mm, et les quantités de réactifs ont été ajustées pour que le sol dans le pilulier ne dépasse pas 2 mm en hauteur. Après calcination, le monolithe obtenu a alors un diamètre de 12 mm, pour environ 1 mm d'épaisseur. La **Figure 5-1** présente des photographies du monolithe **Hex_1_Ni**.

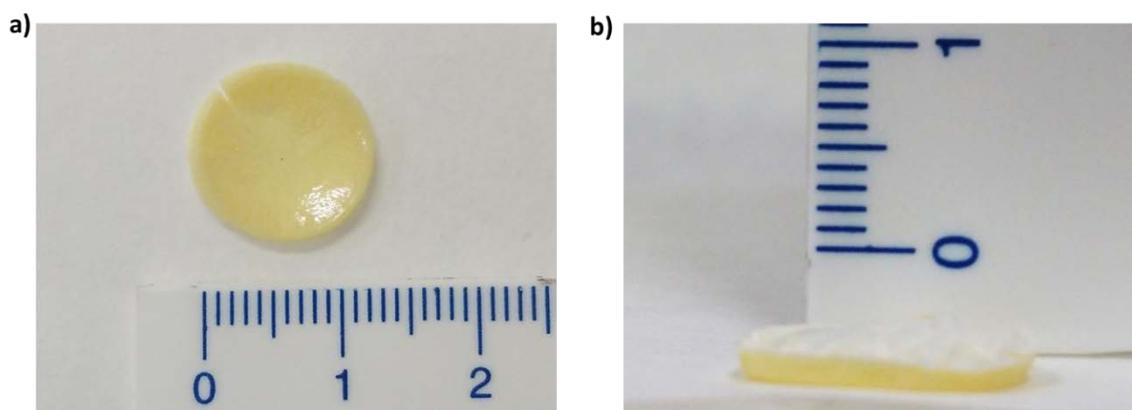


Figure 5-1 : Photographies du monolithe Hex_1_Ni a) vu de face et b) vu de côté.

La partie du monolithe qui était au contact de l'air pendant le vieillissement dans le pilulier a pris une couleur blanche (**Fig. 5-1b**), car l'évaporation du solvant est très rapide à la surface, ce qui produit la formation de micro-craquelures. La couleur blanche est due à l'absence de cations Ni^{2+} dans cette couche. Elle reste blanche même après la synthèse des particules, ce qui prouve qu'aucune particule n'est formée à l'intérieur.

L'organisation des monolithes **Hex_1_Ni** a été observée par MET, à faible grossissement. Un cliché représentatif est présenté sur la **Figure 5-2**.

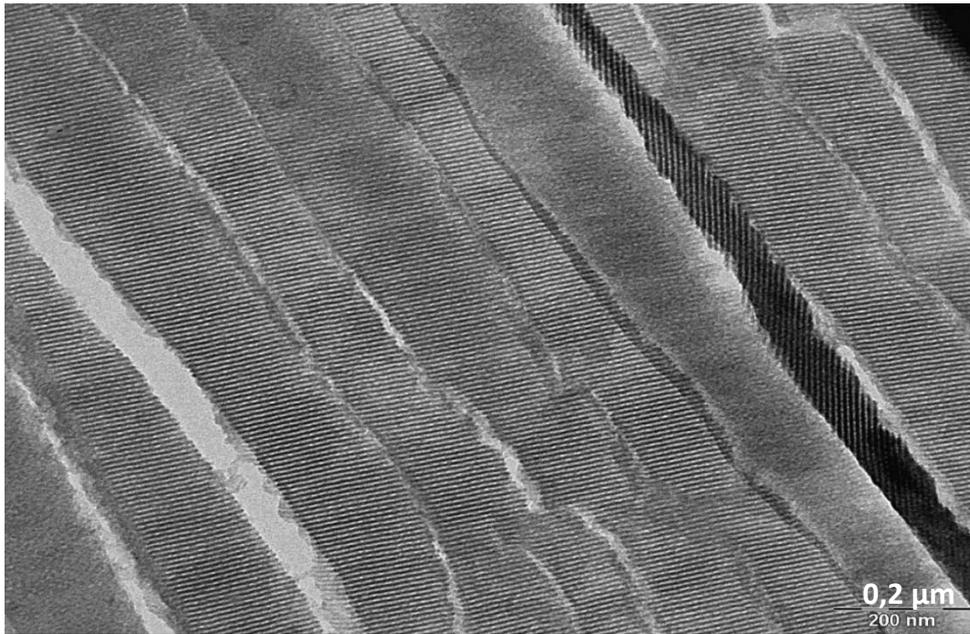


Figure 5-2 : cliché MET d'une microtomie du monolithe **Hex_1_Ni** (coupe transversale)

Sur ce cliché, les canaux parallèles de la silice hexagonale sont visibles. L'apparence en « tranches » est due à la microtomie de l'échantillon. On peut voir sur chaque tranche (de haut en bas) que l'organisation des canaux est la même sur toute l'image. Il n'a cependant jamais été possible, sur aucune image, de visualiser les domaines entiers à l'aide du MET. Nous pouvons alors évaluer la taille des domaines comme étant au minimum de plusieurs dizaines de micromètres. Afin d'estimer la taille des domaines ainsi que leur orientation nous avons eu recours à la diffraction des rayons X.

B. Détermination de la taille et de l'orientation des domaines par DRX

Hex_1_Ni a été brisé en morceaux d'1 mm de côté environ, pour obtenir des fragments de taille finale autour de 1x1x1 mm³. L'organisation de la porosité dans les fragments ainsi obtenus a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Marianne Imperor du LPS, Université Paris-Sud. Le temps d'exposition pour chaque cliché est de 10 minutes, et la taille du faisceau est de 800 μm x 800 μm (courant 40kV ; 30 mA). Il est possible de reconnaître la surface des monolithes (la partie du monolithe qui était au contact de l'air pendant le vieillissement dans le pilulier), ce qui permet son orientation par rapport au faisceau incident. La **Figure 5-3** présente un schéma du montage expérimental.

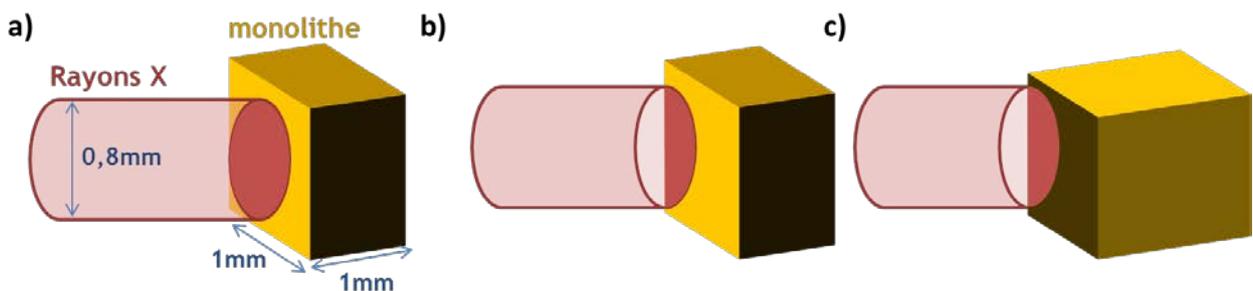


Figure 5-3 : positions du montage expérimental correspondant aux différents clichés a) faisceau entièrement sur le monolithe, perpendiculaire à la surface b) faisceau à moitié sur le monolithe, perpendiculaire à la surface c) faisceau à moitié sur le monolithe, parallèle à la surface.

Le premier cliché (**figure 5-4**) a été enregistré avec le faisceau de rayons X incident perpendiculaire à la surface du monolithe, lorsque tout le faisceau frappe l'échantillon.

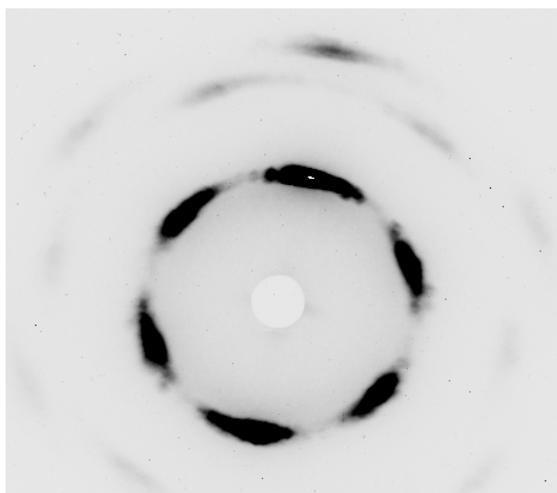


Figure 5-4 : Cliché de diffraction d'un fragment de Hex_1_Ni avec le faisceau de rayons X perpendiculaire à la surface.

