



Assemblage dirigé de nanocristaux métalliques

Farid Kameche

► To cite this version:

Farid Kameche. Assemblage dirigé de nanocristaux métalliques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066305 . tel-01593236

HAL Id: tel-01593236

<https://theses.hal.science/tel-01593236>

Submitted on 26 Sep 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.

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

École Doctorale de Chimie-Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

*Laboratoire de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies
(MONARIS)*

Institut Parisien de Chimie Moléculaire - Groupe Polymère (LCP)

CEA - Laboratoire d'Électronique et nanoPhotonique Organique (SPEC-LEPO)

Assemblage dirigé de nanocristaux métalliques

Par Farid Kameche

Soutenue publiquement le 25 Septembre 2015

Devant un jury composé de :

M ^{me} Catherine Amiens	Professeur (LCC)	Rapporteur
M. Frédéric Cherioux	Directeur de recherche (FEMTO-ST)	Rapporteur
M ^{me} Caroline Andreazza	Professeur (ICMN)	Examineur
M ^{me} Emmanuelle Lacaze	Directrice de recherche (INSP)	Présidente
M. Christophe Petit	Professeur (MONARIS)	Directeur de thèse
M. André-Jean Attias	Professeur (IPCM-LCP)	Co-directeur de thèse
M. Fabrice Charra	Directeur de recherche CEA (SPEC-LEPO)	Invité

Sommaire

Liste des figures	7
Liste des tableaux.....	17
Introduction générale	19
Chapitre 1 : État de l'art.....	21
I) Propriétés magnétiques	23
1) Le magnétisme à l'état massif	23
a) Quelques définitions du magnétisme à l'état massif	23
b) L'énergie d'anisotropie	24
c) Les états magnétiques.....	25
2) Effets de taille	28
a) Magnétisme à l'échelle du nanomètre	28
b) Le superparamagnétisme	29
II) Caractéristiques et méthodes de fabrication de nanoparticules	32
1) Propriétés structurales de nanoparticules	32
a) Les polyèdres de Wulff	32
b) Les différents types de nanoparticules bimétalliques.	34
2) Méthodes de synthèses.....	37
a) Concepts	37
b) Micelles inverses et transfert de phase	38
c) Synthèse organométallique	39
d) Méthodes physiques	41
3) Thermodynamique du CoPt.....	42
III) Auto-assemblage	47
1) Les bases de l'auto-assemblage	47
a) Les interactions de van der Waals.....	47
b) Les liaisons directionnelles	48
c) Les substrats de l'auto-assemblage	49
2) Auto-assemblage de nanoparticules inorganiques	51
3) Effet de la surface sur l'organisation des nanoparticules.....	55
a) Auto-assemblage de molécules organiques sur surface	55
b) Assemblage induit	57
4) Systèmes poreux organiques	62
a) Différents systèmes organiques	62
b) Problèmes posés	66
Conclusion.....	68
Chapitre 2 : Synthèse de nanoalliages	69
I) Synthèse de nanoparticules de platine	70

1) Synthèse par transfert de phase liquide-liquide	70
2) Le contrôle de forme de nanoparticules de platine	74
a) Modification du protocole	74
b) Modélisation du système	76
II) Synthèse par transfert de phase liquide-liquide de nanoalliages	79
1) Synthèse de nanoparticules magnétiques de CoPt.....	79
a) Protocole utilisé.....	79
b) Contrôle de la composition et de la taille de nanoparticules de CoPt	80
c) Caractérisation des précurseurs métalliques	83
2) Synthèse de PdPt par transfert de phase liquide-liquide	88
a) Protocole et contrôle de la composition	88
b) Caractérisation du sel de palladium	90
c) Contrôle de la composition et étude structurale.....	93
d) Effet de taille sur les nanoparticules de PdPt	96
3) Contrôle de forme des nanoparticules de CoPt et PdPt.....	97
III) Le procédé polyol.....	100
1) Synthèse par procédé polyol de CoPt.....	100
2) Contrôle en composition de nanoparticules de CoPt	101
3) Étude comparative des deux protocoles de synthèses	102
Conclusion.....	105
Chapitre 3 : Propriétés magnétiques et mise en ordre de nanocristaux de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$	107
I) Études des propriétés magnétiques du $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$	108
1) Propriétés magnétiques du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$	108
2) Propriétés magnétiques du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$	110
a) Mesures par magnétométrie	110
b) Vieillissement des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$	112
II) Mise en ordre chimique des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$	115
1) Recuit <i>ex situ</i> de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$	115
a) Système et substrats utilisés	115
b) Étude sur grilles de MET	117
c) Étude sur graphite	121
2) Recuit <i>in situ</i> de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$	123
Conclusion.....	129
Chapitre 4 : Propriétés magnétiques et mise en ordre de nanocristaux de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$	131
I) Étude des propriétés magnétiques de nanoparticules de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$	132
1) Préparation des échantillons.....	132
2) Caractérisations magnétiques.....	133
II) Mise en ordre des nanocristaux de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$	136

1) Nanoparticules synthétisées par la méthode TPLL.....	136
2) Nanoparticules synthétisées par le procédé polyol	139
3) Comparaison des recuits <i>in situ</i>	141
Conclusion.....	145
Chapitre 5 : Assemblages dirigés	147
I) Auto-assemblage par procédé « clip moléculaire »	148
1) Méthode.....	149
2) Réseaux à base de tristilbène portant 3 clips	150
a) Réseaux de TSB-3,5-C _n	150
b) Étude thermodynamique et cinétique	152
3) Réseaux à base de molécules portant 2 clips.....	155
a) Réseau linéaire de molécules 2-Clip	155
b) Molécules 2-Clip à étages.....	157
II) Utilisation des TSB pour l'assemblage dirigé de nanoparticules.....	159
1) Dépôt à l'interface liquide-solide	159
a) Méthode par co-adsorption	159
b) Étude par AFM à l'interface liquide-solide	162
2) Effet couronne	163
a) Principe de l'expérience	163
b) Caractérisation des dépôts	166
3) Films minces.....	169
III) Mise en évidence de l'influence du tamis moléculaire.....	171
1) Étude par microscopie électronique à balayage haute résolution.....	171
a) Protocole de dépôt	171
b) Caractérisations par MEB-HR	173
2) Fonctionnalisation des molécules 2-Clip	176
a) Assemblages de molécules 2-Clip fonctionnalisées	176
b) Validation du protocole de dépôt	179
c) Échange de ligands.....	180
Conclusion.....	183
Conclusion générale et perspectives	185
Annexes : Les techniques de caractérisations	187
Bibliographie.....	197
Abstract: Directed assembly of metallic nanocrystals	219
Résumé : Assemblage dirigé de nanocristaux métalliques	220

Liste des figures

Figure 1-1 : Modèle d'organisation de nanoparticules magnétiques (d'après ¹⁶).	22
Figure 1-2 : Constante d'anisotropie magnétique pour une variété de matériaux de structures cristallines différentes à l'état massif ¹⁹	25
Figure 1-3 : Schéma de la disposition de spin dans le cas (A) du ferromagnétisme, (B) de l'antiferromagnétisme et (C) du ferrimagnétisme (d'après ²⁹).	26
Figure 1-4 : Evolution du moment magnétique par atome de fer en fonction de la taille du cluster (d'après ³⁰).	26
Figure 1-5 : Schéma représentant (A) plusieurs domaines de moment magnétiques d'orientations différentes (flèches rouges) (domaine de Weiss) séparés par des parois de Bloch ; (B) schéma représentant un monodomaine après l'application d'un champ (d'après ²⁷).	27
Figure 1-6 : Exemple de courbe d'hystérésis d'un matériau (a) dur et (b) mou ³²	27
Figure 1-7 : Bilan des différents effets de taille sur le comportement magnétique d'un métal de transition à l'état massif et à l'échelle nanométrique.	28
Figure 1-8 : Exemple de courbes ZFC-FC.	29
Figure 1-9 : Schéma d'un cuboctaèdre où sont précisés le nombre d'atomes voisins pour les différentes facettes ((100) et (111)), arêtes et sommets ^{19,53}	33
Figure 1-10 : Modélisation d'un cuboctaèdre, d'un décaèdre et d'un icosaèdre ; modélisation d'une image MET et de la FFT associée pour ces polyèdres selon différentes orientations ⁴⁹	33
Figure 1-11 : Types de nanoparticules bimétalliques (vue en coupe) : (A et B) : nanoparticules Janus ; (C et D) : nanoparticules cœur-coquille et (E et F) nanoalliages (d'après ⁵⁴).	34
Figure 1-12 : Image de microscopie électronique à transmission de nanoparticules Janus de Fe ₃ O ₄ -Au ayant une taille comprise entre (A) 3 et 14 nm et (B) 8 et 14 nm ⁵⁷	34
Figure 1-13 : Spectres d'absorption UV-Visible obtenus par calculs théoriques de clusters d'argent, d'or et de cœur-coquille Ag@Au et selon la symétrie 4 (TOh) et 5 (Dh) ⁴⁸	35
Figure 1-14 : Images de microscopie électronique à transmission du (a) - (b) CoPt et du (c) - (d) CoPt@Ag; courbes d'hystérésis de ces deux nanoparticules après recuit à (e) 400 °C et (f) 650 °C ⁶⁷	35
Figure 1-15 : Spectres d'absorption UV-Visible de nanoalliages et cœur-coquille à base d'or et d'argent ⁷⁴	36
Figure 1-16 : Diagramme de LaMer (d'après ^{2,77}).	37
Figure 1-17 : Image de microscopie électronique à balayage de nanoparticules de fer (à gauche) et de cobalt (à droite) entourées de copolymère polystyrène et poly(2-vinylpyridine) (ligne du haut : un copolymère court et ligne du bas : un copolymère long) ⁸¹	39
Figure 1-18 : Schéma du mécanisme réactionnel de la formation de nanocristaux de ruthénium ⁹⁰	39
Figure 1-19 : Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules de FeO (a) sphériques de 14 nm de diamètre et (b) cubiques de 32 nm de côté ⁹⁵	41

Figure 1-20 : Diagramme de phase du CoPt (a) déterminé par Leroux ⁹⁸ et (b) complété par Le Bouar ⁹⁹ .	43
Figure 1-21 : Structure (A) cubique faces centrées désordonnée A_1 de CoPt, (B) cubique faces centrées ordonnée $L1_2$ de CoPt ₃ et (C) tétragonale ordonnée $L1_0$ de CoPt (d'après ^{22,34,96}).	43
Figure 1-22 : Schéma représentant les différentes liaisons faibles possibles (liaison hydrogène, liaisons π) et les énergies d'adsorption (E_{Ads}), l'énergie de rotation (E_R) et de déplacement (E_D). En pointillé : les positions initiales avant les deux mouvements cités.	49
Figure 1-23 : Réseau du graphite (A) représenté schématiquement et (B) observé en STM en erreur signal ($I = 1$ nA ; $V = 0,1$ V) ¹⁰ .	49
Figure 1-24 : Schéma de deux feuillets de graphène d'orientations différentes (A) qui empilés forme une autre structure hexagonale; images STM à (B) faible (500 nm x 500 nm), (C) moyen (180 x 180 nm) et (D) fort grossissement (60 nm x 60 nm) d'un Moiré ($I = 286$ pA ; $V = -648$ mV).	50
Figure 1-25 : Potentiel d'énergie de nanoparticules pour des tailles de rayons variables. La courbe noire représente le potentiel d'énergie $u_{LJ}(r)$ (d'après ^{6,151}).	52
Figure 1-26 : Énergies d'interaction entre deux sphères métalliques en considérant uniquement les interactions de van der Waals attractives pour des nanoparticules d'or ($A = 31 \cdot 10^{-20}$ J ¹⁵⁵) de rayon $a_1 = 1$ nm, 2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm et 25 nm.	53
Figure 1-27 : Énergies d'interaction entre deux nanoparticules entourées de PEG (courbes noires) en considérant les interactions de van der Waals (courbes bleues) et les répulsions stériques (courbes rouges) pour deux longueurs de polymères différentes ^{6,154} .	53
Figure 1-28 : Images MET de nanoparticules d'or entourées de dodécane-thiol de (A) 4,3 nm, (B) 7,8 nm de diamètres (modifié d'après ¹⁴¹) et (C) d'or entourées de dodécylamine ⁶ .	54
Figure 1-29 : Schéma de l'adsorption de chaînes carbonées ($C_{18}H_{38}$) sur une surface de graphite HOPG ou a est la distance C_X-C_{X+2} et b la distance C_X-C_{X+2} du réseau du graphène ^{158,159} .	55
Figure 1-30 : Image STM d'un réseau de perylène déposé sur MoS ₂ et le modèle d'assemblage moléculaire associé ¹⁶⁴ .	56
Figure 1-31 : Images STM (a) d'un assemblage de molécules de C_3 - DNI (en haut) et du réseau du graphite (en bas) et (b) d'un assemblage de molécules de C_{18} - DNI (en haut) et du réseau du graphite (en bas). Les lignes vertes représentent les chaînes aliphatiques.	56
Figure 1-32 : (a) Schéma théorique de l'auto-assemblage des nanoparticules d'or sur le film de polymère ; (b) Image MET d'une organisation hexagonale de nanoparticules due au polymère sous une de ses formes cristallines ; (c) Image MET d'une organisation cubique des nanoparticules ^{169,170} .	57
Figure 1-33 : Molécules de MOT et de DTOT liées par liaisons hydrogènes ¹⁷¹ .	58
Figure 1-34 : (a et b) Images STM de l'auto-assemblage de nanoparticules d'or sur une monocouche de MOT (a : 880 x 880 nm ² et b : (170 x 90 nm ²)); (c) Images STM d'une monocouche d'heptanethiol (880 x 880 nm ²); (d) Images STM d'une monocouche d'heptanethiol/MOT (880 x 880 nm ²) ¹⁷¹ .	58
Figure 1-35 : Images STM de réseau d'ANCD (a) à grande échelle, (b) à petite échelle et (c) modèle de l'auto-assemblage ; (d) et (e) images STM après un dépôt lent d'or sur le réseau, (f)	

et (h) après un second dépôt lent et (g) la transformée de Fourier associée à l'image f ; (i) image STM après un dépôt rapide d'or sur le réseau, (j) la transformée de Fourier associée, (k) zoom d'une région de l'image f et (l) zoom d'une région de l'image k et les distances interparticulaires ¹⁷²	59
Figure 1-36 : (a) Schéma des étapes de nucléation, croissance et coalescence de nanoparticules d'or sur le réseau d'ANCD ; (b) vue latérale et de haut d'une monocouche d'ANCD et (c) du polydiacétylène ¹⁷²	60
Figure 1-37 : Molécule de PhC ₁₀ -SAC ¹⁷³	61
Figure 1-38 : (a) Image d'une monocouche de PhC ₁₀ -SAC (14 nm x 14 nm) de paramètre de maille a = 2,1 nm et b = 1,0 nm et $\alpha = 86^\circ$; (b) image STM de deux domaines de PhC ₁₀ -SAC (21 nm x 21 nm) ; (c) image STM d'un monodomaine (12 nm x 12 nm) et profil du trait bleu en insert ; (d) modèle du réseau de PhC ₁₀ -SAC sur graphite ¹⁷³	61
Figure 1-39 : Image STM à (a) grande échelle (100 nm x 100 nm) et (b) en haute résolution (40 nm x 40 nm) de nanoparticules d'or stabilisées par du dodécane-thiol à l'interface liquide-solide (en insert, la transformée de Fourier) ¹⁷³	62
Figure 1-40 : (A) Schéma d'un réseau d'acide trimésique et images STM de cet acide (B) sans et (C) avec coronène observé à l'interface liquide-solide ¹⁷⁴	63
Figure 1-41 : (a) Image STM de molécules de C ₆₀ piégées dans un réseau poreux de PTCDI et mélamine (barre d'échelle 5 nm) ; (b) Schéma représentant 7 C ₆₀ dans le réseau formé par liaisons hydrogènes ¹⁷⁵	64
Figure 1-42 : Images STM d'un assemblage de molécules de NC-Ph _n -CN lié faiblement à un atome de cobalt pour former un réseau nanoporeux où (a et d) n = 3, (b et e) n = 4 et (c et f) n = 5 ¹⁷⁶	64
Figure 1-43 : Images STM de réseau moléculaire formé par des atomes de fer et (a) HOOC-Ph ₁ -(COOH) ₂ ou (c) HOOC-Ph ₃ -COOH et modèles du piégeage de C ₆₀ avec (b) le réseau montré en (a) et (d) celui montré en (c) (les atomes d'hydrogène sont en rouge et ceux de carbone en bleu) ¹⁷⁸	65
Figure 1-44 : Schéma représentant les forces et méthodes pour avoir spontanément (interaction de van der Waals) ou induire une organisation des nanoparticules sur une surface.	66
Figure 2-1 : Schéma du protocole de synthèse du platine par TPLL.....	71
Figure 2-2 : Schéma réactionnel lors de la formation des nanoparticules de platine (modifié d'après ⁸).	72
Figure 2-3 : Images MET (1) et histogrammes (2) de nanoparticules de Pt - C ₈ NH ₂ dans l'octane (A), de Pt - C ₁₂ NH ₂ dans le dichlorométhane (B) et de Pt - C ₁₈ NH ₂ dans le phényloctane (C).....	73
Figure 2-4 : Schéma du protocole de synthèse par TPLL modifié pour la formation de nanocubes de platine.	75
Figure 2-5 : Images MET de nanoparticules de Pt - C ₈ NH ₂ obtenues en ajoutant l'agent stabilisant (1) avant et (2) après la réduction, (A) à l'air et (B) en boîte à gants (modifié d'après ¹⁸⁵).	76
Figure 2-6 : Vue de haut (à gauche) et vue de profil (à droite) de l'adsorption de l'octylamine sur le plan (100) du platine ¹⁸⁵	77
Figure 2-7 : Vue de haut (à gauche) et vue de profil (à droite) de l'adsorption de l'octylamine sur le plan (111) du platine ¹⁸⁵	77

Figure 2-8 : Adsorption d'atomes d'hydrogènes sur les plans (100) et (111) du platine ¹⁸⁵ .	77
Figure 2-9 : Évolution de la forme de la nanoparticule en fonction du rapport d'énergie d'adsorption entre les plans (100) et (111) ¹⁸⁵ .	78
Figure 2-10 : Cliché MET de nanocubes de platine obtenu à l'air en vaisselle fermée. .	78
Figure 2-11 : Schéma du protocole de synthèse du CoPt par TPLL. .	79
Figure 2-12 : Spectres des solutions de cobalt anhydre après transfert (bleue) et après quelques semaines (vert). .	80
Figure 2-13 : Composition des nanocristaux en fonction de la composition en sels métalliques ⁸ . .	81
Figure 2-14 : Spectre EDX du Co ₅₀ Pt ₅₀ ⁸ .	81
Figure 2-15 : Images MET et les histogrammes associés de nanoparticules de Co ₅₀ Pt ₅₀ avec différents alkylamines : (A-E) C ₁₂ NH ₂ , (B-F) C ₁₀ NH ₂ , (C-G) C ₈ NH ₂ et (D-H) C ₇ NH ₂ pour un temps d'injection de 10 s dans le toluène ⁹ . .	82
Figure 2-16 : Images MET et les histogrammes associés de nanoparticules de Co ₅₀ Pt ₅₀ - C ₈ NH ₂ pour un temps d'injection de (A-D) 0 s, (B-E) 15 s et (C-F) 20 s dans le toluène ⁹ . .	82
Figure 2-17 : Schéma suivi pour déterminer les différents coefficients d'extinctions molaires et l'influence de C ₈ NH ₂ sur les sels métalliques. .	83
Figure 2-18 : Spectres d'absorption de différentes solutions de (A) [CoCl ₄] ²⁻ et de (B) [PtCl ₆] ²⁻ dans un mélange eau et acide chlorhydrique (l = 0,1 cm). .	84
Figure 2-19 : Droites linéaires liant la concentration en (A) [CoCl ₄] ²⁻ et en (B) [PtCl ₆] ²⁻ à l'absorbance. .	84
Figure 2-20 : Spectres d'absorption de différentes solutions de (A) [CoCl ₄](TDA) ₂ et de (B) [PtCl ₆](TDA) ₂ diluée dans du toluène (l = 0,1 cm). .	85
Figure 2-21 : Droites linéaires liant la concentration en (A) [CoCl ₄](TDA) ₂ et en (B) [PtCl ₆](TDA) ₂ à l'absorbance mesurée. .	86
Figure 2-22 : Spectres d'un mélange de [CoCl ₄](TDA) ₂ avec de l'octylamine à différents temps (en minutes) entre (A) 275 nm et 775 nm et (B) 500 nm et 800 nm. .	87
Figure 2-23 : Spectres d'un mélange de [PtCl ₆](TDA) ₂ avec de l'octylamine pour différents temps (en minutes) entre (A) 275 nm et 475 nm et (B) 275 nm et 375 nm. .	87
Figure 2-24 : Schéma du protocole de synthèse du PdPt par TPLL. .	89
Figure 2-25 : Spectre EDS du Pd ₆₀ Pt ₄₀ . .	89
Figure 2-26 : Cliché TEM (A) et histogramme associé de Pd ₆₀ Pt ₄₀ . .	90
Figure 2-27 : (A) Spectres d'absorption de [PdCl ₄] ²⁻ dans l'eau et (B) droites linéaires pour déterminer les valeurs de ε(λ). .	90
Figure 2-28 : (A) Spectres d'absorption de [PdCl ₄](TDA) ₂ dans le toluène et (B) droites linéaire pour déterminer les valeurs de ε(λ). .	91
Figure 2-29 : Spectres d'un mélange de [PdCl ₄](TDA) ₂ avec de l'octylamine pour différents temps (en minutes) entre (A) 275 nm et 575 nm et (B) 275 nm et 315 nm. .	92
Figure 2-30 : (1) Images MET et (2) histogrammes de taille associés de nanoparticules de Pd _x Pt _{100-x} - C ₈ NH ₂ avec (A) X = 0, (B) X = 20, (C) X = 50, (D) X = 80 et (E) X = 100. .	94