Sur ce cliché, les tâches sombres situées sur des cercles concentriques sont des tâches de diffraction. Les plus proches du centre sont au nombre de 6 et correspondent à la diffraction des rayons X par le réseau hexagonal des pores. L'aspect étendu et non ponctuel des tâches est dû à l'existence de plusieurs directions de l'organisation hexagonale (monodomains) dans la fraction du monolithe sous le faisceau ($800 \times 800 \mu\text{m}^2$). Toutefois si l'organisation des domaines était vraiment aléatoire, on observerait des cercles (tâches complètement étirées). Ce n'est pas le cas ici, ce qui signifie que l'orientation de chaque domaine est proche d'une direction générale commune à tous les domaines du fragment.

Le monolithe a alors été translaté à l'horizontale afin de diminuer la portion de monolithe frappée par le faisceau. Lorsque la moitié du faisceau touche le monolithe ($400 \times 400 \mu\text{m}^2$), le cliché de la **Figure 5-5** est obtenu.

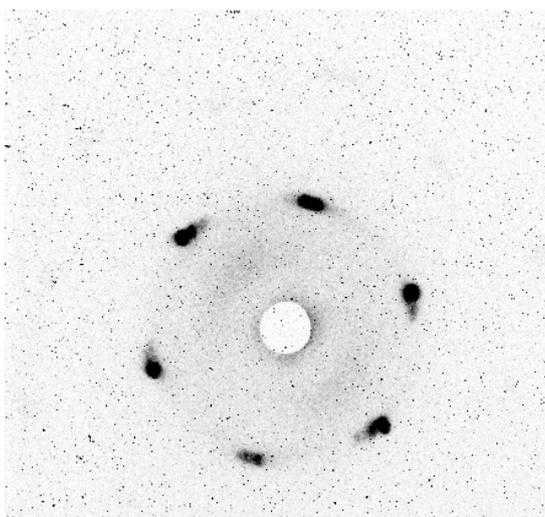


Figure 5-5 : Cliché de diffraction d'un fragment de Hex_1_Ni, avec le faisceau de rayons X perpendiculaire à la surface en bord d'échantillon.

Sur ce cliché, on peut voir 6 points. Ces points sont organisés comme les tâches du cliché précédent et correspondent à une organisation hexagonale. La partie du monolithe observée est constituée d'un seul domaine. On peut ainsi conclure que ce domaine a une taille proche de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$. Cette

taille est bien supérieure à celle estimée par MET, et explique pourquoi il est très rare d'observer des frontières entre domaines par microscopie électronique. Le fragment étudié ici est donc constitué de quelques domaines, dont les orientations sont proches.

Un troisième cliché a été effectué en tournant le monolithe de 90° , de sorte que le faisceau de rayons X soit parallèle à la surface. Ce cliché est présenté **Figure 5-6**.

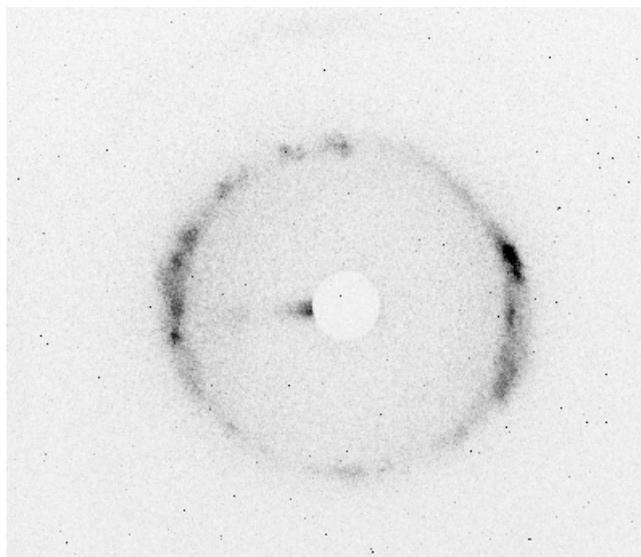


Figure 5-6 : Cliché de diffraction d'un fragment de Hex_1_Ni, avec le faisceau de rayons X parallèle à la surface.

Sur ce cliché, on n'observe pas de points mais un cercle continu. La figure de diffraction caractéristique de l'organisation hexagonale n'est pas visible ici. Le fait que l'organisation soit visible pour une orientation du monolithe mais pas dans l'autre confirme que les domaines n'ont pas une organisation aléatoire dans le monolithe : les canaux des domaines sont parallèles aux faces du monolithe.

La **Figure 5-7** présente un schéma du monolithe et des monodomains.

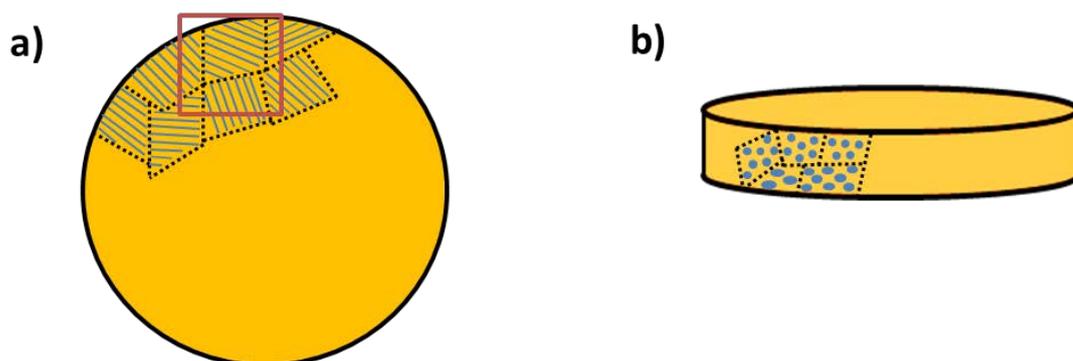


Figure 5-7 : schéma de l'organisation des domaines dans le monolithe a) vu de face b) vu de côté. En rouge a été représenté le fragment observé par DRX.

A partir de ces résultats, nous savons qu'en choisissant un fragment de **Hex_5_RbNiFe** (voir chapitre 2 §II.D.v) inférieur à $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, les pores et donc les particules allongées (ou les chapelets de particules) à l'intérieur seront toutes orientées dans le même sens. De plus, en marquant la surface, il est ainsi possible d'orienter le fragment de monolithe de plusieurs manières dans le champ magnétique. Les particules sont perpendiculaires au champ lorsque le monolithe est sur une face. Lorsque le monolithe est sur la tranche, les domaines ont une orientation aléatoire, en rotation autour d'un axe perpendiculaire au champ. Dans ce cas, en déterminant précisément

l'orientation des domaines, il est possible d'orienter le fragment pour aligner les particules à l'intérieur de façon parallèle au champ. La **Figure 5-8** illustre les deux orientations extrêmes du monolithe, et donc des particules, dans un champ magnétique.

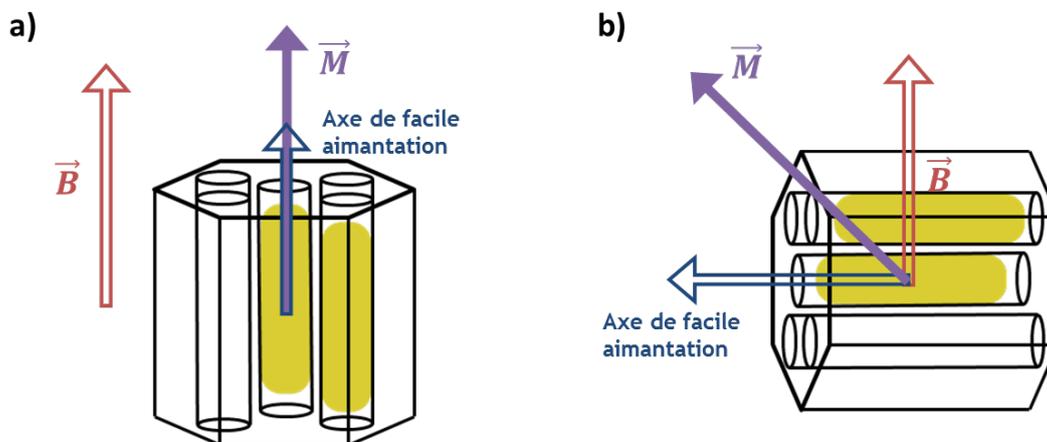


Figure 5-8 : Influence attendue de l'axe de facile aimantation sur l'aimantation \vec{M} de la particule dans le champ magnétique \vec{B} pour un monolithe a) parallèle au champ et b) perpendiculaire au champ.