Figure 2-31 : (1) Clichés MET et (2) MET-HR de nanoparticules de $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x} - \text{C}_8\text{NH}_2$ avec (3) un zoom sur une nanoparticule et (4) la FFT associée pour (A) $X = 0$, (B) $X = 20$, (C) $X = 50$, (D) $X = 80$ et (E) $X = 100$	95
Figure 2-32 : Diagramme de phase du PdPt obtenu à l'état massif ^{100,227}	96
Figure 2-33 : Clichés MET de $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x} - \text{C}_8\text{NH}_2$ avec (A) $X = 0$, (B) $X = 20$, (C) $X = 50$, (D) $X = 100$ et $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x} - \text{C}_8\text{NH}_2$ avec (E) $X = 20$, (F) $X = 80$ et (G) $X = 100$	98
Figure 2-34 : Molécules de (A) $\text{Pt}(\text{acac})_2$, (B) $\text{Co}(\text{oléate})_2$ et de (C) 1,2 hexadécane-1,2-diol.	100
Figure 2-35 : (A) Image MET et (B) histogramme de taille de nanoparticules de CoPt obtenu par la synthèse polyol.	100
Figure 2-36 : Pourcentage de cobalt en fonction du rapport molaire de précurseur métallique.	102
Figure 2-37 : Image MET obtenu avec le SUPERTM de nanoparticules de CoPt synthétisée par la méthode (A) par TPLL et (B) polyol.	103
Figure 2-38 : Image MET (1) et transformée de Fourier (2) de nanocristaux (A) monocristallin et (B) multi maclés de CoPt obtenue par la méthode par TPLL ; (C) nanocristal monocristallin obtenue par la méthode polyol.	104
Figure 3-1 : Courbes ZFC-FC expérimentales (cercles) et théoriques (lignes) de nanoparticules de CoPt de (a) 2 nm, (b) 3 nm et (c) 4 nm. En insert, les courbes d'hystérésis associées à chaque taille ⁶⁹	109
Figure 3-2 : Courbes (A) ZFC-FC à faible champ ($H = 100 \text{ Oe}$) et (B) courbe d'hystérésis de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ obtenue à $T = 3 \text{ K}$	111
Figure 3-3 : Évolution (a) de l'aimantation à saturation (B_s), (b) de la perméabilité effective et (f) du paramètre de maille a_{bcc} de $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_{3.5}\text{Zr}_{3.5}\text{B}_8\text{Cu}_1$ en fonction de la température de recuit T_a (modifié d'après ²³⁹).	112
Figure 3-4 : Mesures magnétiques réalisées sur des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ conservées en milieu inerte à $T = 0 \text{ J}$ et $T = 38 \text{ J}$. Courbes (A) ZFC (trait plein), FC (pointillées) et (B) courbes ZFC normalisées; courbes (C) d'hystérésis et (D) courbes normalisées pour comparer les valeurs de H_c et M_R/M_{Max}	113
Figure 3-5 : Mesures magnétiques réalisées sur des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ conservées à l'air à $T = 0 \text{ J}$, $T = 24 \text{ J}$ et $T = 38 \text{ J}$. Courbes (A) ZFC (trait plein) et FC (pointillées) et (B) courbes ZFC normalisées; courbes (C) d'hystérésis et (D) courbes normalisées pour comparer les valeurs de H_c et M_R/M_{Max}	113
Figure 3-6 : Cliché MET-HR de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ laissées à l'air pendant plusieurs jours à l'air. Insert : zoom sur une nanoparticule oxydée.	114
Figure 3-7 : Diagramme de phase de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ à l'état massif ¹⁰⁰	116
Figure 3-8 : Protocole de recuit utilisé.	117
Figure 3-9 : (A) Montage expérimental pour le recuit à température, pression et atmosphère contrôlée dans un four ; creuset en alumine utilisé comme support pour recuire (B) une grille de MET ou (C) un substrat de graphite.....	117

Figure 3-10 : Clichés MET (1) de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ (A) après synthèses et recuites dans une région contenant (B) des grosses nanoparticules et (C) des petites nanoparticules et (2) les histogrammes associées. En insert : zoom sur une nanoparticule présentant des facettes..	118
Figure 3-11 : Images MET de nanoparticules de CoPt (a) après synthèse, (b) après recuit à 650°C pendant 1 heure et (c) après recuit à 750°C pendant 1 heure. En insert sont présentés les histogrammes de taille pour chaque échantillon ²⁶¹ .	119
Figure 3-12 : Composition chimique de plusieurs nanoparticules en fonction de la taille. Les triangles correspondent aux nanoparticules après synthèse, les carrés aux nanoparticules après recuit à 650°C et les ronds aux nanoparticules après recuit à 750°C ²⁶¹ .	119
Figure 3-13 : (A) Images MET de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ recuit entre deux films de carbones amorphes et (B) distribution de tailles associée.	120
Figure 3-14 : (A) Cliché MEB-HR de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ avant recuit et (B) image MEB du même échantillon après recuit.	122
Figure 3-15 : Images MET-HR de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ pendant le recuit thermique lors de la montée à (A) 25°C , (B) 300°C et (C) 420°C puis lors de la descente à (D) 480°C , (E) 380°C et (F) 25°C ..	123
Figure 3-16 : Protocole de recuit <i>in situ</i> de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$.	125
Figure 3-17 : Clichés MET-HR de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ pendant le recuit thermique à (A) 433°C , (B) 680°C lors de la montée et (C) 426°C lors de la descente; (A2, A4, B2, B4 et C2) zoom sur des nanoparticules et (A3, A5, B3, B5 et C3) leurs FFT associées.	125
Figure 3-18 : Images MET-HR de NP 1 lors du recuit à différents instants.	127
Figure 3-19 : Images MET-HR de NP 2 lors du recuit à différents instants.	127
Figure 3-20 : Évolution du diamètre de NP 1 et NP 2 en fonction du temps lors du recuit.	127
Figure 3-21 : Schéma bilan des phénomènes de mise en ordre avec conservation d'une taille similaire à celle des nanocristaux initiales (ligne du haut) et de grossissement dû au mûrissement d'Ostwald (ligne du bas). Le caractère désordonné est représentée par le mélange rouge et noir, les bandes rouges et noires (sphère en haut à droite) font références aux couches de cobalt (noires) et de platine (grises) et les anneaux gris aux agents stabilisant qui forme une coquille autour de la nanoparticule.	128
Figure 4-1 : Images (A) MET, (B) MET-HR, (C) cliché de diffraction électronique et (D) histogramme de taille de nanoparticules de (1) $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ et (2) $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ ²³⁷ .	132
Figure 4-2 : (A) Courbes ZFC normalisées et (B) cycles d'hystérésis de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ et $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ ²³⁷ .	134
Figure 4-3 : (a) Courbes ZFC/FC théoriques de nanoparticules de diamètre 4 nm pour une valeur de K_{eff} de 200 kJ.m^{-3} , où T_B vaut 19 K et est reporté sur les figures (b) et (c) en tant que $T_B(D)$; courbes ZFC/FC théoriques pour un même diamètre mais une distribution de (b) 0,2 et (c) 0,25 ² .	134
Figure 4-4 : Protocole de recuit utilisé pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$.	136
Figure 4-5 : Images MET-HR (1) de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ à différentes températures lors du recuit : (A) 300°C ; (B) 400°C ; (C): 550°C et (D) 680°C . Pour chaque température, une image MET-HR d'une nanoparticule (2) et la FFT associée (3) sont présentées ²³⁷ .	137

Figure 4-6 : Images MET-HR (1) de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ à différentes températures lors du recuit : (A) 300°C; (B) 420°C; (C): 550°C et (D) 680°C. Pour chaque température, une image MET-HR d'une nanoparticule (2) et la FFT associée (3) sont présentées ²³⁷	139
Figure 4-7 : Evolution du pourcentage de nanoparticules ordonnées chimiquement avec la température lors du recuit.	141
Figure 4-8 : Spectres de diffraction de rayons X aux petits angles à incidence rasante de CoPt mesurés (courbes en pointillées) lors d'un recuit et calculées théoriquement pour différentes cristallinités (Ih : icosaèdre, Dh : décaèdre, fcc TOh : octaèdre tronqué cubiques à faces centrées, fct TOh : octaèdre tronqué tétragonal faces centrées) (courbe vertes) à (a) 297°C, (b) 427°C, (c) 547°C et (d) 627°C. Une représentation de la morphologie de la nanoparticule est montrée pour chaque courbes (sphères vertes : platine ; sphères jaunes : cobalt) ²⁶⁷	143
Figure 4-9 : Schéma du mécanisme de mise en ordre prédominant selon la synthèse des nanocristaux de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$ (image inspirée de celle de Demortière ⁶⁹).	143
Figure 5-1 : Montage expérimental de caractérisation par STM à l'interface liquide-solide de molécules déposés sur HOPG.	149
Figure 5-2 : Molécules de (A) TSB, de (B) TSB-3,5- C_{10} , (C) modèle de l'auto-assemblage et (D) image STM ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) obtenue à l'interface liquide-solide ($a = 3,6 \text{ nm}$ et $\alpha = 60^\circ$ (d'après ¹²⁷)).	150
Figure 5-3 : Image STM (ligne du haut), paramètres de maille a (ligne du milieu) et modèle (ligne du bas) de l'auto-assemblage de TSB-3,5- C_8 , TSB-3,5- C_{10} , TSB-3,5- C_{12} et TSB-3,5- C_{14} (d'après ^{10,13}).	151
Figure 5-4 : Modèle d'un pore caractérisé par les distances d_1 et d_2 qui évolue en fonction de la longueur de chaîne (d'après ¹⁰).	151
Figure 5-5 : Images STM ($29 \times 29 \text{ nm}^2$, $I = 20 \text{ pA}$ $V_{\text{éch}} = -888 \text{ mV}$) représentatives des observations réalisées lors du dépôt des solutions à 12°C et après plusieurs heures à 57°C (d'après ¹³).	152
Figure 5-6 : Fraction de la surface recouverte par un réseau nid d'abeilles pour les TSB-3,5- C_{12} et TSB-3,5- C_{14} représentée en fonction de la concentration, mesurée expérimentalement (triangle et carré). Ces résultats expérimentaux diffèrent clairement d'un comportement de type loi d'action de masse répondant au modèle de Lei <i>et al.</i> ³⁰¹ (courbes noires et rouges) mais montrent des variations abruptes du type changement de phase (d'après ¹⁵).	152
Figure 5-7 : Effet de la température de la surface lors du dépôt pour une concentration donnée. Images STM représentatives ($77 \times 77 \text{ nm}^2$, $I = 20 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -888 \text{ mV}$) (d'après ¹³).	154
Figure 5-8 : (A) Modèle des deux énantiomères composant le réseau compact observé en (B) image STM; (C) modèle du réseau linéaire et (D) image STM ($12,5 \times 12,5 \text{ nm}^2$, $I = 55 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1550 \text{ mV}$) d'un auto-assemblage linéaire de 2-Clip- C_{10} (d'après ¹²⁷).	155
Figure 5-9 : Modèles, paramètres de maille a, b et α mesurées et déterminée théoriquement et images STM de molécules 2-Clip- C_{10} ($12,5 \times 12,5 \text{ nm}^2$, $I = 55 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1550 \text{ mV}$ ¹⁸¹), 2-Clip- C_{12} ($22,5 \times 22,5 \text{ nm}^2$, $I = 11 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1200 \text{ mV}$) et 2-Clip- C_{14} ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $I = 55 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = 680 \text{ mV}$) auto-assemblées sur HOPG.	156
Figure 5-10 : Modèle de la (A) configuration bas-haut ($a = 2,10 \text{ nm}$, $b = 4,35 \text{ nm}$ et $\gamma = 68,6^\circ$) et de la (C) configuration haut-bas ($a' = 2,10 \text{ nm}$, $b' = 4,09 \text{ nm}$ et $\gamma' = 75,0^\circ$).	156

Figure 5-11 : Image STM de 2-Clip-C ₁₄ avec observation des configurations haut-bas (rectangle de gauche), bas-haut (rectangle de droite) et d'une insertion de molécules (cercle blanc).	157
Figure 5-12 : Images STM, modèles associés et hauteurs apparentes le long d'un assemblage linéaire (ligne bleue en pointillé) de (a) 2-Clip-C ₁₀ , (b) 2-Clip-C ₁₀ avec un cyclophane et (c) 2-Clip-C ₁₀ avec deux cyclophanes. Les images ont été obtenues à l'interface phenyloctane/HOPG. Conditions : (a) 12,5 × 12,5 nm ² , concentration $c \approx 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ , $I_t = 55$ pA et $V_{éch} = -1,55$ V; (b) 20,5 × 20,5 nm ² , $c \approx 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ , $I_t = 12$ pA et $V_{éch} = -0,95$ V; (c) 19 × 19 nm ² , $c \approx 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ , $I_t = 14$ pA et $V_{éch} = 0,60$ V ^{127,181,299}	158
Figure 5-13 : Images STM de molécules 2-Clip étages avec un polythiophène à l'interface liquide-solide. Conditions : (a) $I = 7$ pA, $V_{éch} = -1140$ mV, 56 × 56 nm ² ; (b) $I = 10$ pA, $V_{éch} = -1210$ mV, 19 × 19 nm ² ; (c) $I = 10$ pA, $V_{éch} = -1310$ mV, 9×15 nm ² (d'après ²⁹⁹).	158
Figure 5-14 : Molécule de hexabenzocoronène piégé dans un réseau de TSB-3,5-C ₁₀ (d'après ¹⁰).	159
Figure 5-15 : Modèle idéalisé où les nanoparticules sont piégées dans les pores du tamis formés par les TSB-3,5-C ₁₂ (l'échelle est respectée avec un diamètre du cœur métallique de 2 nm). .	160
Figure 5-16 : Images STM (A) avant le dépôt des nanoparticules et (B) après le dépôt des nanoparticules. (C) Profil réalisé sur la figure B (trait vert) La déformation des images provient de la correction de la dérive thermique, très importante dans ce cas.	161
Figure 5-17 : Image STM (100 × 100 nm ² , $I = 52$ pA et $V_{éch} = -1605$ mV) obtenue après sédimentation des nanoparticules sur le réseau nid d'abeilles formés par les TSB-3,5-C ₁₂ observé à l'interface liquide-solide.	161
Figure 5-18 : Images STM durant l'expérience de fenêtrage : (A) 60 × 60 nm ² , $I = 98$ pA et $V_{éch} = -350$ mV ; (B) 150 × 150 nm ² , $I = 98$ pA et $V_{éch} = -350$ mV (le carré noir représente l'image (A)).	162
Figure 5-19 : Schéma du phénomène du balayage de la pointe détruisant la structure en couche lamellaire de TSB-3,5-C ₁₂	163
Figure 5-20 : Schéma du montage de l'expérience corona.	164
Figure 5-21 : Schéma du montage de l'expérience corona avec des lignes de champs induite par la génération de la tension.	165
Figure 5-22 : Schéma du phénomène de répulsion du solvant vers les rebords du substrat (A) avant et (B) après l'application de la tension à 5 kV.	165
Figure 5-23 : Images STM (A) du tamis moléculaire formé par les TSB-3,5-C ₁₂ (70 × 70 nm ² ; $I = 25$ pA et $V_{éch} = -2000$ mV) et (B) après l'expérience corona (100 × 100 nm ² ; $I = 28$ pA et $V_{éch} = -1227$ mV); (C) profil du tamis moléculaire avec (trait bleu) et sans nanoparticules (trait rouge).....	166
Figure 5-24 : Images (A) STM de TSB-3,5-C ₁₂ et de nanoparticules de Pt-C ₁₈ NH ₂ déposé par sédimentation sur HOPG (140 × 140 nm ² ; $I = 19$ pA et $V_{éch} = -1571$ mV) et (B) zoom sur la zone entourée de l'image A. (C) Profil du tamis (trait rouge) et des nanoparticules piégées (trait bleu) correspondant à la figure B.	167
Figure 5-25 : Images AFM (A) en topographie (fréquence) et (B) en pertes (phase) d'un échantillon de nanoparticules de Pt-C ₁₈ NH ₂ déposées via l'expérience corona. En (C), le profil en hauteur correspondant au trait noir sur l'image (A).	167

Figure 5-26 : Succession d'images STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I = 28 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1227 \text{ mV}$) de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ observées à l'interface liquide-solide.	168
Figure 5-27 : Méthode du dépôt par (A) drop casting et (B) spin coating.	170
Figure 5-28 : Image (A) MEB-HR et (B) AFM de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ déposées sur HOPG, avec (C) le profil tracé sur l'image B (trait noir).	171
Figure 5-29 : (A) Image MET de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ et (B) histogramme de tailles associé.	172
Figure 5-30 : Cliché (A) MEB-HR de nanoparticules de déposées sur HOPG; (B) zoom sur cette image et (C) FFT associée.	173
Figure 5-31 : Image (A) MEB-HR de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ déposées sur le tamis moléculaire formé par les TSB-3,5- C_{12} sur HOPG; (B) zoom sur cette image ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) et (C) FFT associée.	173
Figure 5-32 : Image (A) MEB-HR de nanoparticules de déposées $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ sur le tamis moléculaire formé par les 2-Clip- C_{14} sur HOPG; (B) zoom sur cette image ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) et (C) FFT associée.	174
Figure 5-33 : Cliché (A) MEB-HR de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ déposées sur le réseau formé par les molécules de 2-Clip- C_{14} sur HOPG; (B) zoom sur une partie de l'échantillon ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) et (C) FFT associée; (D) et (E) modèle de l'assemblage de molécules avec des décalages comportant ou non les nanoparticules de platine expliquant l'arrangement observé.	175
Figure 5-34 : Molécule 2-Clip- C_{10} -Acide.	176
Figure 5-35 : Images STM de 2-Clip- C_{10} -Acide (solution 1) (A) à moyenne échelle ($70 \times 70 \text{ nm}^2$, $I = 14 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -818 \text{ mV}$), (B) à plus petite échelle ($42 \times 42 \text{ nm}^2$, $I = 10 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -653 \text{ mV}$) et (C) modèle proposé.	177
Figure 5-36 : Images STM de 2-Clip- C_{10} -Acide (solution 2) (A) à moyenne échelle ($90 \times 90 \text{ nm}^2$, $I = 17 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -965 \text{ mV}$), (B) à plus petite échelle, avec une correction de la dérive thermique ($42 \times 42 \text{ nm}^2$, $I = 17 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -877 \text{ mV}$) et (C) modèle proposé.	177
Figure 5-37 : (A) Représentation schématique d'une SAM d'alcane, (B) mesure d'angle de contact (goutte d'eau) sur (B) surface hydrophile (SiO_2) et (C) surface hydrophobe (SiO_2 silanisé) ¹⁶⁷ . ..	178
Figure 5-38 : Schéma du montage de mesure de l'angle θ d'une goutte d'eau sur surface.	178
Figure 5-39 : Clichés MEB-HR de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ (A) sur or, (B) sur or avec une SAM de DDT, (C) sur or avec un mélange de SAM de DDT-MUA et (D) sur or avec une SAM de MUA avec une monocouche et (E) plusieurs couches.	180
Figure 5-40 : (A) Spectres infrarouges de C_{18}NH_2 , $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$, Pt-2-Clip-C_{10} -Acide et 2-Clip- C_{10} -Acide et (B) zoom de ces spectres dans la gamme $1800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$	182
Figure 6-1 : Photo du MEB-HR utilisée durant la thèse.	188
Figure 6-2 : Schéma en coupe de la colonne d'un MET haute résolution JEOL JEM 2100F ³²¹	189
Figure 6-3 : Poire d'interaction (modifié d'après ⁸).	190
Figure 6-4 : Schéma du courant tunnel entre la pointe métallique et la surface conductrice (la tension $V_{\text{éch}}$ est appliquée à la surface conductrice).	191

Figure 6-5 : Schéma d'un tube piézoélectrique et des électrodes permettant d'effectuer des mouvements selon les 3 directions de l'espace.	192
Figure 6-6 : À gauche : Schéma du principe de l'AFM avec cantilever ³²³ et à droite : image d'un capteur qPlus composé d'un diapason et d'une pointe fixé sur le bras fixe du diapason ³²²	194
Figure 6-7 : (A) Photo d'un VSM et (B) schéma simplifié du mécanisme de détection qui se situe dans le PPMS.	196

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Liste des différentes méthodes de synthèse et de recuit de nanoparticules de CoPt, taille avant et après recuit et propriétés magnétiques (EG : Éthylène glycol ; le type d'EG et de polyol n'est pas précisé).	45
Tableau 2-1 : Quantité de matière des différents réactifs et volume des solvants utilisés.	71
Tableau 2-2 : Diamètres moyens des nanoparticules de platine en fonction de l'agent stabilisant.	74
Tableau 2-3 : Énergies d'adsorptions de l'octylamine sur les plans (100) et (111) du platine ¹⁸⁵ . ..	77
Tableau 2-4 : Énergie d'adsorption calculée sur les plans (100) et (111) ¹⁸⁵	77
Tableau 2-5 : Volumes et quantités de matière des différentes espèces pour la synthèse du CoPt.	80
Tableau 2-6 : Détermination des coefficients d'extinction molaire <i>via</i> les pentes obtenues en Figure 2-19.	85
Tableau 2-7 : Détermination des coefficients d'extinction molaire <i>via</i> les pentes obtenues en Figure 2-21.	86
Tableau 2-8 : Volumes et quantités de matière des différentes espèces pour la synthèse de PdPt.	89
Tableau 2-9 : Valeurs des coefficients d'extinction molaire des sels de palladium dans l'eau et dans le toluène.	91
Tableau 2-10 : Diamètres moyens et paramètres de maille des nanoparticules de Pd _x Pt _{100-x}	96
Tableau 2-11 : Énergie de cohésion du palladium et du platine.	97
Tableau 2-12 : Quantités de matière et concentrations des différents réactifs.	101
Tableau 2-13 : Rapport molaire des précurseurs métalliques et la composition obtenue.	102
Tableau 3-1 : Valeur mesurée de la température de blocage, la constante d'anisotropie magnéto-cristalline effective, le champ coercitif et du rapport $M_R/M_S^{8,69}$	109
Tableau 3-2 : Valeurs de T_B , H_C et M_R/M_{max} selon les temps et types d'exposition.	114
Tableau 3-3 : Diamètre moyen, polydispersité et valeur maximale du diamètre mesuré des nanoparticules de (Co ₅₀ Pt ₅₀) _{Polyol} lors du recuit à la montée et à la descente.	124
Tableau 4-1 : Diamètres moyens, polydispersités associées, température de blocage, constante d'anisotropie magnétique, champ coercitifs et aimantation rémanente normalisée pour les nanoparticules de (Co ₃₃ Pt ₆₇) _{TPLL} et (Co ₃₃ Pt ₆₇) _{Polyol} ²³⁷	134
Tableau 4-2 : Distribution de la nanocristallinité pour les nanoparticules de (Co ₃₃ Pt ₆₇) _{TPLL} et (Co ₃₃ Pt ₆₇) _{Polyol} ²³⁷	135
Tableau 4-3 : Statistique sur l'évolution structurale lors du recuit de (Co ₃₃ Pt ₆₇) _{TPLL} . Le nombre de nanoparticules étudiées et celles exploitables, ainsi que le pourcentage de nanocristaux dans la phase désordonnée ou non sont présentés. Les valeurs de d_{hkl} correspondent à celle obtenues sur les FFT en Figure 4-5 ²³⁷	138

Tableau 4-4 : Diamètre moyen (noté D_{Moyen}), polydispersité (Σ) et diamètre maximal (D_{Maximal}) des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ durant le recuit.....	140
Tableau 4-5 : Statistique sur l'évolution structurale lors du recuit de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$. Le nombre de nanoparticules étudiées et celles exploitables, ainsi que le pourcentage de nanocristaux dans la phase désordonnée ou non sont présentés. Les valeurs de d_{hkl} correspondent à celle obtenues sur les FFT en Figure 4-6 ²³⁷	140
Tableau 5-1 : Angle de goutte d'eau mesuré sur graphite, graphite + 2-Clip- C_{10} et graphite + 2-Clip- C_{10} -Acide.	178

Introduction générale

Difficile d'introduire de manière originale un sujet aussi étudié que celui des nanoparticules. Cependant, ce qui ressort de la plupart des études est que le nano-monde recèle des surprises liées à l'effet de taille qui conduit à avoir une augmentation du rapport surface/volume. C'est ce qui explique, par exemple, pourquoi il y a un fort engouement pour les nanomatériaux utilisables en catalyse. À cette échelle, les nanomatériaux cristallins (nanocristaux) possèdent des arêtes et sommets qui sont de bons sites catalytiques¹. Il en est de même pour les nanocristaux magnétiques. En effet, en ayant des nano-objets sphériques magnétiques de l'ordre de quelques nanomètres, l'aimantation (le moment magnétique par unité de volume) est plus importante qu'à l'état massif²⁻⁵. Ces deux exemples illustrent bien la nécessité de savoir synthétiser de tels objets. Il a alors été nécessaire de créer et optimiser des protocoles de synthèses de manière à avoir des objets de taille contrôlée. Ces avancées sont aussi accompagnées de progrès dans la modélisation de tels systèmes et la caractérisation des nanoparticules, *via* différentes microscopies notamment. De plus, à cause de certains phénomènes physico-chimiques, il est crucial d'avoir des entités qui soient aussi homogènes en forme, voire en composition. L'hétérogénéité de ces paramètres conduit, en effet, à avoir une organisation non régulière sur surface⁶. Or, le contrôle de l'organisation sur surface est primordial pour des applications relatives dans le milieu de l'enregistrement magnétique.

Si nous revenons au cas des nanoparticules magnétiques, il peut y avoir coexistence de nano-objets ayant des moments magnétiques différents. Cette caractéristique est un réel frein technologique pour des applications liées à l'enregistrement magnétique. Dans le cas d'un disque dur, les bits d'informations sont composés de plusieurs nanocristaux magnétiques qui ont deux possibilités de « réponses magnétiques » correspondant à des moments magnétiques de sens différents. Si ces derniers ne sont pas identiques, alors il peut y avoir une diminution de la capacité de stockage due à des moments magnétiques qui sont modifiés par des effets liés notamment à la température. D'ailleurs l'augmentation de la capacité de stockage est un réel verrou technologique. Comme nous l'avons vu plus haut, chaque bit d'information est composé de plusieurs nanocristaux magnétiques. La « clef » à ce verrou serait alors d'augmenter la capacité de stockage en augmentant la densité surfacique de bits d'information. En d'autres termes, la solution consiste à avoir une correspondance entre un seul et unique nanocristaux et un bit d'information. En revanche, les interactions qui existent entre les nanocristaux empêchent d'avoir cette équivalence. Plus précisément, il y a une telle proximité physique que lorsque nous voulons changer l'aimantation d'une nanoparticule, les nanoparticules voisines voient aussi leur aimantation modifiée^{6,7}.

C'est pourquoi, durant la thèse, nous nous sommes efforcés de comprendre pourquoi nous avons une telle proximité, comment l'hétérogénéité en forme et en taille pouvait modifier l'organisation et comment éviter cette hétérogénéité. Mais surtout nous avons cherché à apporter une solution à ce défi technologique. Toutes les réponses à ces questions seront détaillées dans le premier chapitre de cette thèse. Pour mettre en application la solution que nous avons proposée, il nous fallait choisir un matériau magnétique et être capable de le synthétiser. Nous avons porté notre choix sur les nanoalliages de CoPt et CoPt₂ pour leurs propriétés magnétiques intéressantes mais aussi parce que le laboratoire d'accueil a de l'expérience dans la synthèse du Co_xPt_{100-x} par la méthode dite de transfert de phase liquide-liquide^{8,9}. Cette synthèse sera présentée au chapitre 2 ainsi que le contrôle de forme de ce nanoalliage et de nanocristaux de

$\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x}$ et de platine. De plus, nous avons développé une nouvelle synthèse haute température pour former des nanocristaux de CoPt et CoPt_2 . De par sa nature de nanoalliage, i.e. un mélange d'atomes de natures différentes sans une quelconque ségrégation, il peut y avoir un désordre ou un ordre chimique. Des caractérisations structurales et des mesures magnétiques ont permis de confirmer que nous avons effectivement un désordre chimique au sein des nanoparticules après synthèse. Nous avons alors étudié la mise en ordre de ces deux matériaux magnétiques par différents protocoles de recuits qui seront traités dans les chapitres 3 et 4. Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons réalisé une étude modèle portant sur le contrôle de la distance entre chaque nanoparticule. Pour ce faire, nous avons utilisé des molécules organiques de la famille des trisilbènes capables de s'auto-assembler sur graphite et former des réseaux nanoporeux¹⁰⁻¹⁵. L'utilisation de ce type de réseau est privilégiée pour réaliser des systèmes 'hôte invité' aptes à « piéger » des nanoparticules de platine afin d'avoir un assemblage dirigé de nanocristaux.

Chapitre 1 : État de l'art

Actuellement, les dispositifs pour l'enregistrement magnétique, tels que les disques durs, tendent à atteindre leur limite de capacité de stockage. Une solution serait d'augmenter le nombre de bits d'information au sein d'un disque dur. De l'ordre de 50 nm, chaque bit est composé d'un ensemble de nanoparticules, impliquant de stocker l'information sur une assemblée de nano-objets magnétiques. La solution envisageable serait alors d'avoir des bits d'information plus petits, en utilisant une seule nanoparticule qui représenterait alors un bit d'information. Cependant, même si des nanoparticules plus petites ont déjà été obtenues, elles étaient de natures différentes et surtout leurs propriétés magnétiques étaient trop faibles pour être utilisées en enregistrement. De plus, différents facteurs physico-chimiques difficiles à contrôler justifient le manque de nanoparticules magnétiques de quelques nanomètres de diamètres.

Le premier concerne l'homogénéité de ces bits d'informations. Ceux-ci doivent non seulement être petits mais surtout avoir la même taille et la même forme. Or, ce sont des caractéristiques qui ne sont pas toujours observées après synthèses, que ce soit pour des nanoparticules magnétiques ou non. Le second facteur est relatif au positionnement des nano-objets. Bien qu'il faille optimiser la densité surfacique de nanoparticules magnétiques sur la surface du support utilisé, il est toutefois crucial de respecter deux conditions sur la distance entre les nano-objets. Il faut, d'une part, une distance suffisamment petite pour éviter les interactions dipolaires magnétiques (phénomène déjà rencontrés actuellement dans les disques durs notamment) et d'autre part, une régularité de cette distance sur l'ensemble du support magnétique pour des raisons d'ingénierie. Or, cet espacement évolue avec la taille et la forme des nanoparticules, appuyant encore la nécessité d'avoir des bits homogènes. Ainsi, un système organisé sur longue distance de bits et possédant un espacement raisonnable s'avérerait être la solution idéale (Figure 1-1). Jusqu'à présent, ces conditions ne sont néanmoins jamais complètement remplies avec les assemblages de nanoparticules.

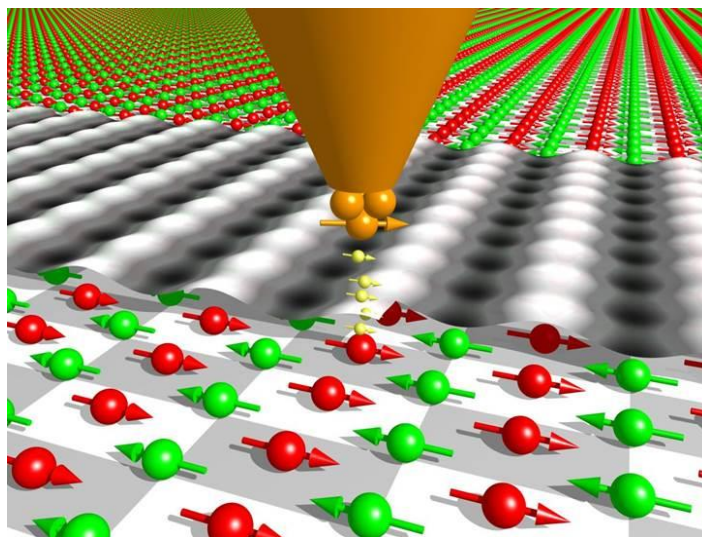


Figure 1-1 : Modèle d'organisation de nanoparticules magnétiques (d'après ¹⁶).

C'est pourquoi ce chapitre sera dédié d'abord à différents rappels. Les premiers d'entre eux concerneront les notions et définitions liées au magnétisme : nous ne rentrerons pas dans les détails mais nous nous attarderons plutôt sur les grandeurs magnétiques à comprendre et maîtriser pour des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Puis nous consacrerons une partie de ce chapitre aux nanoparticules de manière générale. Comme il y a une multitude de thèses, articles et revues sur le sujet, nous nous concentrerons essentiellement sur les

différentes caractéristiques (structures et morphologies notamment) capables d'influencer les propriétés physiques déjà répertoriées dans la littérature, mais aussi sur les différentes méthodes de synthèse de celles-ci.

Enfin, nous expliquerons les limitations rencontrées avec les assemblages de nanoparticules. Plus particulièrement, les forces mises en jeu qui expliquent pourquoi aucun assemblage de petites nanoparticules n'est actuellement utilisé dans l'enregistrement magnétique. Cette partie doit être comprise et maîtrisée. Sans cela, il serait délicat de trouver les meilleures solutions possibles pour remédier à ce défi technologique, cet objectif ayant en grande partie conditionné ce travail de thèse.

1) Propriétés magnétiques

Comme beaucoup de propriétés physiques, le magnétisme observé à l'échelle de la nanoparticule est différent de celui observé à l'échelle macroscopique. Dans cette partie, nous allons définir et expliciter les comportements observés à l'état massif des métaux de transitions et voir quelles sont les différences à l'échelle nanométrique.

1) Le magnétisme à l'état massif

a) Quelques définitions du magnétisme à l'état massif

Pour expliquer un phénomène physique, rien de tel qu'un bon exemple connu et compréhensible, comme la boussole dont l'existence et la fonction sont liées au magnétisme. Une aiguille, qui présente un moment magnétique non nul s'oriente par rapport au champ magnétique terrestre, dont l'extrémité indique alors le Pôle nord. Si on rapproche un fil conducteur parcouru par un courant proche de la boussole alors l'aiguille est légèrement déviée. Cette déviation est due à la formation d'un champ magnétique provoqué par un déplacement d'électrons¹⁷. Cet exemple illustre parfaitement le lien entre le champ magnétique et le mouvement de charges.

À l'échelle atomique, il existe trois contributions au magnétisme. Les deux premières relèvent des deux composantes du moment magnétique propre aux électrons entourant le noyau de l'atome : le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbitalaire (mouvement des électrons). La troisième contribution vient du couplage entre ces deux moments. On parle aussi de couplage spin-orbite^{3,17,18}.

Dans le cas des métaux, il y a une forte délocalisation des électrons qui est caractéristique de la liaison métallique. Ainsi, les recouvrements d'orbitales sont plus importants. Il est alors possible de décrire la fonction d'onde des électrons (dont la norme au carré représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume) comme étant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. La forte délocalisation induit aussi des échanges d'électrons entre atomes, qui peuvent donner lieu à un changement d'orientation de l'électron. On parle d'interaction d'échange. Le spin de l'électron peut alors changer d'orientation. Selon le signe de l'énergie d'interaction d'échange (I_E), on observe différents comportements. Si I_E est positif, alors les moments magnétiques de spin sont parallèles entre eux. On a un état ferromagnétique. En revanche, si cette énergie est négative le système est antiferromagnétique (moments magnétiques de spin antiparallèles)^{2,3,5,17,19-23}.

Dans les solides, les atomes des métaux de transitions sont liés entre eux et sont ordonnés selon une structure cristalline^{24,25}. Dans cette configuration, les atomes n'ont plus leurs orbitales d dégénérées : on a une levée de dégénérescence. Les orbitales atomiques sont alors liées à la structure cristalline. Le moment orbital (dépendant du mouvement de l'électron autour de l'atome) est alors très faible, voire nul. Cela fait ainsi grandement diminuer le couplage spin-orbite. La structure cristalline a donc une influence sur les moments magnétiques. Cette influence est quantifiée par une énergie dite d'anisotropie magnéto-cristalline^{2,3,5,17,18}. Cette énergie évolue de la même manière que le couplage spin-orbite. Dans le cas des métaux de transition, cette énergie est faible, car le couplage spin-orbite l'est aussi. Les métaux qui ont ce comportement magnétique sont alors dits « mous », car il faut peu d'énergie pour ramener l'aimantation (moment magnétique par unité de volume) à zéro. Dans le cas des terres rares, le phénomène inverse est observé. L'interaction entre les orbitales atomiques et la structure cristalline est plus faible. Cela conduit à un couplage spin-orbite plus important et donc une énergie d'anisotropie magnéto-cristalline plus grande. On parle alors de matériau magnétiquement « dur »¹⁸. Plus cette énergie est grande, plus il est difficile de ramener l'aimantation à zéro^{3,5,18,26}.

Différentes énergies sont donc à prendre en compte en magnétisme, comme par exemple les énergies d'interaction d'échange (E_E) et l'énergie liée à l'anisotropie magnéto-cristalline E_{AMC} . Cependant, cette dernière fait partie d'un ensemble d'énergies d'anisotropies^{2,3,5,8,17,18} que nous allons décrire.

b) L'énergie d'anisotropie

Comme son nom l'indique, l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline dépend de la cristallinité. Selon celle-ci (hexagonale, cubique, tétragonale,...), cette énergie s'exprime différemment. Dans le cas d'un cristal cubique elle s'exprime selon l'équation ci-dessous.

$$E_{AMC}^{cubique} = \int_V K_1(a_1^2 a_2^2 + a_1^2 a_3^2 + a_2^2 a_3^2) + K_2(a_1^2 a_2^2 a_3^2) + \dots dV$$

Cette énergie est une intégrale de volume liée aux constantes d'anisotropie K_i d'ordre i ($i = 1, 2, \dots$) et aux angles α_i entre l'aimantation et les axes d'un cristal de symétrie cubique ($a_i = \cos \alpha_i$ et $i = 1, 2, 3$). Dans le cas d'une symétrie tétragonale (exprimée dans les coordonnées sphériques), cette énergie est aussi fonction des constantes d'anisotropies K_i .

$$E_{AMC}^{tétragonale} = \int_V K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots dV$$

Avec une symétrie tétragonale, l'énergie est liée aux constantes d'anisotropies et à l'angle θ entre l'aimantation et l'axe c . Pour ces deux énergies, le second terme est souvent négligé, ainsi que ceux d'ordre supérieur^{2,3,5,23,27}. L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline est alors définie comme :

$$E_{AMC}^{tétragonale} = K_1 V \sin^2 \theta$$

Il a été déterminé à l'état massif la constante d'anisotropie pour différents matériaux (Figure 1-2). Selon cette figure, il semblerait qu'il y ait une influence de la cristallinité sur la constante d'anisotropie. Les matériaux cubiques, du fait du plus grand nombre d'axe de facile aimantation, ont une valeur de constante d'anisotropie plus faible, comparé aux matériaux ayant une structure hexagonale ou tétragonale. Ces deux dernières structures possèdent des ordres de symétries inférieurs à celles du réseau cubique. Il y a donc bien une influence de la structure cristalline sur l'anisotropie magnétique. Parmi les matériaux les plus intéressants, c'est-à-dire ceux présentant une forte anisotropie magnétique, il y a le FePt, les alliages à base de samarium, le pentacobalt d'yttrium YCo_5 et l'alliage cobalt platine CoPt.

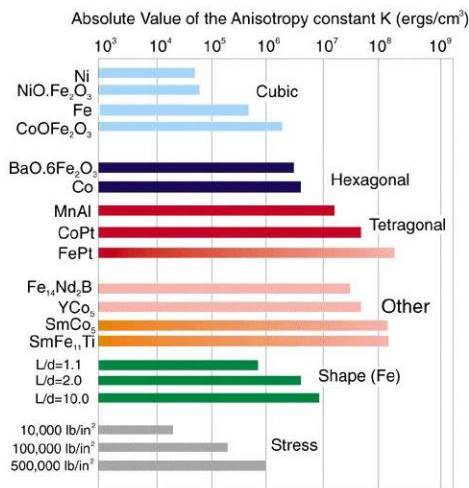


Figure 1-2 : Constante d'anisotropie magnétique pour une variété de matériaux de structures cristallines différentes à l'état massif¹⁹.