II. Propriétés magnétiques du nanocomposite RbNiFe/SiO₂

Un fragment de **Hex_5_RbNiFe** (taille 300x300 μm^2) a été étudié par magnétométrie pour deux orientations des particules : perpendiculairement au champ magnétique, et dans le sens du champ magnétique. Dans le second cas, plusieurs mesures ont été effectuées en faisant pivoter le monolithe autour d'un axe normal à la surface afin de déterminer l'orientation pour laquelle les particules sont bien parallèles au champ. L'orientation peut être repérée par rapport à la surface du monolithe, comme observé précédemment (§I.B). La même expérience a été réalisée sur un fragment similaire d'un monolithe **Hex_1_RbNiFe**, afin de vérifier que l'anisotropie est bien due à la forme allongée des particules induite par la concentration plus élevée en cations Ni²⁺ dans le monolithe de départ. La **figure 5-9** présente les courbes FC-ZFC des deux composés.

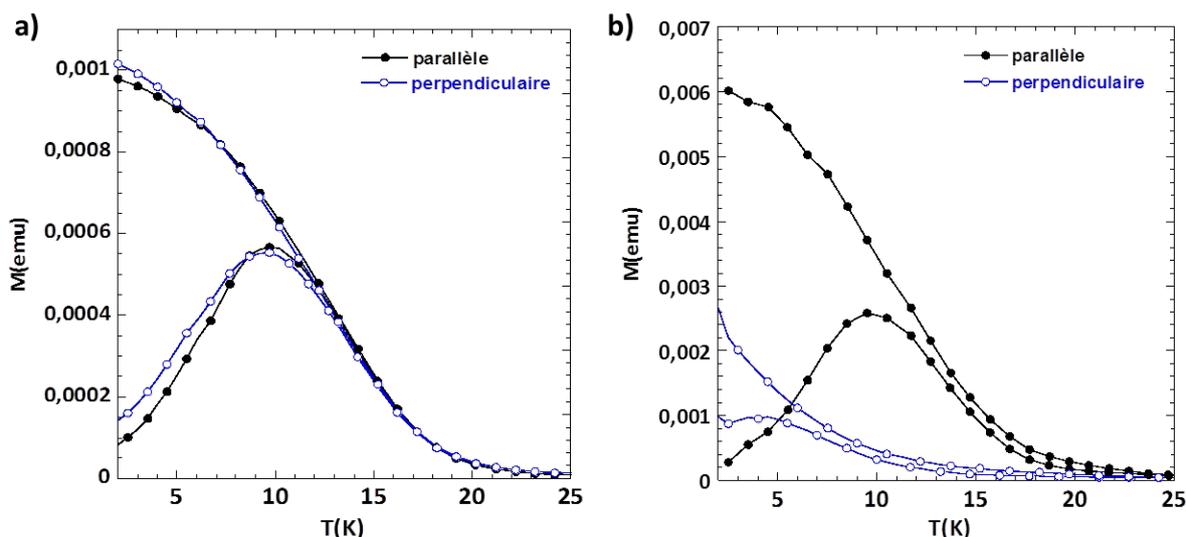


Figure 5-9 : Courbes FC-ZFC des monolithes a) **Hex_1_RbNiFe** et b) **Hex_5_RbNiFe** avec les particules parallèles au champ magnétique (ronds) et perpendiculaires au champ magnétique (cercles) ($H=50$ Oe).

Les courbes FC-ZFC de **Hex_1_RbNiFe** sont très proches pour les deux directions du monolithe. La manière dont les moments des particules s'alignent avec le champ est donc sensiblement la même

pour les deux orientations du monolithe. Comme les clichés MET (chap.2, **Fig. 2-11**) le montrent, les particules ont quasiment sphériques et isotropes. Ces observations valident l'hypothèse de la forme sphérique utilisée dans l'étude des propriétés magnétiques au chapitre 3.

En revanche les courbes FC-ZFC de **Hex_5_RbNiFe**, qui contient des particules allongées (ou des chapelets de particules en interaction forte le long du pore) (**Fig. 5-9**), sont différentes suivant l'orientation du monolithe. L'aimantation à 2 K du monolithe orienté perpendiculairement au champ est plus faible (0,028 emu) que celle du monolithe orienté de façon parallèle (0,06 emu). Cette observation est cohérente avec le fait que le moment des particules est plus facile à aligner dans le sens de la longueur de la particule : l'anisotropie de forme des particules crée un axe de facile aimantation qui se retrouve parallèle au champ (voir **Fig. 5-8**). Lorsque le fragment de monolithe (monodomaine) est placé avec la surface perpendiculaire au champ (**Fig. 5-8**), toutes les particules à l'intérieur ont également leur axe de facile aimantation perpendiculaire au champ, et il y a compétition entre cet axe et l'axe selon lequel le champ magnétique est appliqué pour aligner les moments des particules. L'aimantation à 2 K est alors moins importante car les moments des particules ne sont pas complètement alignés avec le champ. Pour cette même raison, la température du maximum de la courbe ZFC est située à plus basse température lorsque le composé est orienté perpendiculairement au champ ($T_{\max} = 4 \pm 0,1$ K contre $10 \pm 0,1$ K pour le composé parallèle au champ) : les moments n'étant pas alignés dans le sens du champ, l'énergie thermique kT nécessaire à les désorganiser est moindre.

L'aimantation en fonction du champ a également été mesurée à 2 K pour **Hex_5_RbNiFe**, et la courbe est présentée en **figure 5-10**.

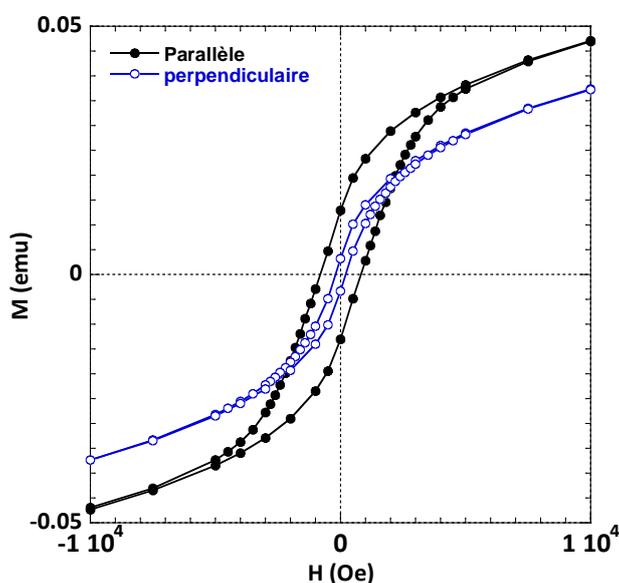


Figure 5-10 : Aimantation en fonction du champ à 2 K pour le fragment de **Hex_5_RbNiFe** orienté pour que les particules soient parallèles au champ (ronds) et perpendiculaires au champ (cercles).

Les deux courbes présentent l'ouverture d'un cycle d'hystérésis. Le champ coercitif est $H_c = 830$ Oe pour les particules parallèles au champ magnétique. Dans le cas du monolithe perpendiculaire au champ magnétique, ce champ coercitif est plus petit, $H_c = 200$ Oe. L'aimantation des particules dans le monolithe nécessite donc un plus grand champ pour être renversée lorsqu'elles sont parallèles au champ magnétique que lorsqu'elles sont perpendiculaires au champ. De plus, pour ce dernier composé la valeur de l'aimantation à 10000 Oe des particules perpendiculaires est plus faible. Ces résultats sont cohérents avec ceux des courbes d'aimantation (**Fig. 5-9**) : les moments magnétiques

des particules ont du mal à s'orienter dans le champ car l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au champ.

Aucune propriété d'anisotropie magnétique de forme n'est détectable pour le monolithe **Hex_1_RbNiFe**. Dans **Hex_5_RbNiFe**, elle a été conférée par la forme des particules (ou l'anisotropie des interactions entre particules), qui a elle-même été déterminée par le confinement par la silice. Grâce à l'organisation du monolithe, cette anisotropie est détectable sur des blocs de matériaux dont la taille est pourtant bien supérieure à celle des particules.

III. Conclusion

La relation entre mise en forme et propriétés, déjà explicitée dans le reste du manuscrit, a ici été exploitée en contrôlant la forme de particules d'ABP RbNiFe pour obtenir des particules anisotropes. En utilisant la matrice de silice, il est également possible d'organiser ces particules anisotropes entre elles, de manière à élaborer un matériau composite ABP/SiO₂ possédant une anisotropie magnétique. Les propriétés magnétiques du fragment de monolithe ainsi obtenu ont été étudiées, et il apparaît que l'aimantation de ce fragment dépend de son orientation dans le champ magnétique. Une nouvelle propriété a ainsi été conférée au nanocomposite en contrôlant la mise en forme.

La matrice de silice joue ici deux rôles dans l'obtention d'un matériau possédant une anisotropie magnétique : d'une part le confinement des particules par les pores cylindriques détermine non seulement la taille mais également la forme des nanoparticules (particules allongées). D'autre part, l'organisation à longue distance des pores de la silice (canaux parallèles) grâce au contrôle apporté par la chimie sol-gel en présence d'agents structurants permet d'observer cette anisotropie à l'échelle de grains macroscopiques. En utilisant la versatilité de la chimie de la matrice et dans la matrice, nous pouvons alors envisager l'obtention de divers matériaux possédant toute une variété de propriétés anisotropes (magnétisme, conduction, etc.).