Plusieurs phénomènes jouent sur l'aimantation des atomes et des matériaux. Différentes orientations sont alors privilégiées. Il peut y avoir entre atomes des orientations différentes (spontanément ou non), induisant alors des états magnétiques différents.

c) Les états magnétiques

Comme tout moment, le moment magnétique est un vecteur possédant un sens et une orientation. Selon le sens et l'orientation de ce vecteur sur les atomes, différents comportements magnétiques peuvent être observés^{3,5,17} (Figure 1-3). Le cas le plus général est le paramagnétisme. C'est une configuration où les moments ont des sens et orientations aléatoires. Plusieurs éléments chimiques sont paramagnétiques à température ambiante comme par exemple le platine, le palladium, le tungstène, l'aluminium, le sodium²⁸,...

Le ferromagnétisme est un état où les différents moments ont des orientations identiques (Figure 1-3-A). Les exemples les plus connus de matériaux ferromagnétiques sont le fer, le nickel et le cobalt^{3,30}. Deux autres états sont rencontrés dans la littérature. Le premier est l'antiferromagnétisme, où les moments sont alignés mais il y a une alternance régulière des orientations parallèles et antiparallèles. La somme de ces moments est alors nulle (Figure 1-3-B). Le second cas est décrit comme possédant des moments alignés, parallèles et antiparallèles mais de somme non nulle (Figure 1-3-C). On a alors un état ferrimagnétique. Pour ces derniers exemples, on dit que le matériau possède une aimantation spontanée car il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ pour induire un moment magnétique. Enfin, si on considère un matériau

qui ne possède aucun moment magnétique, on dit que le matériau est diamagnétique. À noter que le moment magnétique peut s'exprimer en ampère-unité de surface ($A.m^2$), en unité électromagnétique de courant (e.m.u), voire par rapport au magnéton de Bohr, μ_B , qui est une constante physique. Le champ magnétique peut quant à lui s'exprimer en ampère par mètre ($A.m^{-1}$) ou en Oersted (Oe)^{2,3}.

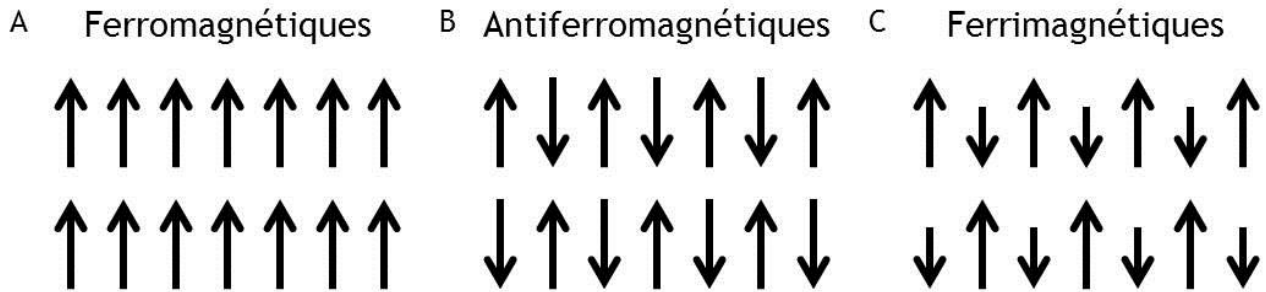


Figure 1-3 : Schéma de la disposition de spin dans le cas (A) du ferromagnétisme, (B) de l'antiferromagnétisme et (C) du ferrimagnétisme (d'après ²⁹).

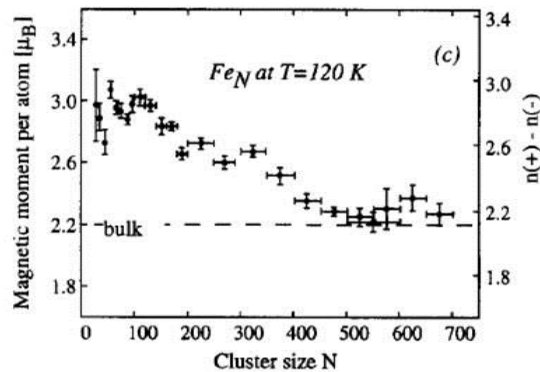


Figure 1-4 : Evolution du moment magnétique par atome de fer en fonction de la taille du cluster (d'après ³⁰).

Pour un matériau massif, il y a des phénomènes supplémentaires qui apparaissent. Expérimentalement, la valeur du moment magnétique mesurée sur un matériau massif est souvent plus petite que celle obtenue théoriquement. Plus la taille augmente, plus l'aimantation diminue^{30,31} (Figure 1-4). Cela s'explique par le fait que les moments magnétiques sont alignés localement dans une direction. Cela vient de la formation de domaines magnétiques qui permet de minimiser l'énergie du système, empêchant les moments de s'aligner entre eux sur de larges distances, induisant donc un désordre. Chaque région ayant des moments magnétiques dans la même direction est appelée « domaine de Weiss », ces derniers étant séparés par des frontières appelées « paroi de Bloch »^{3,5,8} (Figure 1-5).

Pour obtenir un seul et même domaine, il est nécessaire d'uniformiser le sens des moments magnétiques et donc, de « détruire » les parois de Bloch. Pour cela, on peut appliquer un champ magnétique H selon une direction, ce qui va faire grossir les domaines les plus énergétiquement favorables, i.e. ceux dont les moments magnétiques ont la même direction que le champ appliqué^{3,27}. Selon le matériau et la température de travail, le moment magnétique atteindra sa valeur maximale plus ou moins facilement. Une manière de déterminer cette valeur est de faire une mesure de courbe d'aimantation ou de cycle d'hystérésis².

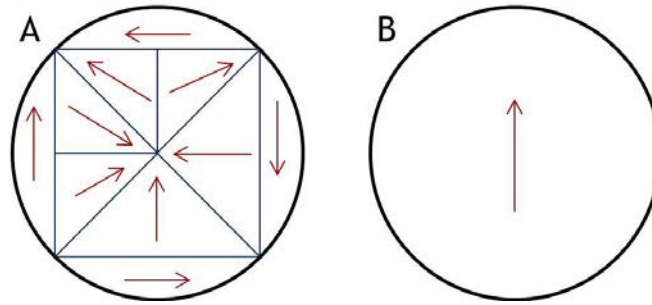


Figure 1-5 : Schéma représentant (A) plusieurs domaines de moment magnétiques d'orientations différentes (flèches rouges) (domaine de Weiss) séparés par des parois de Bloch ; (B) schéma représentant un monodomaine après l'application d'un champ (d'après ²⁷).

En effet, la courbe d'aimantation renseigne sur le comportement qu'adopte un matériau lorsque le champ magnétique appliqué passe de 0 à une valeur de champ finie. En faisant varier le champ magnétique d'une valeur H à $-H$, on obtient ce qu'on appelle une courbe d'hystérésis (Figure 1-6). Cette mesure peut se faire via différentes techniques comme le magnétomètre à échantillon vibrant (appelé par la suite VSM, pour Vibrating Sample Magnetometer) ou le dispositif d'interférence quantique supraconducteur, appelé plus communément SQUID (de l'anglais Superconducting QUantum Interference Device)³. A noter que la mesure du moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué se fait souvent à température ambiante ou à très basse température (quelques Kelvin) afin de minimiser l'influence de l'énergie thermique.

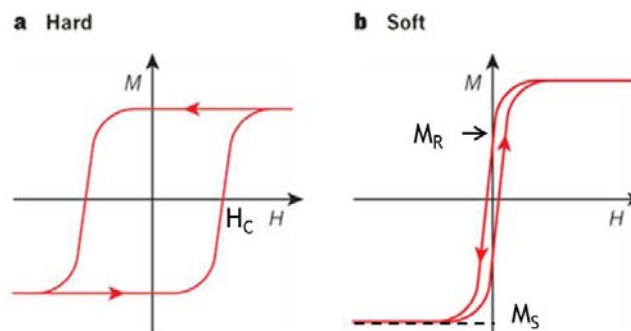


Figure 1-6 : Exemple de courbe d'hystérésis d'un matériau (a) dur et (b) mou³².

Lors de la désaimantation (diminution du champ appliqué H), le champ a une orientation opposée à celui appliqué lors de l'aimantation. Cela conduit donc à une rotation des moments magnétiques et à la formation de domaines. Mais ces deux phénomènes n'agissant pas de manière linéaire, il y a alors un décalage entre la courbe d'aimantation et la courbe de désaimantation^{3,33}. Différentes grandeurs physiques découlent de cette courbe^{2,3,5,8,17,19,21,23,34}. La première est le champ coercitif H_c . Elle renseigne sur le champ nécessaire à appliquer pour annuler l'aimantation d'un matériau. Plus cette valeur est grande, plus il est difficile de renverser l'aimantation et plus on a un matériau « dur ». Inversement, un matériau « mou » aura un champ coercitif faible. La valeur de H_c sera également d'autant plus grande que la température sera petite. La seconde grandeur mesurée sur cette courbe est l'aimantation rémanente M_R . Celle-ci est définie comme étant l'aimantation du matériau à champ nul. Plus sa valeur est grande, plus le champ magnétique à appliquer pour atteindre l'aimantation à saturation, M_s , sera faible. L'aimantation est souvent normalisée car elle dépend de la quantité de matière présente sur l'échantillon, ce qui rend les études comparatives plus compréhensibles.

De façon remarquable, il est aussi possible qu'un matériau ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique devienne paramagnétique³. Tout dépend des énergies mises en jeu. À température ambiante, le fer à l'état massif est ferromagnétique. En revanche si la température augmente, l'énergie thermique $k_B T$ augmente (avec k_B la constante de Boltzmann) et l'aimantation tend à s'annuler. Cela s'explique par le fait que cette énergie thermique va à l'encontre des couplages d'échange. Il existe alors une température de transition entre ces deux états magnétiques nommée température de Curie (T_C)^{3,17}.

Pour résumer, le magnétisme à l'état massif est déjà bien défini dans la littérature. Cependant, la diminution de la taille vers l'échelle nanométrique induit de nouveaux phénomènes spécifiques au nano-monde.

2) Effets de taille

a) Magnétisme à l'échelle du nanomètre

À l'échelle nanométrique, certains comportements physiques sont modifiés à cause du changement de dimension. Cela s'explique par la différence de rapport entre la surface et le volume, qui peut excéder la valeur de 1 dans le cas des nanoparticules. On retrouve alors à l'échelle nanométrique un plus grand pourcentage d'atomes en surface, qui possèdent moins de premiers voisins que les atomes centraux. Il en découle plusieurs conséquences (Figure 1-7).

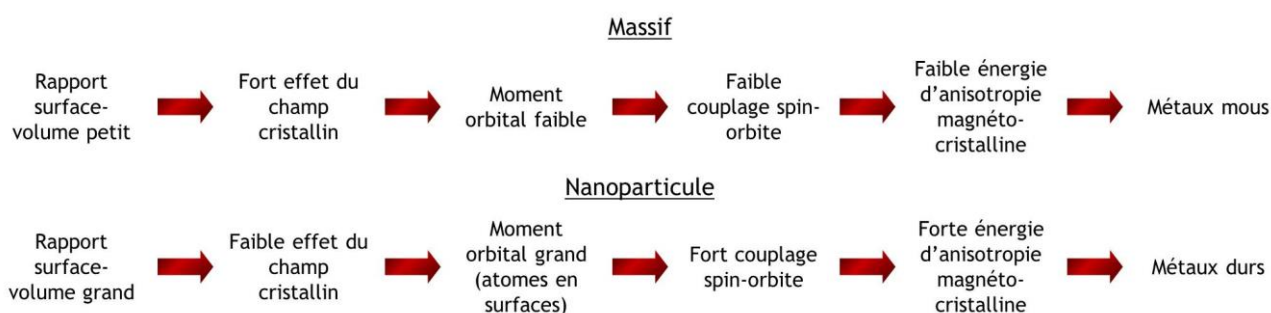


Figure 1-7 : Bilan des différents effets de taille sur le comportement magnétique d'un métal de transition à l'état massif et à l'échelle nanométrique.

La première conséquence concerne la diminution du champ cristallin, provoquant alors une augmentation du moment orbital et du couplage spin-orbite. L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline augmente alors^{2,5,8,19}. Par ailleurs, le fait d'avoir moins de premiers voisins diminue la délocalisation des électrons. Contrairement au diagramme d'orbitales moléculaires du matériau massif, où les niveaux d'énergies de valence sont très proches et forment des bandes d'énergie, on retrouve ici des états discrets. Ainsi, chaque atome voit son moment magnétique de spin local augmenter. Le moment magnétique des atomes en surface est alors plus grand que ceux des atomes centraux. Ce phénomène s'accroît de plus en plus lorsque la taille de la nanoparticule diminue^{2,8,19,34}. Enfin, on notera qu'il est possible d'avoir des matériaux présentant des propriétés ferromagnétiques à l'échelle nanométrique mais pas à l'état massif. Cette observation a été faite pour le rhodium notamment³⁵.

b) Le superparamagnétisme

Cependant, il subsiste encore un effet de la taille sur certains de ces états magnétiques. En effet, à l'état massif, il y a des domaines de Weiss qui induisent une forte diminution du moment magnétique mesuré. Du fait de l'épaisseur non nulle des parois de domaines, le nombre de ces domaines diminue avec le volume et il existe une taille pour laquelle il n'y a qu'un domaine magnétique. Dans cette configuration, si une nanoparticule théoriquement ferromagnétique est en dessous de cette taille critique, il peut être observé un renversement spontané de l'aimantation du nano-objet (qui est la somme des moments atomiques par unité de volume), ce qui conduit à un état proche du paramagnétisme. On dit alors que la nanoparticule est dans un état superparamagnétique^{2,3,5,8,36}. Toutefois, il est possible de revenir à un état ferromagnétique en changeant un paramètre : la température. Ce paramètre est en effet le principal acteur du renversement d'aimantation, puisque l'énergie thermique, $k_B T$ peut être plus grande que l'énergie magnétique, KV . Comme pour la température de Curie, il existe donc une température où l'on observe la transition entre un état superparamagnétique et ferromagnétique. Celle-ci s'appelle température de blocage (T_B)^{3,5}. Ce terme de blocage définit bien la transition d'un état où les moments sont désordonnés (superparamagnétisme) à un état où les moments sont orientés et bloqués (ferromagnétisme).

Comme pour la mesure des champs coercitifs, il existe différentes techniques pour déterminer la température de blocage³, comme celle basée sur l'évolution de la valeur du moment en fonction de la température (Figure 1-8). En pratique on utilise un protocole de mesure pour déterminer des courbes de refroidissement sans champ et avec champ appelé ZFC-FC (pour Zero Field Cooled-Field Cooled).

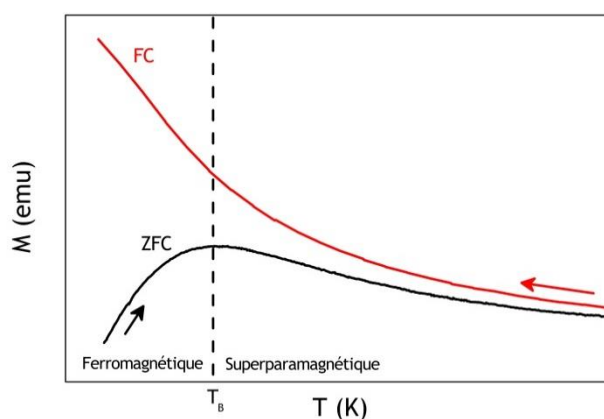


Figure 1-8 : Exemple de courbes ZFC-FC.

Ce protocole consiste à diminuer la température d'une enceinte (appelé PPMS, cf. Annexes), par l'intermédiaire d'une électronique, dans laquelle il y a un échantillon magnétique. Dans notre cas, la température la plus basse est de 3 K. Dans ces conditions, les énergies thermiques sont très faibles et pour un échantillon superparamagnétique à température ambiante, on peut avoir un état ferromagnétique (ou non selon les matériaux). Un faible champ magnétique (environ 100 Oe) est appliqué puis on augmente la température. À chaque degré, le moment magnétique est mesuré jusqu'à atteindre la température ambiante. On a alors la courbe dite de ZFC. On détermine la valeur de T_B comme le maximum de cette courbe, marquant la transition de l'état ferromagnétique à l'état superparamagnétique. Ensuite, on fait diminuer la

température jusqu'à 3 K avec le champ magnétique. On a alors accès à la courbe FC, qui en pratique est moins exploitée mais nous renseigne sur l'intensité des interactions magnétiques entre nanoparticules dans l'échantillon. Il est possible d'accéder à cette courbe en mesurant l'aimantation non pas en descendant la température, mais lors d'une seconde remontée en température (après avoir effectué une courbe ZFC). C'est d'ailleurs cette deuxième configuration qui a été employée lors de la thèse.

Différents paramètres influent sur les températures de blocage, les valeurs de H_C , M_R et M_S et la forme des courbes d'hystérésis. Il y a d'une part les paramètres propres aux conditions de mesures, en l'occurrence la valeur du champ appliqué (dans le cas des courbes ZFC) et la température de travail (cas des courbes d'hystérésis). En général plus le champ appliqué est grand plus la valeur de T_B est faible³⁷⁻⁴². À l'inverse, plus la température de travail sera grande, moins le champ coercitif H_C sera grand puisque l'on se rapproche de la température de blocage. On observe alors à basse température une ouverture de cycle. D'autre part, la valeur du moment mesurée pour ces deux expériences est liée au rapport signal sur bruit, donc à la quantité de matière de l'échantillon. Aussi dans le cas des nanoparticules, la température de blocage et H_C augmentent avec la taille^{2,8}. Ce comportement est très souvent vérifié dans la littérature jusqu'à une taille critique. Cette taille critique correspond à la taille pour laquelle il y a plus d'un domaine magnétique au sein de la nanoparticule. Au-delà, on observe une diminution du champ coercitif avec l'augmentation de la taille. Cela a été vérifié expérimentalement pour des nanoparticules de CoO de tailles de plus de 10 nm⁴³.

Ces différentes mesures permettent au final de remonter à la constante d'anisotropie magnéto-cristalline K . Comme nous l'avons vu à l'état massif, la structure cristalline bloque le mouvement des électrons selon une direction cristalline. Cela explique pourquoi les moments orbitaux sont faibles à l'état massif. On a alors un conditionnement du moment magnétique par la structure cristalline. Un moment magnétique s'orientera plus facilement selon la direction du champ magnétique appliqué si celui-ci est aligné selon une direction cristalline du matériau. On dit alors que l'on a un axe « de facile aimantation » (de la même manière qu'il y a un axe de facile aimantation pour les nanoparticules anisotrope (cf. L'énergie d'anisotropie))^{3,5,8,44}. Cet axe est propre à la structure cristalline et donc à la nature du matériau. Expérimentalement, il est possible de remonter à une valeur de la constante d'anisotropie par l'intermédiaire de la température de blocage. La température de blocage définit la température à partir de laquelle l'aimantation de chaque nanoparticule peut se retourner. Plus précisément, la barrière d'énergie que le système (les nanoparticules) doit franchir pour retourner l'aimantation s'écrit de la façon suivante (déterminé par l'intermédiaire du modèle de Stoner-Wohlfarth qui permet de modéliser le retournement de l'aimantation dans les nanoparticules monodomaines ferromagnétiques^{2,8,23,45}).

$$\Delta E = K_{\text{eff}} V$$

Ici, K_{eff} est la constante d'anisotropie effective et V le volume de la nanoparticule. Cette constante regroupe les constantes d'anisotropies magnéto-cristalline mais aussi les interactions dipolaire magnétique, l'anisotropie de forme et de surface. Chaque nano-objet possède une forme et une taille et chacun de ces paramètres influe donc sur l'énergie d'anisotropie magnétique. L'anisotropie de forme est liée au champ démagnétisant, champ formé à la surface d'un objet magnétique et tend à s'opposer au champ magnétique interne du matériau. Dans le cas

d'une sphère, ce champ démagnétisant n'a pas d'influence sur l'orientation du moment. Le moment magnétique sera alors dans une orientation aléatoire. En revanche, si nous considérons un objet de forme anisotrope (ellipse, bâtonnet,...), alors le champ démagnétisant s'orientera de telle sorte à minimiser son énergie^{3,5,8,18}. En d'autres termes, elle sera orientée selon l'axe le plus long, l'aimantation suivant également ce même axe. Bien que l'intensité de l'aimantation soit atténuée par le champ démagnétisant, il sera possible d'induire l'aimantation dans un sens préférentiel. Le champ coercitif sera alors plus grand que dans un objet isotrope. La troisième anisotropie concerne l'anisotropie de surface. Elle est observée pour des films minces et les nanoparticules. Les atomes présents en surface d'un film sont dans un environnement différent de ceux au cœur du film. Il y a alors une brisure de symétrie entre le cœur et la surface. Les moments magnétiques des atomes de la surface ont alors tendance à se mettre perpendiculairement à la surface du film ou des facettes de la nanoparticule¹⁸. Enfin, concernant les interactions dipolaires magnétiques, celles-ci apparaissent lorsque des nanoparticules, ayant chacune une aimantation, sont proches les unes des autres. Chaque nano-objet forme spontanément un champ magnétique qui va influencer les nanoparticules voisines (cf. III)2) Auto-assemblage de nanoparticules inorganiques).

Ayant connaissance de tout cela, il est donc possible de remonter à cette constante en utilisant les mesures faites par VSM. En effet, à la température de blocage T_B , le temps de relaxation τ d'un moment magnétique, temps nécessaire au retournement de l'aimantation, s'écrit en fonction de l'énergie thermique $k_B T_B$ et de l'énergie d'anisotropie magnétique $K_{eff} V$.

$$\tau = \tau_0 \times \exp(K_{eff} V / k_B T_B)$$

$$K_{eff} V = k_B T_B \ln(\tau / \tau_0)$$

Le temps de relaxation τ correspond au temps de mesure τ_m , valant 300 s et le pré-facteur exponentiel τ_0 est de l'ordre de 10^{-10} s ⁴⁶. Cette relation a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour déterminer la constante d'anisotropie magnétique.

Afin de choisir notre candidat, nous nous sommes basés sur les constantes d'anisotropes magnétiques obtenues à l'état massif de différents matériaux (Figure 1-2). Parmi ceux-ci, seule la synthèse de nanoparticules de CoPt est connue par le laboratoire d'accueil. Nous avons donc axé ces travaux de thèse sur la synthèse, la caractérisation et l'organisation de ce matériau par différentes techniques.

Pour résumer, la plupart des grandeurs importantes du magnétisme viennent d'être définies. Toutes ces grandeurs sont fortement dépendantes du matériau étudié (Figure 1-2), la structure cristalline et l'agencement des atomes dans une nanoparticule ayant une incidence directe sur les propriétés physiques (que ce soit en magnétisme⁴⁷ ou en optique⁴⁸). Dans le sous-chapitre suivant, nous allons donc rappeler quelques types de nanoparticules et nous étudierons aussi en plus en détail les nanoalliages magnétique de type CoPt.

II) Caractéristiques et méthodes de fabrication de nanoparticules

1) Propriétés structurales de nanoparticules

Comme tout objet de la vie courante, les nanoparticules possèdent des formes particulières et donc des morphologies qui peuvent être spécifiques à la structure cristalline du nano-objet. Ces morphologies vont maintenant être détaillées.

a) Les polyèdres de Wulff

Nous l'avons brièvement vu précédemment : les atomes peuvent s'arranger de manière ordonnés (cf. 1) Le magnétisme à l'état massif), i.e. il existe un motif qui se répète selon les trois directions de l'espace^{24,25}. On a alors un matériau cristallin. On dit qu'un matériau est amorphe si, au contraire, ces atomes sont positionnés de manière désordonnée sur longue distance. L'un des exemples les plus connus est le verre²⁶. Dans notre cas, nous travaillons avec des matériaux cristallins. Plusieurs types de réseaux cristallins existent et ont été défini par Bravais. Il existe 14 réseaux répartis en 7 familles^{24,25}. Ici, nous nous intéresserons au réseau cubique faces centrées (cfc) et tétragonale, car ce sont les deux réseaux adoptés par le nanoalliage CoPt.

Mais attention, il est important de distinguer la structure cristalline et la morphologie adoptée par une nanoparticule ayant cette même structure cristalline. En effet, à l'échelle nanométrique, un métal ou un alliage qui possède une structure cfc peut adopter différentes morphologies. Cette morphologie est déterminée *via* le principe de Wulff : la morphologie la plus stable d'un cristal est celle où l'énergie libre de surface de celui-ci est minimisée, tout en ayant une morphologie la plus proche d'une sphère. Il a été montré, dans le cas des structures cfc, que les facettes du cristal obtenues étaient principalement selon des orientations (100) et (111). Cette détermination s'est faite en se basant sur la relation de Miller et lie la tension de surface d'une facette, l'aire de celle-ci et la distance entre la facette et le centre de la nanoparticule^{19,49,50}. Les polyèdres répondant à ce critère sont au nombre de trois et sont l'octaèdre, le cuboctaèdre et l'octaèdre tronqué : on appelle ces derniers les polyèdres de Wulff^{8,19,51}.

Nous les observons souvent pour des nanoparticules assez petites. Dans le cas de certains métaux comme par exemple le palladium et le platine, lorsque la taille est inférieure à 3 nm, les différentes facettes ne possèdent pas assez d'atomes pour stabiliser énergétiquement une forme octaédrique⁵². L'énergie de surface augmente alors. Dans cette configuration, il est énergétiquement plus favorable de former des macles, qui sont des défauts tridimensionnels. On observe alors des polyèdres dits multi macles où nous retrouvons les décaèdres et les icosaèdres. Il en existe d'autres mais ce sont les seuls rencontrés durant le travail de thèse. La principale différence entre ces deux familles est la présence de différents domaines cristallins dans le cas des polyèdres multi macles^{8,19,51}.

Afin de distinguer à l'échelle nanométrique ces différentes morphologies, la Microscopie Électronique à Transmission (MET), dont le principe est détaillé en Annexes, est principalement utilisée. Comme nous pouvons le voir en Figure 1-9 et Figure 1-10, les polyèdres possèdent différentes facettes. Ce qui va être important est la manière dont le cristal nanométrique va être posé sur la surface de la grille de MET. Selon l'orientation, il sera possible d'observer sur le cliché MET la forme et éventuellement les différents domaines (dans le cas des polyèdres multi

maclés). Aussi, en voyant l'arrangement atomique, il sera possible de voir, par une transformée de Fourier (appelée par la suite FFT pour Fast Fourier Transform), différentes réflexions caractéristiques des morphologies. Par exemple, sur la FFT d'un décaèdre, qui possède 10 faces et où les indices de Miller h , k , et l sont (111) , 5 réflexions correspondant à chacune des faces seront observées (les 5 autres faces ne seront pas visibles car elles sont orientées vers la surface de la grille).

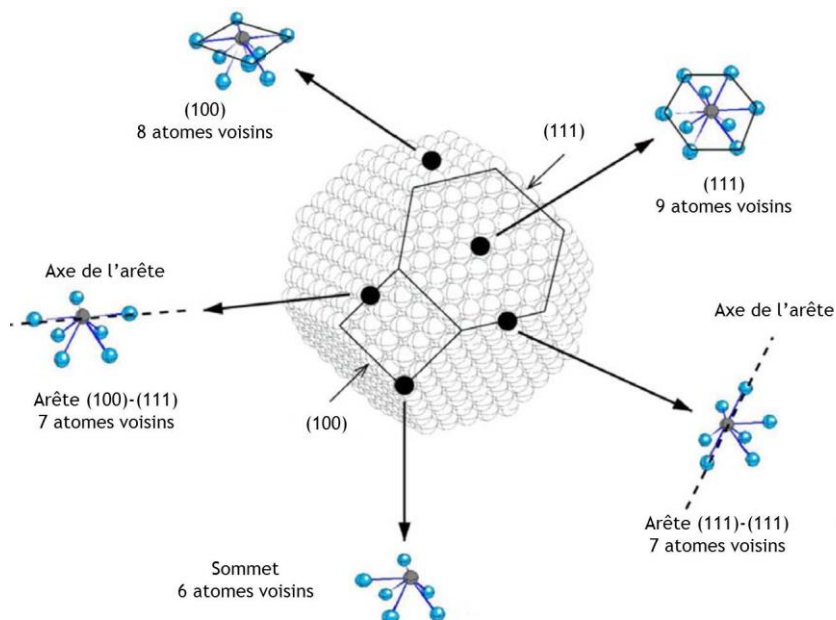


Figure 1-9 : Schéma d'un cuboctaèdre où sont précisés le nombre d'atomes voisins pour les différentes facettes ((100) et (111)), arêtes et sommets^{19,53}.

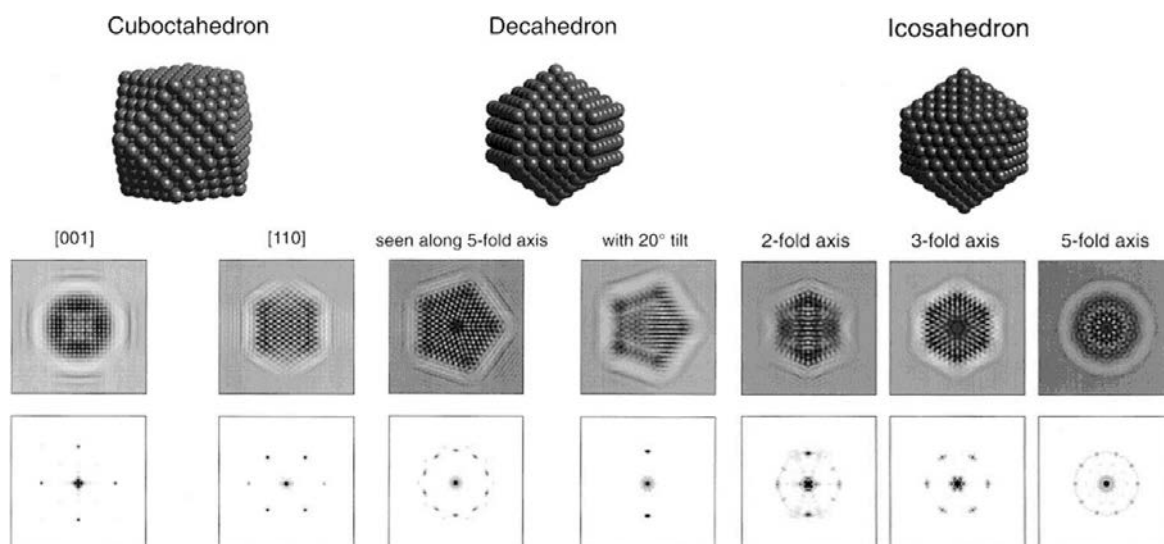


Figure 1-10 : Modélisation d'un cuboctaèdre, d'un décaèdre et d'un icosaèdre ; modélisation d'une image MET et de la FFT associée pour ces polyèdres selon différentes orientations⁴⁹.

Selon la nature et la taille des nanoparticules monométalliques, on observe différentes morphologies. Cependant, lorsqu'il y a plus d'un type d'atomes, nous pouvons observer différentes organisations internes. Aussi, bien qu'il soit possible d'avoir des nanoparticules avec plusieurs atomes de natures différentes, nous nous concentrerons uniquement sur les oxydes et les bimétalliques, ce qui est déjà suffisamment complexe.

b) Les différents types de nanoparticules bimétalliques.

Lorsque l'on forme des nanoparticules bimétalliques, il est important de savoir comment sont agencés les deux métaux car cela influe sur les propriétés du matériau. On distingue 3 types de nanoparticules bimétalliques : les nanoparticules Janus, les nanoparticules de type cœur-coquille et les nanoalliages (Figure 1-11)⁵⁴.

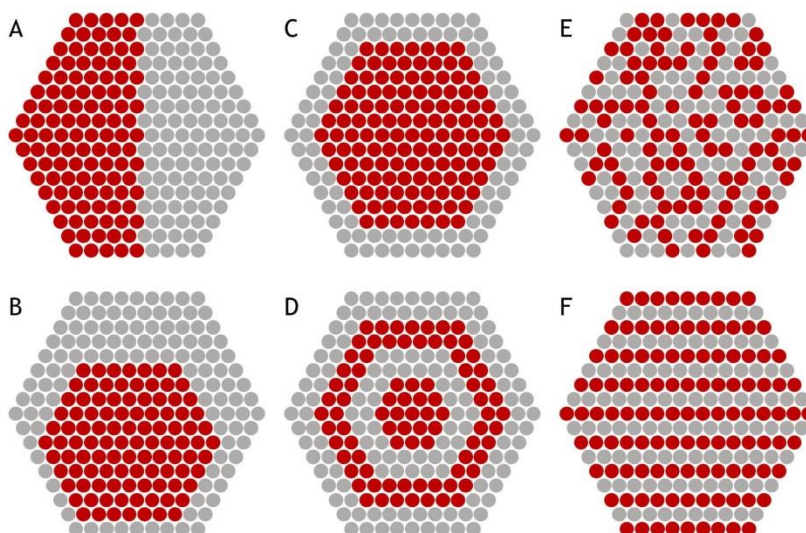


Figure 1-11 : Types de nanoparticules bimétalliques (vue en coupe) : (A et B) : nanoparticules Janus ; (C et D) : nanoparticules cœur-coquille et (E et F) nanoalliages (d'après ⁵⁴).

Les nanoparticules Janus sont constituées de deux parties où chacune est riche en un des deux matériaux, qui peuvent être des métaux, des oxydes ou des composés organiques (Figure 1-11-A et Figure 1-11-B). Il est alors possible d'avoir un nanomatériau possédant des propriétés physico-chimiques opposées comme par exemple une forte différence d'affinité avec l'eau et/ou les solvants organiques^{55,56}. De ce fait, il est possible d'induire des auto-organisations sur des surfaces hydrophiles et hydrophobes.

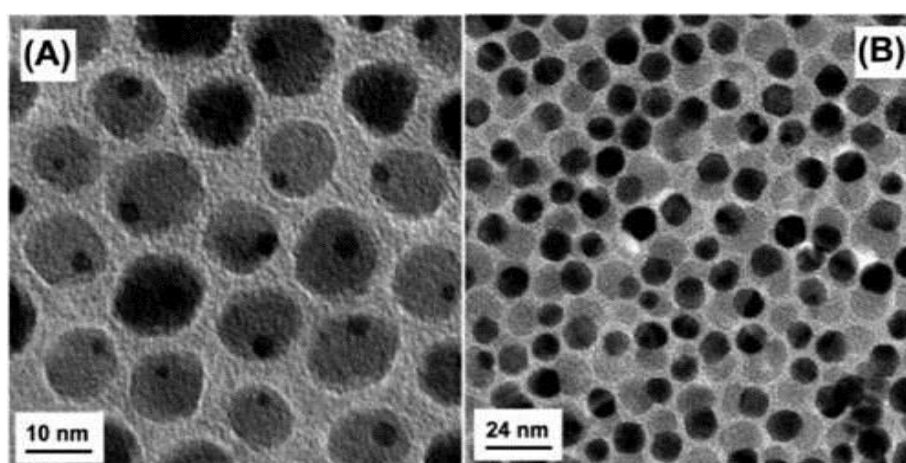


Figure 1-12 : Image de microscopie électronique à transmission de nanoparticules Janus de Fe_3O_4 -Au ayant une taille comprise entre (A) 3 et 14 nm et (B) 8 et 14 nm⁵⁷.

Il est aussi possible de synthétiser des nanoparticules ayant une partie magnétique et une autre non magnétique⁵⁷ (Figure 1-12). Deux méthodes de synthèse existent. La première consiste à former d'abord une nanoparticule monométallique puis d'y ajouter en surface le second métal

via un masque^{55,58,59}. Cette méthode est souvent réalisée par voie physique. La seconde méthode dite de séparation de phase est basée sur le mélange de deux espèces qui ne sont pas miscibles^{60,61}. Plusieurs chemins réactionnels sont possibles⁵⁸ mais ne seront pas détaillés ici. Il est à noter que nous n'avons pas trouvé dans la littérature de nanoparticules Janus bimétalliques de CoPt.

La seconde famille de nanoparticules ressemble aux nanoparticules Janus : ce sont celles de type cœur-coquille. Comme le nom l'indique, elles sont composées d'un cœur et d'une coquille de natures chimiques différentes (Figure 1-11-C). Il est possible d'avoir une configuration dite « oignon », i.e. une alternance par couche de deux espèces chimiques (Figure 1-11-D). Avec cette structure, il est possible d'observer des propriétés physiques et/ou chimiques différentes comparées aux propriétés des matériaux pris seuls. L'utilisation de métaux tels que l'or et l'argent pour faire des nanoparticules cœur-coquille or-argent (notées Au@Ag) permet l'apparition de nouvelles propriétés optiques^{62,63}. Il a été montré aussi *via* des calculs théoriques un effet de la cristallinité sur les propriétés optiques⁴⁸ (Figure 1-13).

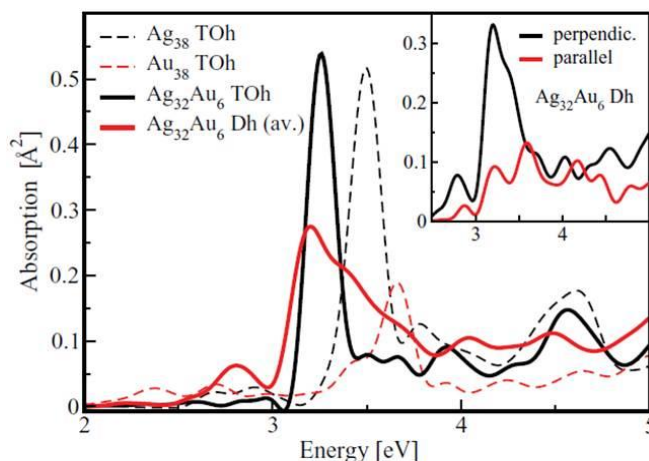


Figure 1-13 : Spectres d'absorption UV-Visible obtenus par calculs théoriques de clusters d'argent, d'or et de cœur-coquille Ag@Au et selon la symétrie 4 (TOh) et 5 (Dh)⁴⁸.

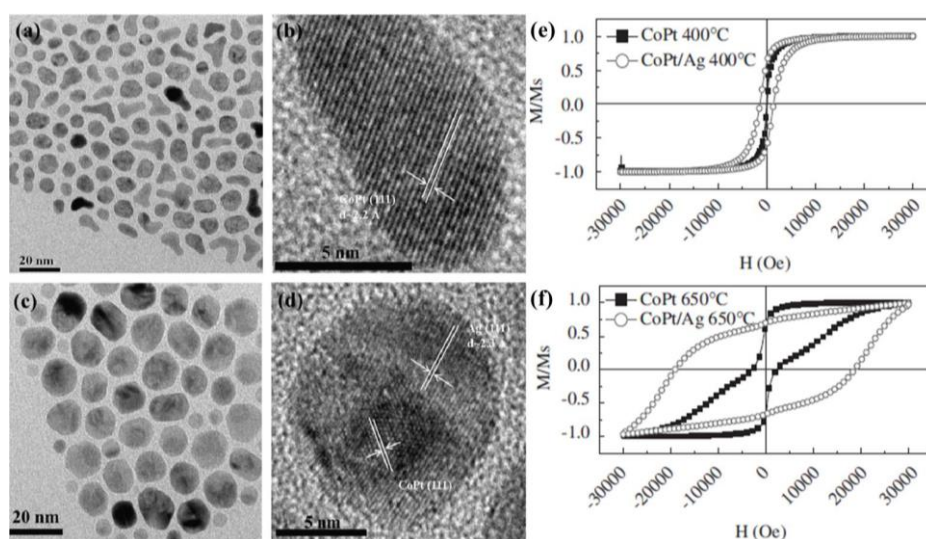


Figure 1-14 : Images de microscopie électronique à transmission du (a) - (b) CoPt et du (c) - (d) CoPt@Ag; courbes d'hystérésis de ces deux nanoparticules après recuit à (e) 400 °C et (f) 650 °C⁶⁷.

Le couplage de deux matériaux de propriétés magnétiques différentes pour former des cœur-coquille a aussi été étudié. Différentes synthèses de nanoparticules cœur-coquille à base de cobalt et de platine ont été réalisées. Il est possible que le cœur métallique soit du platine⁶⁴ ou du cobalt^{65,66}. L'épaisseur de la coquille est aussi contrôlable dans ces synthèses et dans les deux situations on retrouve un état ferromagnétique à basse température (inférieure à 66 K). Il a aussi été étudié des nanoalliages où le cœur était du CoPt entouré d'une coquille d'argent⁶⁷. Il a alors été montré que la présence d'argent permettait d'avoir un champ coercitif 6 fois plus important que sans argent (Figure 1-14). De plus, *via* une étude en diffraction des rayons X, il a été observé un ordre structural bien plus grand.

Enfin, le dernier type est celui qui nous intéresse le plus : ce sont les nanoalliages. Ceux-ci peuvent être désordonnés ou non (Figure 1-11-E et Figure 1-11-F). À l'échelle de la nanoparticule, l'ordre influe fortement sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. En effet, un ordre directionnel et positionnel induira *a priori* des propriétés plus intéressantes. C'est ce qui a été observé pour le FePt⁶⁸ et explique pourquoi nous avons choisi de travailler avec le CoPt. Ces deux nanoparticules ont la particularité de présenter une phase ordonnée $L1_0$ (pour une composition équiatomique), dont les constantes d'anisotropie sont élevées (Figure 1-2). Dans le cas de ce dernier, pour une même taille et même composition de nanoparticules, l'anisotropie magnéto-cristalline peut être multipliée par 10 en apportant un ordre directionnel et positionnel. Pour plusieurs matériaux, il a été montré que les propriétés magnétiques étaient dépendantes de la taille mais aussi de l'ordre interne de la nanoparticule. Ceci a été prouvé pour le CoPt⁶⁹, le FePt^{70,71}, le Fe₃O₄⁷² et les oxydes de manganèse (MnO₄ et le MnO⁷³) notamment.