¹ G. Fornasieri, M. Aouadi, E. Delahaye, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière, P.-A. Albouy, F. Brisset and A. Bleuzen, *Materials*, **2012**, 5, 385.

² Aouadi M, Thèse de l'université Paris-Sud, **2012**

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était de permettre l'utilisation de propriétés fonctionnelles, notamment le photomagnétisme d'un Analogue du Bleu de Prusse Rb_2CoFe , à l'échelle du nanomètre, en synthétisant des nanoparticules de ces composés à l'aide d'une mise en forme bien contrôlée. Dans ce but, il est nécessaire de comprendre comment la mise en forme modifie les propriétés de nanoparticules fonctionnelles. Pour cela, l'étude passe par un composé modèle proche, l'ABP $CoFe$, afin de valider notre approche de mise en forme sur un composé pour lequel l'effet de cette dernière est connu. L'innovation était d'utiliser notre matrice de silice non seulement comme un confinement, mais également comme un outil pour la compréhension de ces nouveaux matériaux en se servant de la versatilité de la chimie sol-gel pour faire varier séparément les paramètres du confinement et observer l'effet de chacun indépendamment.

La première partie de cette thèse a décrit la synthèse de nanoparticules dans des monolithes de silice mésoporeuse et les possibilités qu'elle apporte en terme de chimie dans les pores mais également de la matrice. A l'aide de monolithe dont les pores sont chargés en ions métalliques, la synthèse de composés de coordination et en particulier d'ABPs est effectuée, et des particules d'un diamètre bien calibré et égal à celui des pores, soit 5 nm, sont obtenues. Il est ainsi possible d'utiliser la richesse de la chimie de coordination à l'intérieur des pores pour accéder à différents composés fonctionnels tels que les ABP, les clathrates d'Hoffman ou bien les Metal Organic Frameworks sous forme de nanoparticules. De plus, le fait de séparer cette synthèse en deux parties, le monolithe, puis l'ABP à l'intérieur, est la clé pour l'étude de leurs propriétés. Grâce à la versatilité de la chimie sol-gel en présence d'agents structurants employée pour l'obtention de la matrice, le monolithe peut être modifié, en organisation de la porosité, en composition chimique des murs ou encore en charge de cobalt, sélectivement et sans affecter la réaction de synthèse des particules. Il en résulte des mises en forme différentes des ABP, qui sont adaptées à une étude exhaustive décorrélant les effets de l'environnement imposés par la mise en forme.

Une deuxième partie présente l'étude détaillée des propriétés magnétiques des nanocomposites, car cette propriété est sensible à l'environnement particulier imposé à nos particules par la synthèse (taille, forme, interactions entre particules ou avec la silice). Les résultats ont été éprouvés par plusieurs modèles pertinents dans le cadre de nanoparticules magnétiques, et un comportement complexe proche du superparamagnétisme est mis en évidence. En étendant l'étude aux nanocomposites analogues synthétisés au préalable, nous avons étudié l'influence de chaque paramètre de la mise en forme sur la déviation du comportement superparamagnétique observée. Nous avons ainsi pu éliminer l'hypothèse d'interaction avec la silice et celle de modification de forme pour conserver celle de l'interaction faible entre particules ; la déviation est donc réduit lorsque les particules sont diluées dans la silice. Il est possible alors de prédire qu'à des degrés de dilution supérieurs des particules, un comportement superparamagnétique classique est attendu. A l'aide de l'ABP $NiCr$ (qui possède un moment magnétique plus important que $CoFe$), un composé correspondant à cette hypothèse est étudié, et son comportement correspond à ce qui a été prédit. Ceci valide ainsi l'approche et prouve la pertinence de nos matrices de silice dans l'étude des propriétés physiques de nanoparticules.

Dans une troisième partie, des nanoparticules de l'ABP photomagnétique Rb_2CoFe dans la matrice de silice sont étudiées. A l'aide de mesures magnétiques et de l'absorption des rayons X nous avons montré que le nanocomposite possède un effet photomagnétique, qui est comparable à celui du composé obtenu par précipitation en solution. Les propriétés magnétiques du nanocomposite dans l'état métastable peuvent être caractérisées en utilisant les mêmes outils que dans le deuxième chapitre. Un comportement superparamagnétique, modifié par des interactions entre particules, est détecté. Ce comportement est proche de ce qui a été observé pour les nanocomposites magnétiques possédant la même mise en forme, ce qui montre bien l'influence de cette dernière dans les propriétés magnétiques. A plus haute température, des différences notables existent entre la relaxation thermique du nanocomposite et celle du composé en poudre. Celle du nanocomposite n'a pas pu être totalement caractérisée, mais il a été possible d'analyser l'influence de la mise en forme sur cette relaxation. Comme dans la partie précédente, disposer de plusieurs mises en forme pour pouvoir comparer le comportement de l'ABP photomagnétique dans chacune d'elle nous a fourni un outil robuste pour explorer ce terrain. Ainsi une influence de l'environnement direct des nanoparticules sur la relaxation de l'état métastable a été mise en évidence. De plus, en étudiant le nanocomposite avant irradiation, nous avons pu détecter ce qui semble être une structure de type cœur-coquille, provoquée par la réduction en taille, pour ces nanoparticules. Au vu de cette étude, nous pensons que notre mise en forme est un outil polyvalent pour avancer dans la compréhension de ces matériaux bistables mis en forme, et des nanoparticules fonctionnelles en général.

La dernière partie met en évidence un autre intérêt de ces matrices. Grâce au contrôle qu'elles offrent, et une fois la relation entre mise en forme et propriétés explicitée, il est possible de dépasser le cadre de l'étude, et d'induire de nouvelles propriétés de façon contrôlée en modulant la mise en forme. Comme preuve de concept, la porosité organisée d'un monolithe est utilisée pour synthétiser des particules anisotropes. La combinaison de l'anisotropie des particules, induite par la forme des canaux, et de l'ordre à longue distance du monolithe, permet d'obtenir un objet possédant une anisotropie à l'échelle macroscopique. Des particules de NiFe magnétiques sont ainsi synthétisées, et les propriétés magnétiques du monolithe sont étudiées ; selon l'orientation du monolithe, la réponse magnétique est différente, ce qui montre que l'anisotropie des particules s'est bien transmise à l'ensemble du matériau. Une propriété d'anisotropie magnétique a ainsi été induite entièrement à l'aide de la mise en forme.

Cette thèse a donc rempli la majeure partie de son objectif, en démontrant la pertinence du contrôle poussé de la mise en forme proposé par notre voie de synthèse, tant pour l'étude de propriétés de nanoparticules que pour l'obtention de propriétés sur mesure. Dans le cadre des nanoparticules photo commutables, malgré le peu de résultats dans la littérature et le caractère délicat des mesures sur ces composés, le comportement des particules de Rb_2CoFe dans les pores de la silice mésoporeuse a pu être caractérisé dans son ensemble, et des pistes de réflexion sont envisagées concernant le photomagnétisme propre aux nanoparticules, ce qui pose la charpente d'un travail plus ambitieux et plus complet qui reste à terminer.

Plusieurs perspectives se dégagent de ce travail :

- Premièrement, la validité de la mise en forme par la silice pour obtenir des particules fonctionnelles de composés de coordination, et les étudier. Une grande partie de ce

travail peut en effet être transposée à d'autres composés possédant des propriétés intéressantes.

- Deuxièmement, il est possible de dépasser le cadre de l'étude et d'utiliser l'influence de la mise en forme non pas comme un effet à minimiser ou contrôler, mais comme un outil maîtrisé pour moduler les propriétés des composés. En effet la versatilité de la chimie sol-gel n'a pas été couverte ici de façon exhaustive, et d'autres possibilités de mise en forme existent.

ANNEXES

Annexe A : Synthèse des ABP par précipitation en solution

I. Elaboration des ABP sans cation alcalin

Pour élaborer les différents ABP CoFe, NiFe et NiCr, Nous avons utilisé comme précurseur les sels commerciaux suivant (Sigma-Aldrich):

| | $K_3[B(CN)_6]$ | $A(NO_3)_2$ |
|----------|-----------------|--------------|
| ABP CoFe | $K_3[Fe(CN)_6]$ | $Co(NO_3)_2$ |
| ABP NiFe | $K_3[Fe(CN)_6]$ | $Ni(NO_3)_2$ |
| ABP NiCr | $K_3[Cr(CN)_6]$ | $Ni(NO_3)_2$ |

Tableau A-1 : liste des précurseurs utilisés pour élaborer les différents ABP CoFe, NiFe et NiCr

Les ABP sans cation alcalin ont été synthétisés en utilisant le mode opératoire suivant : 400 mL d'une solution d'hexacyanometallate de potassium $K_3[B(CN)_6]$ à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sont additionnés goutte à goutte à 100 mL d'une solution aqueuse contenant le nitrate de métal $A(NO_3)_2$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant quelques gouttes d'acide nitrique concentré (pH=3).