Il existe aussi un fort effet de la structuration interne sur les propriétés physiques. Il a été comparé les spectres d'absorption UV-Visible de nanoparticules cœur-coquille d'Au@Ag, d'Ag@Au et de nanoalliages bimétalliques AgAu de l'ordre de 5 nm⁷⁴ (Figure 1-15). Il en résulte que l'on a un spectre d'absorption pour le nanoalliage décalé vers les basses longueurs d'ondes comparé aux cœur-coquilles. En revanche l'explication n'a pas été donnée de par la complexité et le nombre de paramètres qui influent sur les spectres.

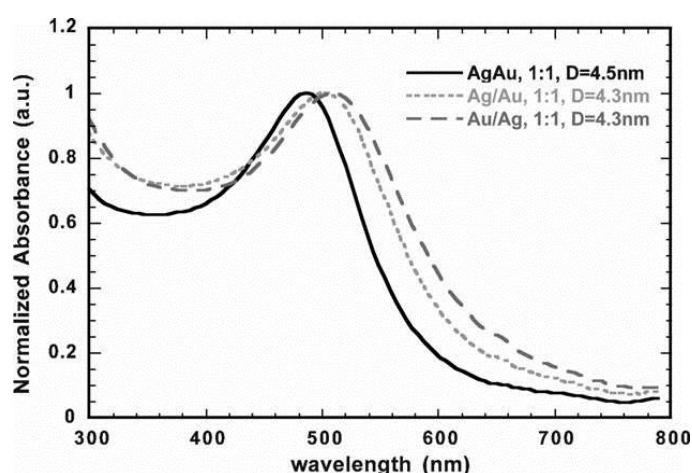


Figure 1-15 : Spectres d'absorption UV-Visible de nanoalliages et cœur-coquille à base d'or et d'argent⁷⁴.

Enfin, on notera une modification des propriétés en fonction de la forme des nanoparticules. Diverses études sur des systèmes bimétalliques ont en effet montré qu'une anisotropie de forme pouvait changer voire améliorer les propriétés optiques, catalytiques et magnétiques. Par

exemple, il a été observé que l'on peut contrôler la position du pic de résonance de la bande plasmon dans quasiment toute la gamme du visible en utilisant des nanocubes à base d'argent tels que le PtAg et le PdAg⁷⁵. Il a été montré aussi qu'une anisotropie de forme sur des nanoparticules de nickel induit une amélioration des grandeurs magnétiques⁷⁶.

Pour conclure, les nanoparticules sont des matériaux possédant des propriétés physico-chimiques très intéressantes, ce qui explique l'intérêt croissant qui leur est porté. C'est l'une des raisons qui explique le développement d'un large éventail de méthodes de fabrication des nanoparticules, dont les principales vont maintenant être détaillées. Cependant, dans le cadre de notre étude, il est nécessaire d'avoir un contrôle dans 3 domaines différents : la taille, la forme et la composition atomique. C'est pourquoi dans la suite, nous allons, discuter essentiellement des différentes méthodes de synthèses par voie chimique et expliquer comment chacune d'entre elles fonctionne. Nous présenterons aussi brièvement quelques méthodes de synthèse par voie physique.

2) Méthodes de synthèses

Deux approches sont possibles pour la fabrication de nanoparticules. La première consiste à faire s'agréger des atomes ou molécules donnant ainsi lieu à une particule nanométrique. Cette approche est appelée ascendante ou bottom-up. On y retrouve principalement les méthodes chimiques. En revanche, il est aussi possible de former des nanoparticules en façonnant un matériau massif jusqu'à atteindre une taille nanométrique. On parle d'approche descendante ou top-down et cette deuxième approche regroupe essentiellement les techniques physiques.

a) Concepts

Les méthodes chimiques sont toutes basées sur la réduction d'un ou de plusieurs précurseurs métalliques stabilisés par une ou plusieurs molécules stabilisantes. Ceux-ci sont soit commerciaux, soit synthétisés au préalable. Les précurseurs sont souvent composés d'un ion métallique liés de manière covalente à des ligands, qui peuvent être organiques ou non. L'idée est de former des germes et de les faire croître. Pour les synthèses chimiques, il existe un modèle simple qui permet de comprendre comment les nanoparticules sont formées^{2,77}. Ce modèle a été développé par LaMer et décrit les différentes étapes qui se produisent lors de la nucléation et la croissance de nanoparticules lorsqu'il n'y a pas d'agrégation ou coalescence.

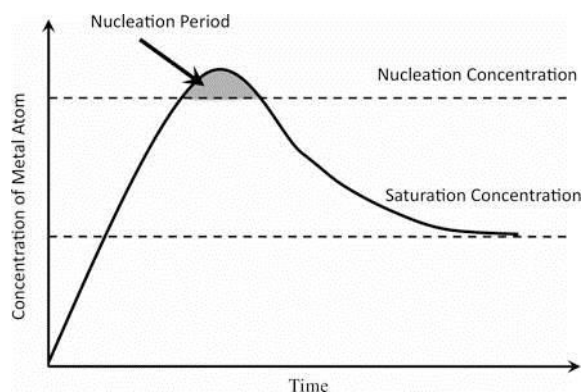


Figure 1-16 : Diagramme de LaMer (d'après ^{2,77}).

Trois étapes ont lieu durant la formation des nanoparticules. Il y a d'abord la pré-nucléation ou étape d'initiation qui est l'augmentation des entités (monomère de type M^0) servant à former les germes. Cette augmentation, qui correspond à la réduction des ions métalliques ou à la libération du monomère, est telle qu'elle dépasse la limite de solubilité pour atteindre un seuil de sursaturation. Arrivé à ce seuil, la nucléation, i.e. la formation des germes, débute. Mais la formation d'un germe stable n'est possible qu'au-delà d'une taille critique. Plus ce processus est rapide, plus les germes seront homogènes en tailles et en formes. Cela a pour conséquence de diminuer la concentration en monomère. Lorsque les germes sont formés, les monomères qui restent sont alors utilisés pour l'étape de croissance.

Afin d'avoir un contrôle sur la taille et surtout la dispersion en taille, il est nécessaire de séparer les étapes de nucléation et de croissance. Trois grandes stratégies ont été découvertes et sont toujours utilisées. La première consiste à former des germes qui vont croître à l'intérieur d'un milieu confiné tel qu'un milieu colloïdal : cette méthode est illustrée par la synthèse en micelles inverses. La seconde méthode a été développée par Brust *et al.* dans les années 1990 et consiste à séparer physiquement la nucléation de la croissance en utilisant un système biphasique. Enfin, la troisième méthode consiste à former rapidement des germes cristallins qui vont croître de manière identique. Elle regroupe principalement des synthèses organométalliques qui ont lieu à des températures allant de 50°C à plus de 300°C.

b) Micelles inverses et transfert de phase

Historiquement, la méthode par micelles inverses est l'une des premières synthèses décrites et est utilisée depuis plusieurs décennies pour synthétiser des nanoparticules monométalliques (Pt^{78} , Pd^{79} , Ag^{80} , Fe^{81} , $Co^{81,82}$) et bimétalliques ($FePt$ et $CoPt^{81}$). Les micelles inverses sont des nano-gouttelettes d'eau qui se trouvent dans un solvant organique et qui sont stabilisées par un tensioactif, molécule possédant une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Les nano-gouttelettes sont stabilisées *via* les têtes hydrophiles du tensioactif. Il existe deux possibilités pour effectuer la réduction. La première est d'ajouter une solution aqueuse contenant le réducteur. La seconde est d'ajouter une solution micellaire contenant le réducteur. Les différentes micelles, qui sont en fait des micro-réacteurs, vont alors rentrer en collision à cause du mouvement brownien. La réduction a lieu à l'intérieur des micelles (intra-micellaire) et la croissance suppose la rencontre de deux micelles (inter-micellaire) contenant des germes et/ou monomères. Il y a donc une séparation partielle de la nucléation et de la croissance. Les nanoparticules peuvent être stabilisées par un agent stabilisant qui va s'adsorber sur la surface des nanoparticules et permettre de les extraire du milieu micellaire. Un lavage est effectué pour retirer les différents produits secondaires. Selon les proportions eau/tensioactif, c'est-à-dire selon la taille de la micelle, il est possible de contrôler la taille des nanoparticules formées.

Cette méthode mise au point au laboratoire^{83,84} a, par exemple, été employée par Yu *et al.*⁸⁵ pour synthétiser des nanoparticules de $CoPt$ de l'ordre de 3 nm. L'utilisation des micelles inverses a permis aussi de synthétiser des nanoparticules de Fe , Co et $FePt$ entourées de copolymère à base de polystyrène-poly(2-vinylpyridine) de longueur modulable⁸¹ (Figure 1-17).

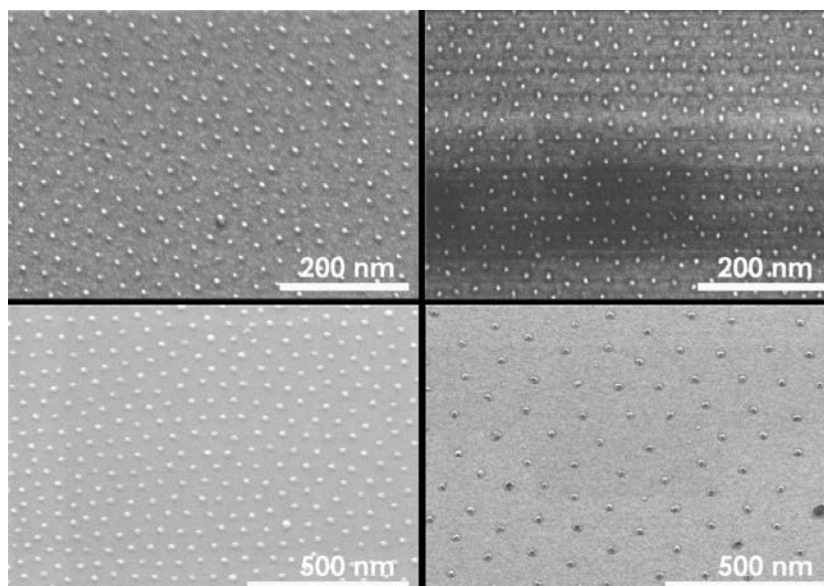


Figure 1-17 : Image de microscopie électronique à balayage de nanoparticules de fer (à gauche) et de cobalt (à droite) entourées de copolymère polystyrène et poly(2-vinylpyridine) (ligne du haut : un copolymère court et ligne du bas : un copolymère long)⁸¹.

Il est également possible de synthétiser des nanoparticules en utilisant la synthèse par transfert de phase liquide-liquide. C'est cette méthode qui a été utilisée lors de cette thèse pour synthétiser des nanoparticules de platine, palladium, PdPt et CoPt. Celle-ci est basée sur la synthèse de Brust qui consiste à effectuer une réduction à l'interface eau-solvant organique⁸⁶. Cette synthèse sera amplement développée dans le Chapitre 2 mais elle a déjà servi à synthétiser des nanoparticules d'or^{86,87}, d'argent⁸⁸ et des nanoalliages AuAg⁸⁹.

c) Synthèse organométallique

Expérimentalement, la synthèse organométallique peut être résumée à une réduction à haute température de précurseurs organométalliques (souvent un métal au degré d'oxydation nul), en présence de ligands organiques, l'ensemble se trouvant dans une même phase. Dans ce cas-là, la phase de pré-nucléation est souvent très rapide, car la montée en température est faite rapidement, permettant alors de former des germes homogènes en taille et en forme (Figure 1-18).

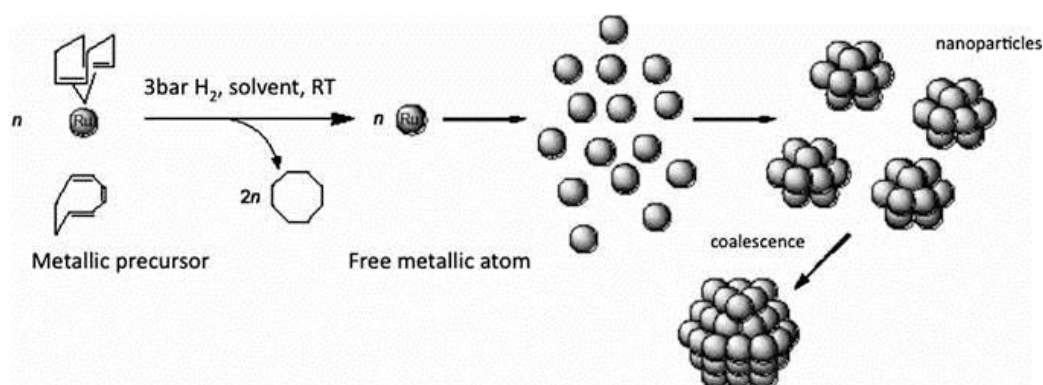


Figure 1-18 : Schéma du mécanisme réactionnel de la formation de nanocristaux de ruthénium⁹⁰.

Cela permet d'avoir une très faible polydispersité (inférieure à 0,10) et c'est pourquoi le contrôle de ces étapes est primordial. Le fait de pouvoir avoir une nucléation instantanée est donc essentiel et caractéristique des méthodes organométalliques. Mais il faut pour cela travailler dans des conditions spécifiques de température et de pression, surtout dans le cas des nanoalliages où les deux précurseurs peuvent avoir des propriétés physico-chimiques différentes et donc des modes de croissance différents.

La première condition concerne les précurseurs employés. Il faut connaître les températures auxquelles les parties organiques vont se séparer de l'atome métallique. Soient deux précurseurs A et B ayant des températures de dégradation de 100°C et 200°C respectivement. Lors de la montée en température jusqu'à 200°C, le précurseur A, étant plus facilement dégradé, formera des germes. Quant au second, il sera dégradé plus tard et il y aura soit formation d'une autre nanoparticule monométallique (donc il y aura des nanoparticules A et B), soit formation de nanoparticules cœur-coquille (A@B). Dans ces conditions, il est alors préférable d'employer une méthode dite par injection. Cette méthode consiste à atteindre la température correspondant à la température de dégradation du précurseur le plus dur à dégrader (B) puis d'ajouter *via* une seringue par exemple, le composé A. Dès lors, les deux composés se décomposeront en même temps. La seconde condition concerne la vitesse à laquelle la température augmente. Plus elle sera lente, moins vite le seuil de sursaturation sera atteint. Cela conduira alors à la formation continue de germes. Il y aura donc coexistence entre la phase de nucléation et de croissance. L'homogénéité en taille sera alors perdue et il y aura donc une distribution en tailles très grande.

Deux principaux procédés existent et consistent soit en une décomposition des précurseurs (thermolyse) soit à une réduction à haute température. La thermolyse est une méthode qui permet de former de façon relativement contrôlée des nanoparticules par chauffage sans ajout de réducteur, comme l'ont montré Bonnemann *et al.* avec la formation de nanoparticules de cobalt (en chauffant pendant 18 h une solution contenant du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de l' $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ dissous dans du toluène⁹¹).

La seconde méthode consiste à réduire un complexe de coordination à haute température. Par exemple, des nanoparticules de FeCo ont été obtenues par réduction à chaud du $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et $\text{Co}(\text{acac})_2$ en présence d'acide oléique et d'oleylamine et réduites par de l'hexadecanediol avec un bon contrôle en taille et une faible polydispersité⁹². Il a été aussi synthétisé des nanoparticules de fer par réduction du $\text{Fe}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_2)_2$ dans du tétrahydrofurane par de l'acide oléique en présence de dihydrogène et d'hexadecylamine⁹³. Enfin, il est fréquent de voir le réducteur choisi agir aussi comme agent stabilisant, comme par exemple l'acide oléique ou l'oleylamine⁹⁴.

Il est aussi possible, bien qu'étant en milieu homogène, de contrôler la forme des particules. Ainsi des sphères ou des cubes peuvent être obtenus selon les solvants ou les agents stabilisants utilisés⁹⁵. Par exemple des oxydes de fer cubiques ont été obtenus par réduction du $\text{Fe}(\text{acac})_3$ à 290°C en présence d'acide oléique dans du benzyle éther (Figure 1-19). La réduction à chaud d'un composé organométallique ou d'un complexe de coordination permet en effet d'avoir un excellent rendement et une faible polydispersité comparée aux méthodes comme les micelles inverses ou le transfert de phase liquide-liquide.

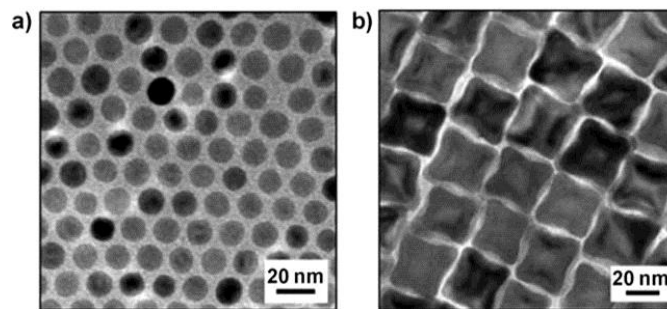


Figure 1-19 : Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules de FeO (a) sphériques de 14 nm de diamètre et (b) cubiques de 32 nm de côté⁹⁵.

d) Méthodes physiques

Contrairement aux synthèses chimiques, les méthodes de fabrication de nanoparticules par voie physique ne nécessitent pas l'utilisation de ligands, ce qui permet de comparer plus justement la théorie à l'expérimentale. Ceci est d'autant plus vrai pour les petites nanoparticules où les effets quantiques sont non négligeables et où les ligands jouent un rôle dans ces effets.

Dans la plupart des méthodes physiques employées, la synthèse se fait par évaporation d'un atome à l'état massif. Cependant, on distingue deux manières d'obtenir des nanoparticules. La première consiste à déposer sur un substrat des agrégats qui se forment pendant l'évaporation. Ceux-ci sont souvent très petits et ne dépassent pas 5 nm. La méthode associée est la technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition). Cette méthode permet une sélection en taille mais le rendement est bien trop faible pour la synthèse à grande échelle de nanoparticule de CoPt par exemple³⁴. La seconde manière est de déposer sur un substrat des atomes qui vont diffuser et former des nanoparticules : l'ablation laser, la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique sont les techniques les plus courantes. Dans les deux situations, il est nécessaire d'avoir une enceinte dans laquelle on peut contrôler l'atmosphère et avoir un vide secondaire (10^{-7} mbar).

Les synthèses par ablation laser consistent à utiliser un laser qui va pulser rapidement et à très forte puissance des matériaux massifs. Cela va créer un plasma qui va se propager dans l'enceinte. Dans cette même enceinte se trouve le substrat sur lequel le plasma va se condenser. L'avantage avec cette technique est qu'il est possible de déposer successivement des matériaux différents, spécificité non négligeable si l'on veut synthétiser des nanoparticules bimétalliques. C'est avec cette méthode qu'ont été synthétisées des nanoparticules de CoPt de tailles et compositions contrôlées⁹⁶.

La pulvérisation cathodique consiste quant à elle à se servir du substrat et du matériau comme d'une anode et d'une cathode respectivement. Un gaz inerte (en général de l'argon) circule alors entre ces deux électrodes et un champ électrique est appliqué pour permettre d'ioniser le gaz. Le plasma formé va ensuite percuter le matériau pour en extraire des atomes et ces derniers vont pouvoir se redéposer sur le substrat.

La dernière méthode est l'évaporation thermique. Un matériau est placé dans un creuset et est chauffé par effet Joule. Le matériau est évaporé et les atomes vont alors se déposer sur

le substrat qui se trouve en face de la source métallique. Il a été montré que l'on pouvait synthétiser des nanoparticules de CoPt de l'ordre de 2 nm⁹⁶ en utilisant cette approche.

Les méthodes par voie physique présentent donc des contraintes non négligeables. La première est la nécessité de travailler dans des conditions de pression et température très contrôlées. Aussi, les rendements sont souvent très faibles si l'on vise une faible polydispersité. En effet, selon les méthodes physiques, il y a un dispositif permettant un tri sélectif en taille des nanoparticules. Certes, cela permet une meilleure précision, mais cela induit également un rendement bien trop faible pour des utilisations industrielles éventuelles. Enfin, un autre inconvénient est le coût d'une synthèse. Dans le cas de synthèse à base de métaux tels que l'or ou le platine, les métaux servant à l'évaporation sont très chers. Aussi l'ensemble du dispositif est très coûteux comparé aux techniques de synthèses chimiques. En revanche, c'est principalement par voie physique que l'on arrive à synthétiser des nanoparticules « nues », en d'autres termes sans agent stabilisant. Ce qui d'un point de vue fondamentale permet une meilleure comparaison des propriétés physiques (optique, magnétique, électrique,...) observées expérimentalement et théoriquement, notamment pour de petites nanoparticules.

Un large éventail de synthèses de nanoparticules existe, dont une partie a été décrite et utilisée pour la synthèse de nanoalliages. Un intérêt prononcé a été mis en avant sur le contrôle en taille et forme de nanoparticules et plus particulièrement sur les nanoalliages car, pour des applications en magnétisme, les nanoparticules de CoPt semblent intéressantes. Nous avons vu également que la structure cristalline avait une influence sur les propriétés magnétiques et les grandeurs associées (T_B , H_C et K_{eff}). Afin de prévoir et comprendre la structure cristalline après synthèses des nanoparticules, nous nous sommes donc basés sur le diagramme de phase des nanoalliages de CoPt à l'état massif.

3) Thermodynamique du CoPt

Avant d'étudier un système bimétallique, il est important de bien connaître les deux métaux considérés. Le platine cristallise dans une structure cubique faces centrées (cfc) et a pour paramètre de maille $a = 3,9 \text{ \AA}$ ⁹⁷. Quant au cobalt, celui-ci possède deux formes allotropiques selon la température. À température ambiante, la structure adoptée par le cobalt est une structure hexagonale compacte dont les paramètres de mailles sont $a = b = 2,5 \text{ \AA}$ et $c = 4,0 \text{ \AA}$, cette structure évoluant vers une structure cfc de paramètre de maille $a = 3,5 \text{ \AA}$ ²³ à 695 °C.

Concernant l'alliage, trois structures peuvent être observées selon la température ou la composition chimique^{96,98-100} (Figure 1-20). À plus de 1100 K (environ 820 °C), la structure adoptée est cfc, où les atomes de cobalt et de platine sont arrangés de manière aléatoire. On dit que la phase est désordonnée chimiquement et appelée A_1 (Figure 1-21-A). En revanche, en dessous de cette température, les structures peuvent être cubique faces centrées, si la composition est CoPt₃ ou Co₃Pt : on parle alors de phase $L1_2$ (Figure 1-21-B). Mais la structure peut aussi être quadratique (ou tétragonale) si la composition est équiatomique : on parle alors de phase $L1_0$ (Figure 1-21-C). Enfin, selon la composition et la température, il est possible d'avoir un mélange de deux structures. Par exemple, pour une composition Co₄₀Pt₆₀, à 700 K il y a un mélange entre les phases $L1_2$ et $L1_0$. Cependant, l'obtention de la phase ordonnée équiatomique est cruciale pour des applications en magnétisme : en effet, le fait d'avoir une succession de couches atomiques (Figure 1-21-C) de chacun des métaux permet d'avoir une forte anisotropie. En effet,

chaque métal apporte sa contribution : le cobalt possède un moment magnétique et le platine un fort couplage spin-orbite.

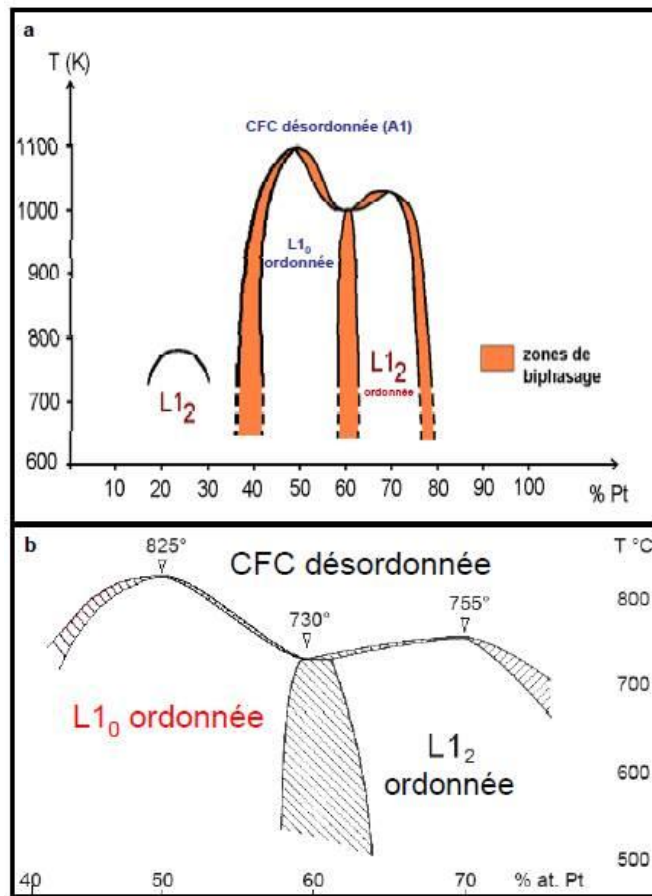


Figure 1-20 : Diagramme de phase du CoPt (a) déterminé par Leroux⁹⁸ et (b) complété par Le Bouar⁹⁹.

Il est important de savoir distinguer ces différentes phases. Une analyse de la structure cristalline permet de voir que les paramètres de mailles diffèrent. Dans le cas de la phase A₁ désordonnée, le paramètre de maille est $a = 3,7 \text{ \AA}$. En revanche, pour une structure L1₀ ordonnée, les paramètres de maille sont $a = b = 3,8 \text{ \AA}$ et $c = 3,6 \text{ \AA}$. On en déduit alors que des restructurations internes sont nécessaires pour passer d'une phase à l'autre. Pour les différencier, il est nécessaire d'utiliser des techniques telles que la diffraction des rayons X ou diffractions électroniques. Ces deux méthodes permettent de déterminer les structures cristallines puisqu'elles sont caractérisées par des réflexions différentes.

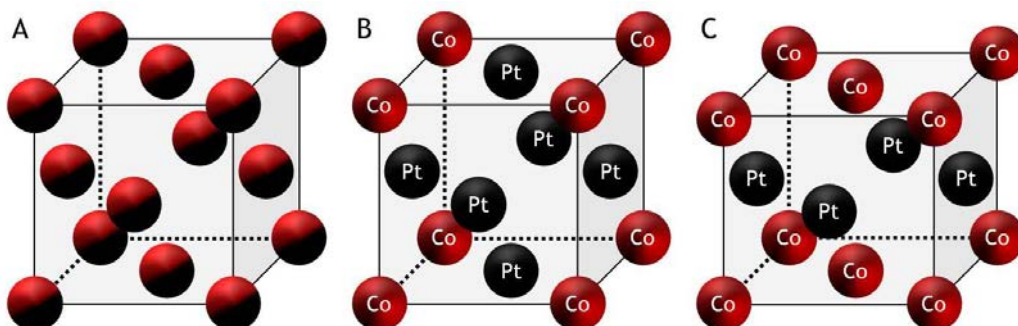


Figure 1-21 : Structure (A) cubique faces centrées désordonnée A₁ de CoPt, (B) cubique faces centrées ordonnée L1₂ de CoPt₃ et (C) tétragonale ordonnée L1₀ de CoPt (d'après ^{22,34,96}).

Références	Taille après synthèse (AS) et après recuit (AR)	Méthode de synthèse	Procédé de recuit	Propriétés magnétiques (AS ou AR)
Kockrick <i>et al.</i> ¹⁰⁵	(AS) : 9 nm (AR) : 10,3 nm	Décomposition thermique à 400°C	Plateau à 750°C pendant 1 h ou 800°C pendant 20 min sous Ar	(AR) à 300 K $H_C = 2$ kOe
Park <i>et al.</i> ⁶⁵	Co@Pt (AS) : 6,4 nm CoPt (AR) :	Décomposition du cobalt puis transmetalation	Plateau à 700°C pendant 12 h sous vide dans un four	(AR) à 300 K $H_C = 5,3$ kOe
Bigot <i>et al.</i> ⁶⁶	Co@Pt (AS) : - CoPt (AR) : -	Décomposition du cobalt puis transmetalation ¹⁰⁶	Chauffage par laser à 430°C	(AS) à 5 K $T_B = 66$ K (AR) à 5 K $T_B = 347$ K
Mandal <i>et al.</i> ¹⁰⁷	(AS) : 6 nm (AR) : 7 nm	Micelles	Plateau à 900°C pendant 1 h sous N ₂ et H ₂	(AR) à 300 K $H_C = 4,4$ kOe $Mr/Ms = 0,75$
Khumbar <i>et al.</i> ¹⁰⁸	CoPt@Au (AS) : - (AR) : 20 nm	Micelles inverses	Plateau à 400°C pendant 4 h sous Ar	(AR) à 300 K $H_C = 0,5$ kOe (AR) à 10 K $H_C = 0,6$ kOe
Kalyan Kammal <i>et al.</i> ¹⁰⁹	(AS) : 16 nm (AR) : 40 nm	Réduction par EG et hydrazine à 195°C	Plateau à 800°C pendant 1 h sous gaz inerte	(AR) à 300 K $H_C = 7,7$ kOe $Mr/Ms = 0,56$
Tzitzios <i>et al.</i> ¹¹⁰	(AS) : 3 nm (AR) : 18 nm	Réduction par EG à 250°C	Plateau à 700°C pendant 4 h sous Ar	(AR) à 300 K $H_C = 6$ kOe (AR) à 5 K $H_C = 9,3$ kOe
Sun <i>et al.</i> ¹¹¹	(AS) : 8 nm (forme allongée) (AR) : 8 nm (forme allongée)	Réduction par LiBEt ₃ H à 200°C	Plateau à 650°C pendant 1 h sous Ar et H ₂	(AR) à 300 K $H_C = 12$ kOe (AR) à 10 K $H_C = 18$ kOe
Fang <i>et al.</i> ¹¹²	(AS) : 6,3 nm (AR) : 4 - 7 nm (forme allongée)	Réduction par LiBEt ₃ H à 200°C	Plateau à 400°C pendant 3 h sous Ar	(AR) à 300 K $H_C = 0,3$ kOe (AR) à 5 K $H_C = 1,7$ kOe
Wang <i>et al.</i> ¹¹³	(AS) : 1 - 2 nm	Réduction par NaBH ₄	Plateau à 665°C pendant 30 min	(AR) à 5 K $H_C = 9$ kOe

Demortière et Petit ⁶⁹	(AS) : 4 nm (AR) : 16 à 35 nm selon support	Réduction par NaBH ₄ à l'interface eau - toluène	Plateau à 500°C pendant 10 min sous N ₂ puis trempe à l'air	(AR) à 4 K H _C = 4 kOe Mr/Ms = 0,72
Yu <i>et al.</i> ⁶⁷	CoPt (AS) : 5 - 15 nm (difforme)	Réduction par oleylamine à 250°C ¹¹⁴	Plateau à 650°C pendant 1 h sous Ar et H ₂	(AR) à 300 K H _C = 2,9 kOe
	CoPt@Ag (AS) : 5 - 15 nm (sphérique)	Réduction par polyol à 200°C		(AR) à 300 K H _C = 19 kOe
Sehdev <i>et al.</i> ¹¹⁵	(AS) : 2 - 3 nm	Réduction par polyol à 200°C	Plateau à 700°C pendant 2 h sous Ar	(AR) à 300 K H _C = 15 kOe
Chen et Nikles ¹¹⁶	(AS) : 7 nm	Réduction à 286°C par polyol	Plateau à 700°C pendant 3 h	(AR) H _C = 0,6 kOe
Liu <i>et al.</i> ¹¹⁷	(AS) : - (AR) : 18 nm	Sol-gel	Plateau à 800°C pendant 1 h sous Ar	(AR) à 300 K H _C = 3,2 kOe
Zhang <i>et al.</i> ¹¹⁸	(AS) : - (AR) : 18 nm	Sol-gel	Plateau à 800°C pendant 1 h sous Ar	(AR) à 300 K H _C = 4,4 kOe
Wang <i>et al.</i> ¹¹⁹	(AS) : - (AR) : 11,3 nm	Sol-gel	Plateau à 700°C pendant 1 h sous Ar	(AR) à 300 K H _C = 5,9 kOe Mr/Ms = 0,54
Castaldi <i>et al.</i> ¹²⁰	(AS) : 5 nm (AS) : 20 nm	Évaporation par faisceau laser	Plateau à 750°C pendant 20 min	à 300 K H _C = 7,4 kOe
Castaldi <i>et al.</i> ¹²¹	(AS) : 2 - 20 nm (AR) : 8,5 nm	Évaporation par faisceau laser	Plateau à 750°C pendant 20 min	H _C = 7,4 kOe
Tournus <i>et al.</i> ¹²²	(AS) : 2 - 5 nm (AR) : 2 - 5 nm	LECBD	Plateau à 477°C pendant 2 h	-
Alloyeau <i>et al.</i> ¹²³	(AS) : 5 - 25 nm	Ablation laser	In situ Montée saccadé jusqu'à 850°C puis plateau pendant 1h30	-
Alloyeau <i>et al.</i> ¹²⁴	(AS) : 2 nm (AR) : 2,4 nm (AS) : 3 nm (AR) : 4,8 nm	Ablation laser	In situ Plateau à 750°C pendant 1 h transition entre 500 et 650°C	-

Tableau 1-1 : Liste des différentes méthodes de synthèse et de recuit de nanoparticules de CoPt, taille avant et après recuit et propriétés magnétiques (EG : Éthylène glycol ; le type d'EG et de polyol n'est pas précisé).

Après une synthèse, que ce soit par voie physique ou voie chimique, les nanoparticules sont obtenues dans la phase A₁, qui est ici métastable¹⁰¹, i.e. stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement²⁶. C'est souvent le cas pour les nanoparticules où la phase cristalline

obtenue est rarement celle du matériau massif. Citons notamment le cas des nanocristaux de cobalt qui sont le plus souvent cfc pour des tailles nanométriques. Des traitements post-synthétiques sont alors nécessaires pour modifier la phase cristalline^{102,103}. Différents groupes de chercheurs ont montré qu'il était nécessaire d'effectuer un recuit de nanoparticules de CoPt pour obtenir la phase ordonnée $L1_0$ ^{34,65-67,69,104-124} (Tableau 1-1). Dans ce tableau est répertoriée une liste de méthode de synthèse de CoPt (nanoalliage ou cœur-coquille), ainsi que le protocole de recuit suivi, les tailles avant et après recuit et les propriétés magnétiques qui en découlent. Dans toutes les études, la température de mise en ordre n'est pas donnée car il n'y a pas pendant le recuit un suivi par une technique (microscopie électronique ou diffraction des rayons X notamment), bien que cela puisse permettre de mieux définir et comprendre la mise en ordre chimique.

Globalement, après recuit les champs coercitifs sont compris entre 1 kOe et 20 kOe à 300 K et les valeurs de H_C à faible température (entre 3 K et 10 K) sont plus grandes qu'à température ambiante, ce qui est attendu. De plus, nous retrouvons fréquemment après recuit un grossissement des nanoparticules. Cela résulte probablement d'une coalescence entre nanoparticules et aussi du mûrissement d'Ostwald (cf. Chapitre 3). Cependant, on observe pour des mêmes tailles de nanoparticules, obtenues par des synthèses et protocoles de recuits différents, des valeurs de champ coercitif différents (4,4 kOe pour Mandal *et al.* et 0,7 kOe pour Chen et Nickles). La manière de recuire et de synthétiser semble donc avoir un impact direct sur les propriétés magnétiques. Cette différence est visible et très frappante lorsque les protocoles de synthèse et de recuit sont quasi identiques (Tzitzios *et al.* et Sehdev *et al.*) mais où les valeurs de H_C à 300 K diffèrent d'un facteur 2,5. Il semble y avoir alors un paramètre (voire plusieurs) qui favorise l'obtention de nanoparticules magnétiquement plus ou moins durs. On notera aussi que pour les cœur-coquilles, le recuit induit une transition vers un nanoalliage ordonné chimiquement, sûrement la configuration la plus stable pour un tel nanomatériau. Dans les deux exemples cités dans le tableau, il a également été montré que l'on a une diffusion des atomes de cobalt vers la coquille de platine après recuit de Co@Pt. Enfin, on peut voir que la présence d'une couche d'argent sur la nanoparticule permet d'améliorer d'un facteur 6 le champ coercitif.

Bien que les synthèses soient différentes, la résultante est toujours la même. Il y a toujours la formation d'une phase désordonnée chimiquement après synthèse. Vis-à-vis du diagramme de phase, nous pourrions nous attendre plutôt à avoir une phase ordonnée chimiquement. Cependant, les diagrammes de phases sont obtenus de manière expérimentale selon différentes manières. Dans le cas du CoPt, du platine et du cobalt à l'état massif sont mélangés et placés dans un four. Le mélange est recuit à environ 1000°C pendant deux jours, puis la température diminue jusqu'à la température ambiante. Ensuite, ce même mélange est placé dans le même four à 745°C et une descente en température est réalisée, à une vitesse comprise entre 0,4°C/h et 1,6°C/h jusqu'à la température d'intérêt. Cette dernière est comprise entre 600°C et 690°C. Pendant une durée comprise entre 2 et 4 semaines, la température reste constante. Enfin, une trempe est réalisée (l'échantillon passe brutalement d'une haute température à la température ambiante). C'est lors de l'étape où la température reste constante plusieurs semaines qu'est formée la phase ordonnée $L1_0$ ou $L1_2$ ^{98,99}. Les différentes phases ordonnées chimiquement du diagramme sont alors obtenues lors de la descente en température. Dans les différentes synthèses montrées plus haut, la température de travail dépasse rarement 300°C. À l'échelle nanométrique, le diagramme de phase n'est donc pas applicable. Plus précisément, il

est très délicat d'appliquer les mêmes protocoles utilisés pour obtenir le diagramme de phase aux nano-objets car il y a des modifications de taille, forme et composition lors du recuit. Malgré cela, nous savons d'une part que la synthèse du CoPt peut être réalisée de différentes manières, et d'autre part, que la mise en ordre chimique est possible à l'échelle nanométrique. En revanche, à l'état massif, les seules références de synthèse de CoPt trouvées^{98,99} (au nombre de 2) indiquent l'utilisation de ce protocole.

Pour résumer cette deuxième partie, le CoPt est un alliage qui est un bon candidat pour l'enregistrement magnétique de par son anisotropie magnéto-cristalline élevée. De plus, une large palette de synthèses existe et prouve la possibilité de former des nanoparticules de tailles et formes variables. Mais pour être utilisés en tant que nanocristaux pour l'enregistrement, il faut être capable de positionner et d'organiser ceux-ci. Différents paramètres rentrent en jeu, notamment les différentes interactions (faibles et fortes) entre particules ou avec le support, qui justifient la nécessité de contrôler la distance inter-particules. Le paragraphe suivant répondra donc à plusieurs questions et situera encore mieux les problématiques rencontrées actuellement dans les dispositifs magnétiques.

III) Auto-assemblage

1) Les bases de l'auto-assemblage

Importantes, essentielles, primordiales et de natures différentes, ainsi sont les forces qui permettent d'avoir un édifice qui dépasse l'échelle atomique. Selon les entités mises en jeu, il y a en effet des interactions de forces et natures différentes. Une simple molécule diatomique est composée de deux atomes liés par une liaison forte qui peut être covalente (dioxygène) ou ionique (NaCl). On parle de liaisons fortes principalement pour des interactions intramoléculaires car il faut un phénomène extérieur (chauffage, agitation, rayonnement,...) pour briser la liaison. Dans le cas des assemblages d'édifices moléculaires et de nanoparticules, ce sont des interactions de plus faibles intensités qui sont mises en jeu. Il y a les interactions de van der Waals, la liaison hydrogène et la liaison π - π ^{10,125-128}.

a) Les interactions de van der Waals

Les forces de van der Waals s'exercent sur de faibles distances et permettent d'expliquer différents phénomènes physico-chimiques comme le comportement des gaz comparé au gaz parfaits, ou encore la différence de température de fusion entre des solides et la solubilité dans un solvant notamment. Il existe trois contributions à cette force : l'effet de Keesom, l'effet d'induction de Debye et l'effet de London^{126,129}.

Le premier rend compte des interactions entre deux dipôles permanents, donc entre deux molécules polaires. Les deux molécules séparées d'une faible distance tendent à s'aligner, à l'image de deux aimants proches l'un de l'autre. Cependant, ce comportement est difficilement observé à température ambiante à cause de l'agitation thermique. Dans le cas des auto-assemblages, cette force est bloquée à cause du mouvement restreint des molécules. La force de Debye résulte d'une interaction entre deux objets dont l'un est polaire et l'autre est apolaire. Le second objet voit son nuage électronique déformé à cause du champ électrique induit par la molécule polaire. On a ainsi un dipôle induit. Enfin le dernier effet est celui qui contribue

le plus aux forces de van der Waals. C'est une force qui a lieu lorsqu'il y a une interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit ou bien entre deux dipôles instantanés. Un dipôle instantané est issu de la répartition non homogène des électrons d'une molécule apolaire. À chaque instant, il y a un mouvement des électrons qui va induire un dipôle, mais le moment global de la molécule reste toujours nul. Il existe alors une force qui lie faiblement une molécule apolaire à une autre : c'est une force omniprésente qui permet notamment d'assurer une attraction de molécules apolaires. L'ensemble de ces forces joue aussi un rôle déterminant dans l'auto-assemblage moléculaire. Elles permettent d'expliquer notamment l'interdigitation entre chaînes alkyles, mais aussi l'obtention des monocouches auto-assemblées (appelée Self-Assembled Monolayer ou SAM dans la littérature)^{130,131}.

b) Les liaisons directionnelles

La liaison hydrogène se fait par la mise en commun d'un atome d'hydrogène et d'un doublet non liant d'un atome électronégatif (Figure 1-22). On a alors une interaction attractive. L'oxygène, l'azote et les halogènes sont les atomes qui participent le plus souvent à ce type de liaison. Beaucoup de systèmes biologiques (ADN, protéine, récepteur gustatif,...) fonctionnent sur la base de cette liaison. Elle a aussi la particularité d'être directionnelle, i.e. il est possible de prévoir le sens et l'orientation de la liaison et donc des molécules.