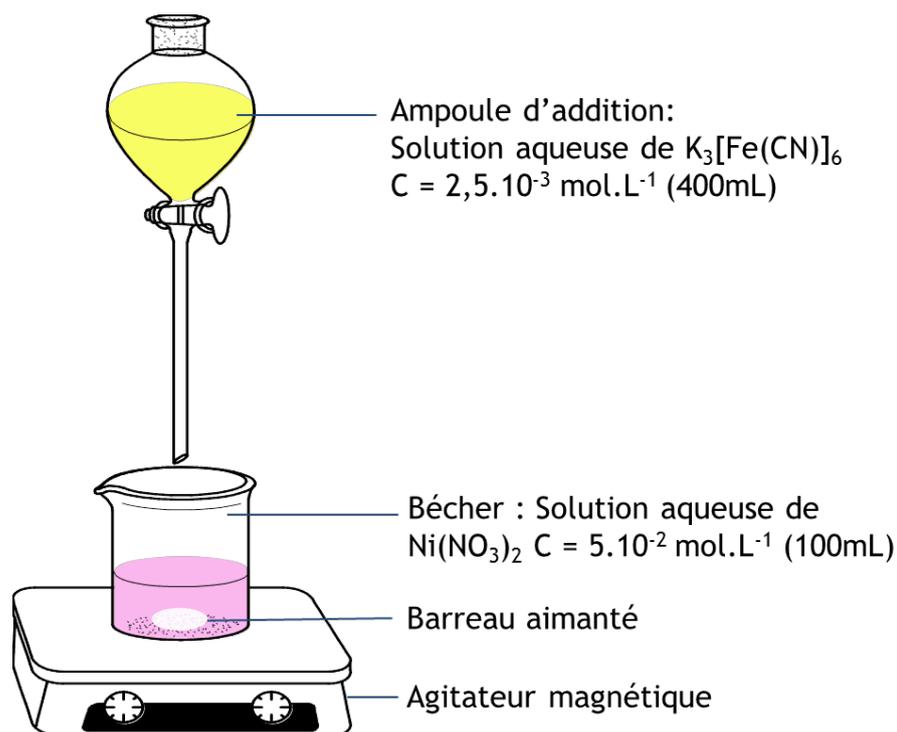


Figure A-1 : Dispositif expérimental pour la synthèse des ABPs sans cation alcalin.

Le goutte à goutte est réglé de façon à ce que l'addition dure environ deux heures. Le précipité ainsi obtenu est récupéré par centrifugation (10 mn à $10\,000 \text{ tr. min}^{-1}$) puis est lavé à l'eau distillée. Cette opération est répétée quatre fois. La poudre ainsi obtenue est séchée à l'air.

Les particules ainsi obtenues ont une taille d'environ 100 nm, comme montré en Figure A-3.

II. Elaboration de l'ABP $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

L'ABP à base d'ions cobalt et de fer contenant des cations rubidium a été synthétisé en utilisant le mode opératoire suivant : 400 mL d'une solution, contenant du nitrate de cobalt(II) à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et du nitrate de rubidium à $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sont additionnées goutte à goutte à 50 mL d'une solution aqueuse de ferricyanure de potassium à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH des solutions est au préalable ajusté à 3 à l'aide d'une solution d'acide nitrique concentrée.

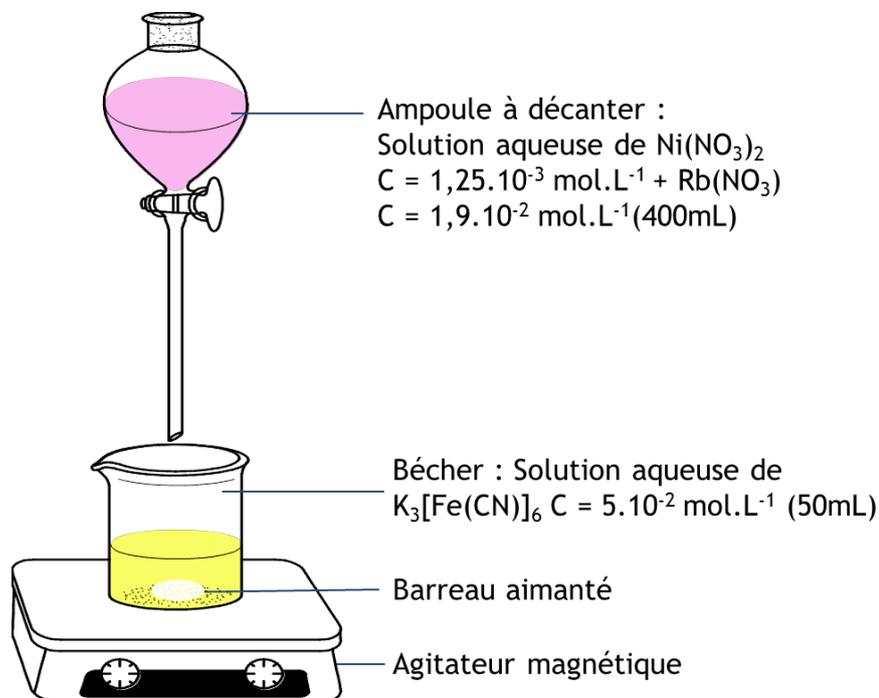


Figure A-2 : Dispositif expérimental pour la synthèse de l'ABP $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Le goutte à goutte est réglé de façon à ce que l'addition dure environ deux heures. Le précipité ainsi obtenu est récupéré par centrifugation (10 mn à $10\,000 \text{ tr. min}^{-1}$) puis est lavé à l'eau distillée. Cette opération est répétée quatre fois. La poudre ainsi obtenue est séchée à l'air.

Les particules ainsi obtenues ont une taille d'environ 80 nm, comme montré sur la Figure A-3.

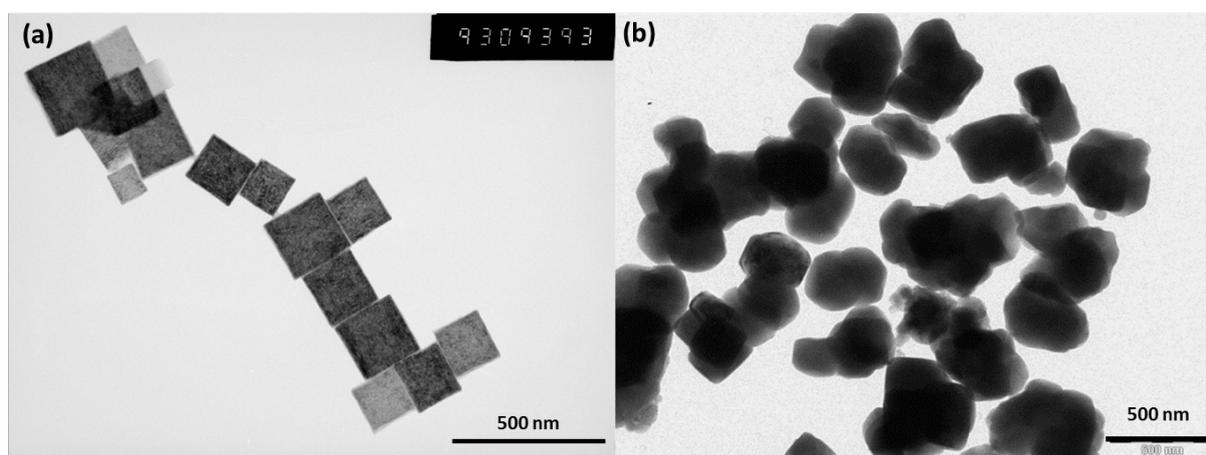


Figure 3 : clichés MET de particules de a) Rb_2CoFe et b) CoFe . Les particules de CoFe résistent en général mal au faisceau d'électron et ont tendance à fondre, formant des agrégats comme ceux observés ici.

Annexe B : Résumé des techniques expérimentales de caractérisation des échantillons

Dans cette partie figure une description des techniques et du matériel utilisés pour la caractérisation des échantillons synthétisés au cours de ce travail, ainsi que des méthodes de traitement des données.

I. Microscopie électronique à transmission

Les nanocomposites ont été analysés après ultra-microtomie (épaisseur 70 nm). Pour cela les échantillons ont préalablement été broyés, puis placés dans une résine. La résine ainsi obtenue est ensuite coupée avec une lame en diamant.

Les images de microscopie électronique à transmission ont été réalisées grâce à un microscope JEOL JEM 100CXII à une tension de 100 kV.

Les images de microscopie à haute résolution ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2010 équipé avec un filament LaB6 et opérant à 200 kV. Les images ont été collectées grâce à une caméra CCD (Gatan Orius Sc 1000) avec une résolution de 4008x2672 pixels.

II. Adsorption et désorption du diazote

Cette technique permet de déterminer les caractéristiques de la porosité des matériaux (micro, méso- et macroporeux), telles que la surface spécifique ou le diamètre des pores.

Les isothermes d'adsorption et de désorption du diazote ont été mesurés à la température du diazote liquide en utilisant un appareil Belsorp-Mini (BelJapan Inc.) dans un mode d'utilisation standard. Avant analyse, les monolithes obtenus après calcination à 500°C ont été broyés puis dégazés pendant 15 heures à 120°C sous vide ($P < 2 \times 10^{-3}$ torr).

Les courbes isothermes ont été analysées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), et la surface spécifique de la mésoporosité a été déterminée pour P/P_0 compris entre 0,05 et 0,30. Le volume poreux a été déterminé à $P/P_0 = 0,98$. Le diamètre poreux a été calculé suivant le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH) sur la branche de désorption.

i. Principe

Les différents rapports de pression P/P_0 entre P la pression mesurée dans le volume contenant l'échantillon et P_0 la pression de référence sont nommés pression relative d'équilibre. En traçant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 , nous obtenons l'isotherme d'adsorption-désorption du diazote de ces matériaux. La forme de ces isothermes renseigne sur la nature de la porosité (micro-, méso- et macroporeux). Les isothermes d'adsorption-désorption sont classées en six types (définition par l'IUPAC) qui sont présentés sur la Figure B-1.

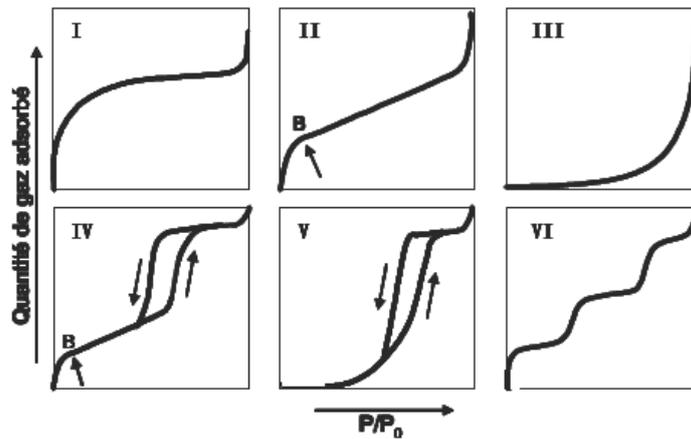


Figure B-1 : Classification IUPAC des isothermes de physisorption

Selon cette classification les matériaux mésoporeux présentent une isotherme de types IV. Il est fréquent d'observer pour ces matériaux des boucles d'hystérèse, dont la forme donne une indication sur l'allure physique des pores. Il existe quatre types de boucles d'hystérésis, présentées sur la Figure B-2

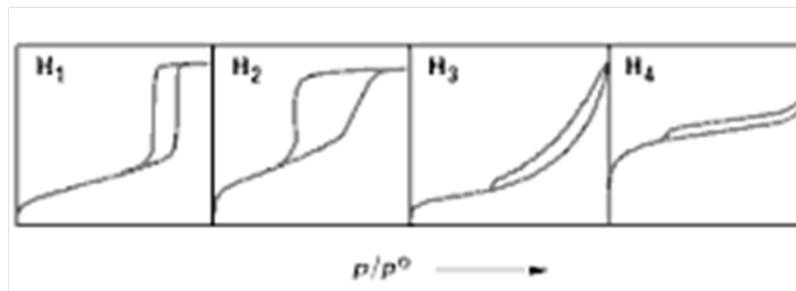


Figure B-2 : Différentes formes hystéréses des isothermes de physisorption.

La boucle H_1 : présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Elle est observée dans le cas d'absorbant ayant une distribution en taille des pores très étroite. La boucle d'hystérésis H_2 est observée dans le cas d'absorbant ayant des pores en intercommunication. Les boucles hystérésis notées H_3 et H_4 ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1. La boucle d'hystérésis H_3 , observée dans le cas où l'absorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide. Elle n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

ii. Méthode B E T (Brunauer, Emmett, Teller)

La théorie BET a été mise au point par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Cette théorie suppose que les molécules, dans les couches adsorbées supérieures, sont en équilibre dynamique avec la vapeur.

La surface spécifique correspond à la surface développée (interne et externe) rapportée à l'unité de masse produite ($m^2 \cdot g^{-1}$). Cette valeur peut varier fortement selon la taille, la forme et la porosité des particules. Ainsi la détermination de la surface spécifique de la poudre analysée est fondée sur l'exploitation de l'isotherme d'absorption- désorption d'un gaz inerte sur l'échantillon. Il s'agit de calculer la quantité de gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire puis de calculer l'aire de cette couche. Elle donne accès à la surface spécifique. L'équation de l'isotherme est donnée par l'équation BET :

$$\frac{P}{V.(P_0-P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1).P}{(C.V_m).P_0}$$

P : pression partielle du gaz inerte à l'équilibre

P₀ : Pression de vapeur saturante à la température de travail (-196°C)

V : volume de gaz adsorbé à la pression P (cm³ STP/g)

V_m : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface totale de l'absorbant (cm³ STP/g)

C : constante liée aux chaleurs molaires d'adsorption et désorption de la première couche à la surface du matériau et de liquéfaction du fluide, dépendant de l'échantillon.

Pour des pressions relatives P/P₀ allant typiquement de 0,05 à 0,35, l'isotherme est généralement une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent d'accéder aux valeurs V_m et C.

On peut calculer la valeur de la surface spécifique S_{BET}, selon l'équation suivante.

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_m} = 4,35 \cdot V_m$$

S_{BET} : Surface spécifique BET exprimée en m².g⁻¹.

σ : Surface de projection d'une molécule d'azote (16,2 Å²)

N : nombre d'avogadro (6,023.10²³ mol⁻¹)

V_m: Volume de gaz dans les conditions normales de températures et de pression (22,414 L.mol⁻¹).

iii. Méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda)

Pour déterminer la distribution de taille de pores, il est préférable d'utiliser l'isotherme de désorption.

Quand les pressions d'équilibre de l'adsorbat approchent la saturation, les pores deviennent complètement remplis par l'adsorbat. Connaissant la densité de l'adsorbat, le volume occupé par l'adsorbat peut être calculé et par conséquent, le volume poreux total de l'échantillon déterminé. Lors de la désorption, L'équation de Kelvin, qui détermine la pression de vapeur saturante en fonction de la courbure de l'interface liquide/vapeur, permet alors de déterminer d'après le volume de gaz la taille des pores précédemment remplis.

III. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet de déterminer l'organisation de la matière.

i. Diffraction des rayons X

Les analogues du bleu de Prusse cristallisent pour la plupart dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées. Afin de déterminer la structure des composés, la diffraction des rayons X sur poudre a été employée. Pour cette technique, les nanocomposites ont été au préalable broyés.

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre X'Pert Philips pour des angles 2θ compris entre 10 et 60 degrés avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps d'acquisition de 10 min. La source qui émet le faisceau incident correspond à un rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les distances inter-réticulaires d_{hkl} sont obtenues en utilisant la formule de Bragg :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n. \lambda$$

n = ordre de réflexion

λ = longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents

d_{hkl} = distance inter réticulaire séparant 2 plans cristallographiques de même famille (h,k,l)

θ = angle entre la direction des rayons X incidents et le plan cristallographique considéré.

Si le groupe d'espace (la structure) du composé est connu, il est possible d'indexer les raies de diffraction et ensuite de calculer le paramètre de maille.

ii. Diffraction des rayons aux petits angles

La diffraction des rayons X aux petits angles a été réalisée en la collaboration avec D. Durand (IBBMC, Université d'Orsay). Une photographie du montage expérimental est représentée sur la Figure B-3. Sur cette figure, les différents éléments nommés y sont annotés.

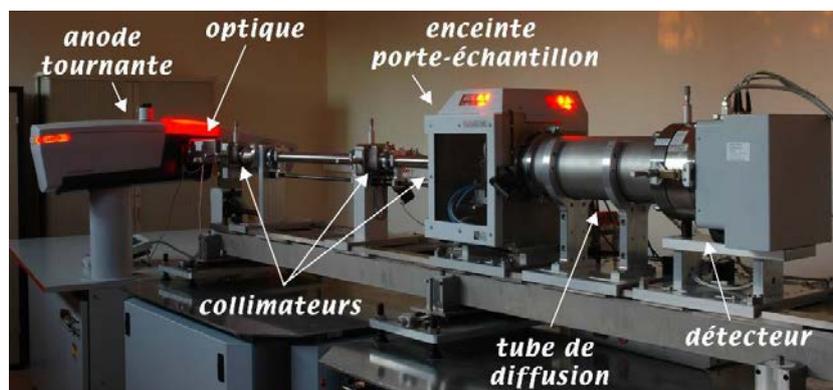


Figure B-3 : Photographie du montage de diffractions aux petits angles

Les mesures de diffraction aux petits angles ont été réalisées sur un générateur de laboratoire nommé Nanostar de chez Bruker-AXS. Le faisceau de rayons X (anode en cuivre fournissant une longueur d'onde ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$)) est généré par une anode tournante Microstar. Le faisceau de rayons X produit par cette anode tournante est carré ($100 \times 100 \text{ \mu m}^2$) et passe par un système d'optique de type miroir multicouche à double réflexion Monte1200. 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 en verre scellés de 1,5 mm de diamètre et sont placés sur un porte échantillon dans l'enceinte de l'appareil qui est mise sous vide (vide primaire). Le signal est enregistré au moyen d'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 $0,012$ et $0,5 \text{ \AA}^{-1}$. L'indexation des pics est réalisée en effectuant les rapports des positions de chaque pic par la position du premier pic. Le vecteur de diffusion q_{hkl} est lié à la distance inter réticulaire par l'équation :

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Et donc en utilisant la loi de Bragg:

$$q_{hkl} = \frac{4\pi \cdot \sin(\theta)}{\lambda}$$

Pour chaque type de structuration, une relation relie le paramètre de maille et le vecteur de diffusion q .

Hexagonal $p6mm$:

$$a = \frac{4\pi \sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{q_{hk} \sqrt{3}}$$

| Indexation des pics Hexagonal $p6mm$ | | | | |
|--------------------------------------|---|------------------|--------------------------|------------------|
| h | k | $k^2 + h^2 + hk$ | $(k^2 + h^2 + hk)^{1/2}$ | q_{hk}/q_{100} |
| 1 | 0 | 1 | 1,00 | 1,00 |
| 1 | 1 | 3 | 1,73 | 1,73 |
| 2 | 0 | 4 | 2,00 | 2,00 |
| 2 | 1 | 7 | 2,65 | 2,65 |
| 3 | 0 | 9 | 3,00 | 3,00 |
| 3 | 1 | 13 | 3,61 | 3,61 |

cubique $Fm\bar{3}m$:

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

| Indexation des pics cubiques $Fm\bar{3}m$ | | | | | |
|---|---|---|---------------|-----------------------|-------------------|
| h | k | l | $h^2+k^2+l^2$ | $(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$ | q_{hkl}/q_{111} |
| 1 | 1 | 1 | 3 | 1,73 | 1,00 |
| 2 | 0 | 0 | 4 | 2 | 1,15 |
| 2 | 2 | 0 | 8 | 2,83 | 1,63 |
| 3 | 1 | 1 | 11 | 3,32 | 1,91 |
| 2 | 2 | 2 | 12 | 3,46 | 2,00 |
| 3 | 3 | 3 | 27 | 5,20 | 3,00 |

lamellaire:

$$a = \frac{2\pi n}{q_{hkl}}$$

| Indexation des pics Lamellaire | | | |
|--------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|
| n | $h^2+k^2+l^2$ | $(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$ | q_{hkl}/q_{100} |
| 1 | 1 | 1 | 1,00 |
| 2 | 4 | 2 | 2,00 |
| 3 | 9 | 3 | 3,00 |
| 4 | 16 | 4 | 4,00 |
| 5 | 25 | 5 | 5,00 |

IV. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique est une spectroscopie vibrationnelle qui renseigne sur la nature des liaisons chimiques dans un environnement donné.

Pour étudier les composés, nous avons utilisé un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 en transmission (voir figure B-4).

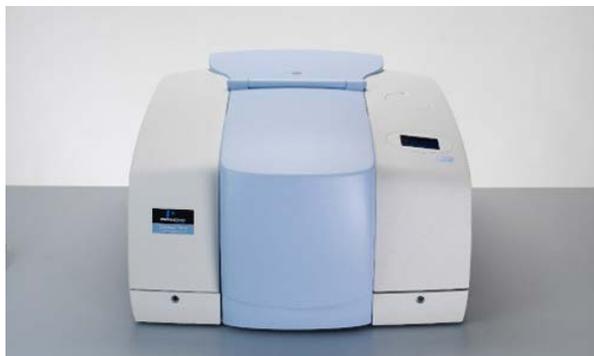


Figure B-4 : Photographie du spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 en transmission.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à température ambiante entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Dans le cas de l'infrarouge à transmission les composés ont été broyés puis mélangé à du nujol afin d'obtenir une pâte. Cette pâte est ensuite placée entre deux fenêtres de KBr.

V. Spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX)

La spectroscopie d'absorption des rayons X a été utilisée pour étudier la structure électronique et la structure locale des ions métalliques. Les mesures ont été effectuées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA (Spectroscopy Applied to Material Based on Absorption) avec la collaboration d'Emiliano Fonda (<http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/SAMBA/DescriptionLigne>).

Les seuils d'absorption pour le seuil K des métaux de transition correspondent à une transition $1s \rightarrow 4p$. Le seuil K du cobalt est situé à 7709 eV .

Les échantillons pulvérulents ont été placés entre deux morceaux de kapton afin de former un film épais, sans appliquer de pression. Les ABP obtenus par précipitation en solution sont dispersés de façon homogène par broyage dans de la cellulose. La masse de poudre utilisée est telle que le saut au seuil d'adsorption soit proche de 1. La masse de composé nécessaire peut être calculée grâce au programme Ascorbix, connaissant la formule chimique du composé et la surface du film. Les nanocomposites ont été utilisés tels quels, car les particules sont déjà diluées dans la silice. Les spectres ont été enregistrés entre 7000 et 8700 eV , avec un pas variable. Le traitement des spectres ainsi que les combinaisons linéaires ont été effectués par Amélie Bordage (ICMMO, ECI).

Annexe C : Utilisation d'un magnétomètre à SQUID

Les mesures magnétiques en champ continu ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de modèle Quantum Design MPMS 5 pouvant être équipé d'une fibre optique de silice. Cet appareil permet de mesurer l'aimantation du composé magnétique sur une gamme de température allant de 1,8 à 400 K et une gamme de champ magnétique de ± 50000 Oe (Oersted). La sensibilité de l'appareil est de 10^{-8} emu à 5000 Oe.

Les mesures magnétiques en champ alternatif ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID de modèle XL-7. Cet appareil permet d'atteindre des champs plus élevés, et est équipé d'un système RSO permettant d'augmenter la sensibilité des mesures.

I. Mesures magnétiques

Les composés ont été broyés puis la poudre a été placée dans une gélule, qui est ensuite fixée à l'aide d'une paille sur la canne de mesure. Les masses de composé pesées varient entre 20 et 50 mg. Pour enregistrer l'aimantation d'un fragment de monolithe non-broyé, le fragment a été placé dans une gélule et figé dans la position d'étude en utilisant de la cire d'abeille, fondue à l'aide d'un sèche-cheveux.

Les aimantations des composés en fonction de la température ont été mesurées à 5000 Oe en faisant varier la température de 5 à 300 K puis de 300 à 5 K, à 3K/min.

Les courbes d'aimantation Zero Field Cooled (ZFC) ont été enregistrées à 50 Oe entre 2 et 30 K. Le composé est refroidi à 2K avant la mise en place du champ magnétique. Les courbes d'aimantation Field Cooled (FC) ont été enregistrées à 50 Oe entre 30 et 2 K.

Les courbes d'aimantation en champ alternatif ont été mesurées avec un champ continu de 0 Oe et un champ alternatif de 3 Oe, entre 2 et 20 K pour l'ABP CoFe, et entre 5 et 40 K pour les ABP NiCr et Rb₂CoFe.

II. Mesures photomagnétiques

Les mesures de magnétisme après irradiation ont été réalisées au laboratoire à l'aide des magnétomètres à SQUID équipés d'une fibre optique et d'une diode monochromatique ($\lambda=635$ nm, $P=50$ mW.cm⁻²), reliée à une fibre optique traversant la canne porte échantillon. Ce dispositif permet d'irradier l'échantillon à l'intérieur du SQUID (*in-situ*).

La poudre du composé est mélangée à du nujol de manière à obtenir une pâte que nous déposons sur un carton circulaire de diamètre 5,5 millimètres. Ce carton est fixé à l'intérieur d'une paille, qui est placée au bout de la canne fibrée puis est introduite dans le SQUID. L'autre extrémité de la canne est reliée à la diode laser. Pour tous les composés, l'irradiation a été effectuée à 8 K pendant 30 mn. La Figure C-1 montre un schéma du montage.

Les courbes d'aimantation avant et après irradiation ont été obtenues à 5000 Oe de 10 à 150 K puis de 150 à 10 K avec un balayage de 2 K/min. La courbe de relaxation du composé a été obtenue à 1000 Oe à 20 K.

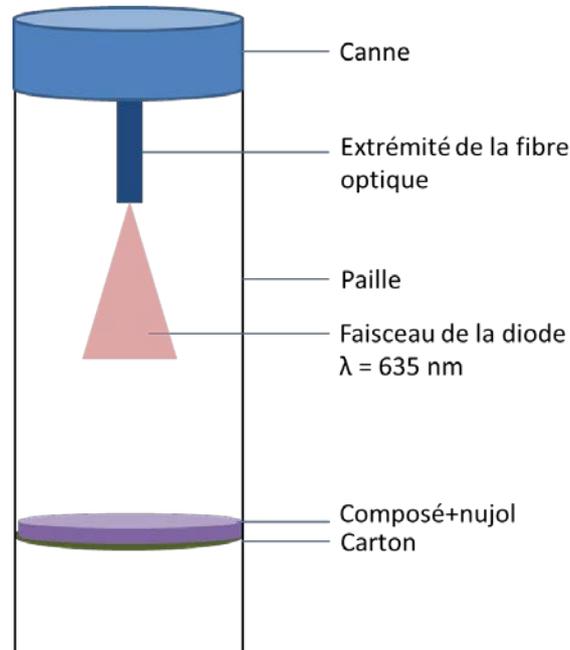


Figure C-1 : schéma du montage d'irradiation *in situ*

III. Soustraction de la contribution de la silice

La susceptibilité magnétique volumique totale est la somme des contributions diamagnétiques et paramagnétiques donnée par l'équation

$$\chi_{tot} = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

χ_{dia} est la contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale, indépendante de la température et négative. Dans le cas des nanocomposites, elle est principalement le fait de la matrice de silice.

La contribution paramagnétique χ_{para} est donnée par l'équation de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C \cdot m}{(T - \theta) \cdot M}$$

Où C est la constante de Curie

m est la masse d'échantillon

T la température

θ la température de Curie-Weiss

M l'aimantation molaire

Le produit de la température par la susceptibilité magnétique volumique totale χ_{tot} est alors donné par l'équation :

$$\chi_{tot} T = \frac{C \cdot m \cdot T}{(T - \theta) \cdot M} + \chi_{dia} T$$

A hautes températures ($T \gg \theta$), le terme $(C \cdot m \cdot T) / [(T - \theta) \cdot M_{mol}]$ est quasiment constant. Le produit $\chi_{tot} T$ varie donc linéairement et la contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale (χ_{dia}) est obtenue en déterminant le coefficient directeur de la droite.

Annexe D : Modèle pour calculer la concentration en particules dans un monolithe

Au chapitre 3, une tentative d'estimation de la distance inter-particulaire a été donnée. Dans cette partie le calcul est détaillé, afin de comprendre les approximations et suppositions effectuées.

D'après la masse de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pesée (80mg), on peut obtenir la quantité d'ions cobalt dans le monolithe :

$$n(\text{Co}) = \frac{m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{0,08}{291,02} = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Il est également possible de calculer la masse d'un monolithe à partir de la quantité de TMOS introduit, en supposant que la condensation est totale et que la composition chimique du solide obtenu est SiO_2 . La quantité de silicium est conservée dans la réaction, on a :

$$m_{\text{mono}} = n_{\text{Si}} * M(\text{SiO}_2) = \frac{m(\text{TMOS})}{M(\text{TMOS})} * M(\text{SiO}_2) = 2,63 \cdot 10^{-2} * 60 = 1,58 \text{ g}$$

On calcule la concentration massique en ions cobalt dans le monolithe à l'aide de ces deux valeurs :

$$C(\text{Co}_{\text{mono}}) = \frac{2,75 \cdot 10^{-4}}{1,58} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} = 1,05 \cdot 10^{20} \text{ Co} \cdot \text{g}^{-1}$$

Ensuite, la question du nombre d'ions cobalt par particule se pose. Les particules montrées dans ce manuscrit étant pour la plupart quasi-sphériques, nous supposons une sphère de diamètre 6 nm, et donc de volume 113 nm^3 . Le paramètre de maille des composés étant proche de 10 \AA , le volume d'une maille est proche de 1 nm^3 . Il y a donc environ 100 mailles par particule, et en utilisant la formule chimique pour un maille de l'ABP $\text{CoFe Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,7}$ on détermine que 400 ions cobalts sont présents dans chaque particule. La concentration massique est donc de $2,62 \cdot 10^{17}$ particules par gramme de monolithe.

Le volume poreux du monolithe est de $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. L'organisation des pores est reproduite sur la Figure D-1. Ceci permet de supposer que le rapport entre le volume poreux et le volume total de monolithe est de l'ordre de $\frac{1}{2}$.

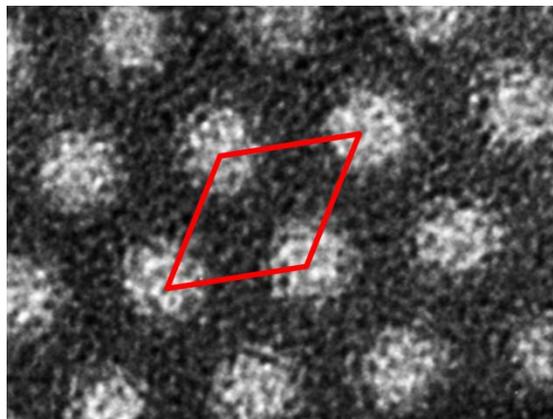


Figure D-1 : Cliché MET d'un monolithe de silice mésoporeuse hexagonale. En rouge, une maille élémentaire est dessinée.

Le volume massique total de de la silice peut ainsi être estimé à $1,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, et cette valeur permet de calculer la concentration volumique $1,87 \cdot 10^{17}$ particules par cm^3 .

Si on cherche la position où les particules sont éloignées au maximum les unes des autres, cela revient à attribuer à chaque particule une sphère correspondant à une portion égale du volume total (1 cm^3).

$$V_{\text{sphere}} = \frac{1 \text{ cm}^3}{1,87 \cdot 10^{17}} = \frac{10^7 \cdot 3 \text{ nm}^3}{1,87 \cdot 10^{17}} = 5348 \text{ nm}^3$$

Et donc le rayon de la sphère R associée à chaque particule est de 10,85 nm. Les sphères étant au contact, la distance entre deux particules est alors 2R, soit 21,7 nm. Cette valeur peut être considérée comme une distance moyenne entre particules dans le système.

Titre : Matrices de silice mésoporeuses pour le développement de nanomatériaux multifonctionnels

Mots clés : nanoparticules, silice mésoporeuse, mise en forme, magnétisme, photocommutation

Résumé : Avec les progrès de l'informatique, la quantité de données créée et échangée augmente exponentiellement. Le stockage de l'information doit évoluer pour être plus performant, et les matériaux actuels atteignent leur limite. Une évolution technologique est nécessaire. Une des réponses possibles se trouve dans les polymères de coordinations photo-commutables, dont la propriété de bi-stabilité permettrait d'obtenir des densités de stockage et des vitesses de lecture/écriture jamais atteintes. Afin d'utiliser ces matériaux, leur mise en forme, et particulièrement leur réduction en taille, est obligatoire, mais accomplir cette mise en forme sans affecter la propriété de commutation est ardu.

Dans ce travail, nous proposons une mise en forme contrôlée à base de silice mésoporeuse pour obtenir des nanoparticules de composés de coordination possédant des propriétés intéressantes pour des applications. Spécifiquement, notre travail a pour objectifs de (i) réduire en taille les composés fonctionnels, (ii) étudier la propriété à l'échelle du nanomètre, (iii) utiliser les possibilités de notre voie de synthèse pour comprendre l'effet de la mise en forme sur la propriété et (iv) aller vers de nouvelles propriétés induites par la mise en forme. Nous espérons ainsi poser une base solide pour l'étude de ces composés fonctionnels à l'échelle du nanomètre.

Title : Mesoporous silica matrices for developing multifunctional nanomaterials

Keywords : nanoparticles, mesoporous silica, processing, magnetism, photoswitching

Abstract: With the raise of information technology, the amount of data created and exchanged increases drastically. Information storage must evolve to be more and more efficient, but the current materials used are reaching their peak. A technological evolution is needed. One of the possible answers is found with the photo-switchable coordination polymers, which property would allow us to attain storage density as well as addressing times never seen before. In order to use these materials, their processing, and especially their size reduction, is the key. However, successfully processing these without impacting the switching property is not an easy task.

In this work, we propose a perfectly controlled processing based on mesoporous silica for the synthesis of nanoparticles of potentially applicative coordination compounds. To be specific, our work intends to (i) reduce the size of functional compounds, (ii) study the property at the nanoscale, (iii) use the possibilities of our synthesis to understand the effect of processing on the property and (iv) obtain new properties induced by the processing. We therefore hope to lay a solid basis for the nanoscale study of these functional compounds.