Les liaisons π - π mettent en jeu, quant à elles, des interactions attractives entre des molécules π -conjuguées, i.e. qui possèdent des enchainements alternant liaison double et/ou groupement aromatique avec une liaison simple (Figure 1-22). La force de cette interaction π - π est dépendante du nombre d'électrons π mis en jeu : plus il y a d'électrons π , plus cette interaction sera intense et dont l'énergie associée sera petite. La formation de cristaux liquides colonnaires à base de molécules π -conjuguées est justement rendue possible par cette interaction¹³². Il est difficile de « briser » cette liaison, surtout quand elle est formée par des cycles aromatiques.

Ces différentes interactions permettent d'observer des phénomènes physico-chimiques importants, notamment pour l'auto-assemblage sur substrat. Par exemple, le fait de déposer une molécule « coûte de l'énergie » et est appelée énergie d'adsorption. Si l'affinité entre la molécule et le substrat est faible, l'énergie d'adsorption est faible et on a une physisorption. Ce sont des forces de types van der Waals qui sont mises en jeu. Dans le cas contraire, il est possible d'avoir une chimisorption : une liaison très forte se forme entre la molécule et le substrat. Il a été montré, dans le cas de la physisorption, que le système le plus stable est celui où l'énergie d'adsorption par unité de surface est la plus petite possible¹³¹. Ainsi, une partie de l'énergie d'adsorption sert au déplacement et/ou rotation de molécules pour trouver la position et l'orientation optimale (Figure 1-22). Mais surtout, dans le cas des auto-assemblages, il faut que les molécules s'orientent entre elles sur le substrat de telle sorte à recouvrir la plus grande surface possible. Différents paramètres influent sur la manière dont les molécules recouvrent la surface. Cela a une incidence directe sur l'auto-assemblage. Dans le cas de l'interface liquide-solide, plus il y a de molécules sur une surface, plus la probabilité d'avoir un réseau dit « compact », où les molécules maximisent leur taux de recouvrement sur la surface, sera grande. Les différents paramètres seront détaillés notamment dans le Chapitre 5.

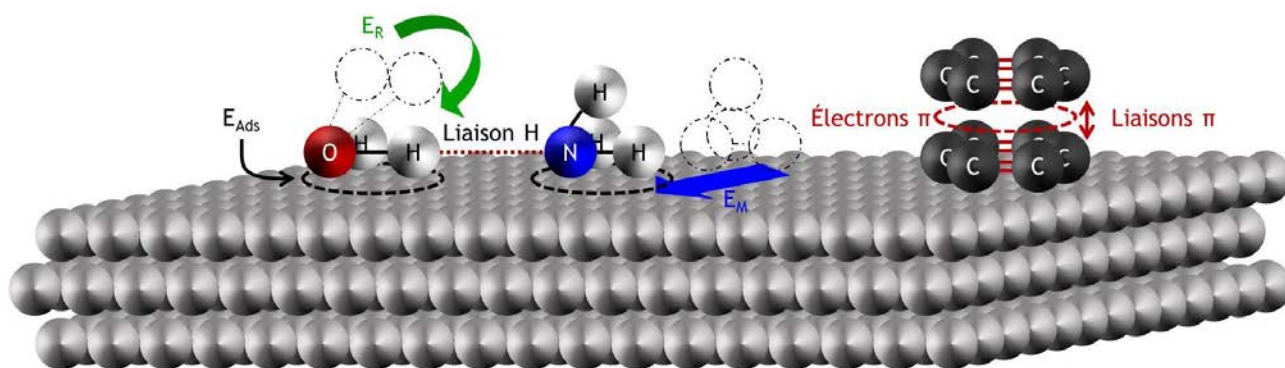


Figure 1-22 : Schéma représentant les différentes liaisons faibles possibles (liaison hydrogène, liaisons π) et les énergies d'adsorption (E_{Ads}), l'énergie de rotation (E_R) et de déplacement (E_D).
En pointillé : les positions initiales avant les deux mouvements cités.

Différentes interactions peuvent avoir lieu et avec des intensités plus ou moins importantes. En revanche, pour se rendre compte de ces interactions, il est nécessaire d'avoir un support. Sans ce dernier, nous ne verrions pas les phénomènes d'adsorption par exemple. Ici, nous nous concentrerons principalement sur les substrats carbonés, tels que le carbone amorphe (très présent pour les grilles de MET) et le graphite.

c) Les substrats de l'auto-assemblage

L'un des acteurs de l'auto-assemblage de molécules ou de nanoparticules est le substrat. Il en existe plusieurs dont les principaux sont le graphite, appelé aussi HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), l'or (111), le silicium, le disulfure de molybdène et le ruthénium. Durant la thèse, le graphite et le carbone amorphe ont été les substrats les plus utilisés. Nous allons voir plus en détail leurs spécificités.

Le graphite est composé de feuillets de carbone hybridé sp^2 (graphène) qui forment un réseau hexagonal dont les caractéristiques sont données en Figure 1-23. Chaque atome est lié de manière covalente à 3 autres carbones (sp^2). De plus, certains électrons sont impliqués dans des liaisons π . Cela induit une forte mobilité des électrons, ce qui explique sa bonne conductivité et donc son utilisation en Microscopie à Effet Tunnel (appelé par la suite STM pour Scanning Tunneling Microscopy, cf. Annexes).

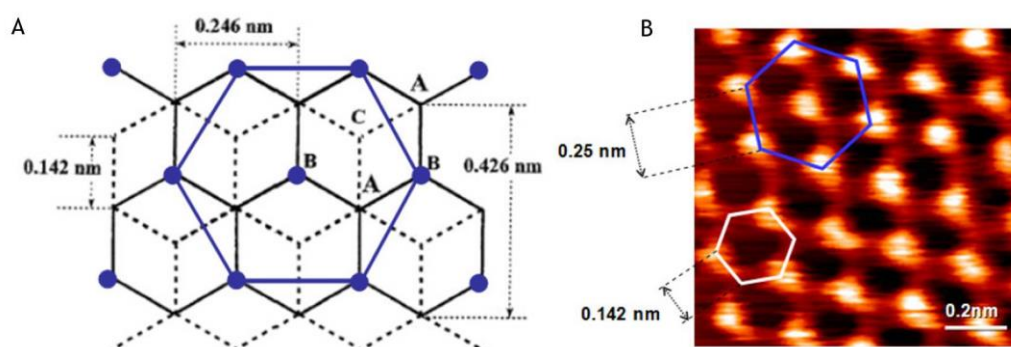


Figure 1-23 : Réseau du graphite (A) représenté schématiquement et (B) observé en STM en erreur signal ($I = 1 \text{ nA}$; $V = 0,1 \text{ V}$)¹⁰.

Les différents feuillets de graphène sont empilés les uns sur les autres grâce aux interactions de Van der Waals. Mais il y a un décalage entre chaque feuillet d'une distance valant $a/\sqrt{3}$, a valant 0,246 nm. Cette caractéristique fait du graphite un matériau possédant des propriétés physiques anisotropes. L'un des avantages de cette structuration est la possibilité de séparer les feuillets de graphène par clivage. Cela a un aspect pratique dans la mesure où il est possible d'utiliser le même substrat plusieurs fois de suite en le clivant avant chaque expérience menée. C'est un avantage qui n'est cependant pas présent pour d'autres substrats tels que le ruthénium ou l'or, qui sont au passage bien plus chers également que le graphite.

L'une des caractéristiques du graphite est qu'il présente beaucoup de défauts différents. On retrouve notamment les défauts liés à l'empilement des feuillets. L'une des causes est que le clivage d'un échantillon n'est jamais parfait. Une monocouche n'est jamais retirée seule, ce qui fait que l'on a des marches de graphite et des joints de grains. C'est un défaut assez classique mais qui n'est pas très gênant dans notre cas. En effet qu'il y ait des marches ou non, la nature de la surface est sensiblement identique. Un autre défaut bien connu, le Moiré, est cependant plus trompeur car ce défaut peut être confondu avec un assemblage de nano-objets conducteurs, comme des nanoparticules métalliques par exemple¹³³.

Ce dernier consiste en une rotation de quelques degrés du feuillet inférieur B par rapport au feuillet du dessus A. Superposé, il y a formation d'un réseau hexagonal régulier où les atomes du feuillet A et du feuillet B sont l'un en dessous de l'autre (Figure 1-24). La densité d'état locale sera alors plus grande car il y aura un alignement des orbitales π . Sur les images STM présentées en Figure 1-24-B, C et D, le contraste est fonction de la densité d'état locale. Plus elle est importante, plus cette densité apparaîtra brillante. Donc, dans le cas d'un Moiré, la superposition d'atomes de carbones sp^2 apparaîtra brillante sur une image STM. En revanche, les zones sombres sont celles ne comportant pas de superposition d'atomes de carbone. Nous voyons alors apparaître en STM un réseau hexagonal (Figure 1-24). La particularité de ce défaut est qu'il apparaît très souvent sur une seule marche de graphite^{134,135}. C'est ce que nous pouvons voir sur la Figure 1-24-B, C et D. C'est l'une des seules manières de vérifier qu'il y a un Moiré. D'autres types de défauts existent et ont été bien explicités dans la littérature¹³⁴ mais ne seront pas détaillés ici.

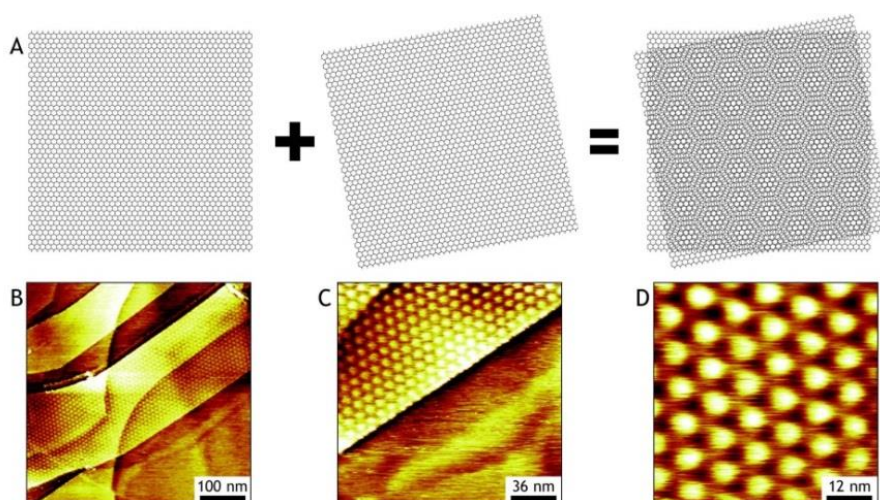


Figure 1-24 : Schéma de deux feuillets de graphène d'orientations différentes (A) qui empilés forme une autre structure hexagonale; images STM à (B) faible (500 nm x 500 nm), (C) moyen (180 x 180 nm) et (D) fort grossissement (60 nm x 60 nm) d'un Moiré ($I = 286$ pA ; $V = -648$ mV).

Comparé au HOPG, le carbone amorphe possède une structure différente¹³⁶⁻¹⁴⁰. Il est composé de carbones hybridés sp^2 (comme le graphite) et sp^3 . Aucun ordre à longue distance n'est observé, expliquant alors pourquoi ce substrat est amorphe. Aussi, les propriétés électroniques entre ces deux substrats diffèrent. La conductivité est moins grande dans le cas du carbone amorphe que celui du graphite. Encore une fois, cela vient de la présence des carbones sp^3 et donc de la diminution de l'ordre positionnel à longue distance. Bien qu'il semble moins intéressant d'un point de vue des propriétés cristallines et électroniques, le carbone amorphe reste cependant utilisé et étudié pour l'auto-assemblage de nano-objets. Pour différents types de nanoparticules, il a été observé des auto-assemblages sur carbone amorphe^{2,8,141,142}.

Nous avons discuté des possibles interactions inter-molécules et des interactions molécules-substrat qui sont des éléments à prendre en compte pour décrire et parfois prédire un auto-assemblage. Mais il reste d'autres paramètres très importants dont nous n'avons pas encore parlé. Le plus important d'entre eux est la méthode de dépôt. Anodine et souvent simpliste à première vue, elle est l'une des forces motrices capable de contrôler le type d'auto-assemblage qui sera *in fine* observé. Ces méthodes de dépôt sont variées car différents paramètres sont à prendre en compte (le substrat, la concentration, la technique de caractérisation employée pour caractériser l'assemblage, le solvant, la température, la vitesse du dépôt,...). Nous pouvons citer les plus courantes, à savoir le drop casting¹⁴³, le spin coating^{144,145}, le dip coating¹⁴⁶, le flow-casting¹⁴⁷, mais aussi l'auto-assemblage convectif^{148,149} ou la technique Langmuir-Blodgett¹⁵⁰.

L'auto-assemblage est un phénomène qui nécessite aussi un contrôle des caractéristiques des objets étudiés. Dans le cas des nanoparticules, il est notamment important de contrôler la polydispersité en tailles, paramètre qu'il ne faut pas négliger pour l'enregistrement magnétique et dont la justification sera présentée à travers le paragraphe suivant.

2) Auto-assemblage de nanoparticules inorganiques

Les interactions que nous avons décrites plus haut contribuent à l'auto-assemblage de nanoparticules inorganiques synthétisées par voie chimique. En effet, lorsque des nanoparticules sont proches l'une de l'autre, il y a toujours un espacement non nul. Cet espacement est lié aux forces attractives et répulsives qui existent entre les nanoparticules. Les premières sont principalement dues à des forces de van der Waals. Quant aux secondes, elles sont liées aux recouvrements non favorables des orbitales atomiques des atomes en surface. Un premier modèle peut être appliqué pour décrire les interactions entre nanoparticules. Analogue au potentiel d'énergie qui permet de prévoir la distance interatomique (potentiel Lennard-Jones, $u_{LJ}(r)$), il a été utilisé un potentiel dérivé de celui-ci ($U_{LJ}(r)$) pour décrire la distance inter-particulaire, en considérant des nanoparticules sphériques de rayons a_1 et a_2 . Ce potentiel fait aussi intervenir la distance centre à centre des atomes ou nanoparticules considérées r , la différence entre r et la somme des rayons $a_1 + a_2$ noté L , ϵ la profondeur du puits de potentiel et σ le diamètre atomique caractéristique, de telle sorte que $u_{LJ}(\sigma)=0$.

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$U_{LJ}(L) = \frac{2\pi a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \left[\frac{\pi \epsilon (\sigma^6 - 210L^6)}{630L^7} \right] \text{ pour } L \ll \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$$

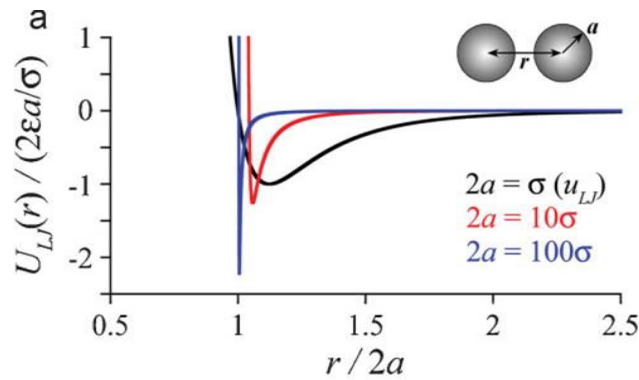


Figure 1-25 : Potentiel d'énergie de nanoparticules pour des tailles de rayons variables. La courbe noire représente le potentiel d'énergie $u_{LJ}(r)$ (d'après ^{6,151}).

En revanche, aucune contribution des forces de van der Waals n'est prise en compte. C'est pourquoi, dans le cas de nanoparticules sphériques (sans ligands), le potentiel d'énergie le plus adapté est celui prenant en compte les différentes interactions de van der Waals ($U_{vdW}(r)$)^{6,125}. Ce potentiel s'exprime en fonction des rayons sphériques de deux nanoparticules a_1 et a_2 , de la distance centre à centre des nanoparticules considérées r et de la constante d'Hamaker A . Cette constante est liée au volume molaire v des deux matériaux (les nanoparticules peuvent être de natures différentes) et à une constante C_{vdW} qui rend compte des interactions entre les espèces et le milieu environnant (l'air, l'eau, le vide,...).

$$U_{vdW}(r) = -\frac{A}{3} \left[\frac{a_1 a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{a_1 a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{a_1 a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} \right) \right]$$

$$A = \frac{C_{vdW} \pi^2}{v_1 v_2}$$

Ce potentiel est donc dépendant du matériau (avec la constante d'Hamaker) mais est surtout dépendant de la taille des objets considérés. Loin d'être intuitif sur l'expression du potentiel U_{vdW} , nous avons étudié l'influence du rayon a_1 sur l'évolution du potentiel. Nous l'avons fait pour des rayons a_1 où $a_1 = a_2$ en traçant à chaque fois U_{vdW} en fonction de $r - 2a_1$ (Figure 1-26). Nous voyons d'une part que, quel que soit le rayon a_1 , la valeur absolue du potentiel diminue lorsque les objets s'éloignent de plus en plus, i.e. lorsque $r - 2a_1$ augmente. De plus, nous voyons que les interactions de van der Waals augmentent avec la taille. Expérimentalement, la même tendance est observée et ce pour plusieurs métaux différents (Au^{141} , $Ag^{142,152}$, $CoPt^8$,...). Il est à noter que les interactions de van der Waals sont purement attractives. En réalité, il y a une répulsion (dans le cas de nanoparticules nues, i.e. sans molécules autour) due aux recouvrements non favorables des orbitales atomiques qui n'est pas représenté ici.

En revanche, il est nécessaire de considérer en plus un autre effet dans le potentiel d'énergie : les interactions entre ligands des nanoparticules. Sans cette interaction, dite de répulsion stérique (dont l'énergie associée est noté ici U_s), nous n'aurions pas un minimum d'énergie, comme dans le cas des molécules diatomiques par exemple. En prenant en compte des ligands linéaires (alcane et dérivées) de longueur l , on peut assimiler le système {nanoparticule métallique + ligands} comme une sphère de rayon $a_1 + l$. Comme précédemment, nous pouvons nous attendre à ce que la distance interatomique r d'équilibre (r_{eq}) soit supérieure à la somme des rayons des sphères R_s ($R_s = a_1 + l + a_2 + l$). Mais ce n'est pas le cas. Il a en effet été déterminé pour des nanoparticules d'or entourées de dodécane-thiol que la valeur de r_{eq} était

inférieure à R_s^{153} . Le même phénomène a été observé pour des nanoparticules d'or entourées de polyéthylène glycol (PEG). De plus, il a été montré théoriquement que ce phénomène s'accroît lorsque la taille du ligand diminuait^{6,154} (Figure 1-27).

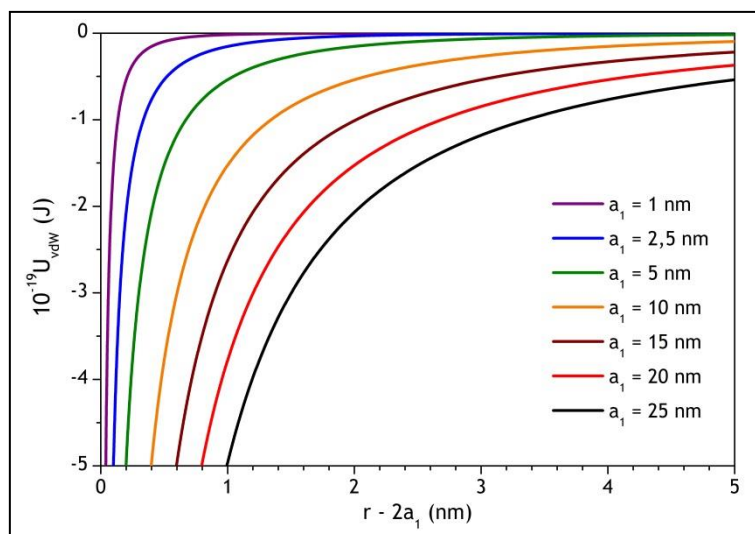


Figure 1-26 : Énergies d'interaction entre deux sphères métalliques en considérant uniquement les interactions de van der Waals attractives pour des nanoparticules d'or ($A = 31.10^{-20} \text{ J}^{155}$) de rayon $a_1 = 1 \text{ nm}$, $2,5 \text{ nm}$, 5 nm , 10 nm , 15 nm , 20 nm et 25 nm .

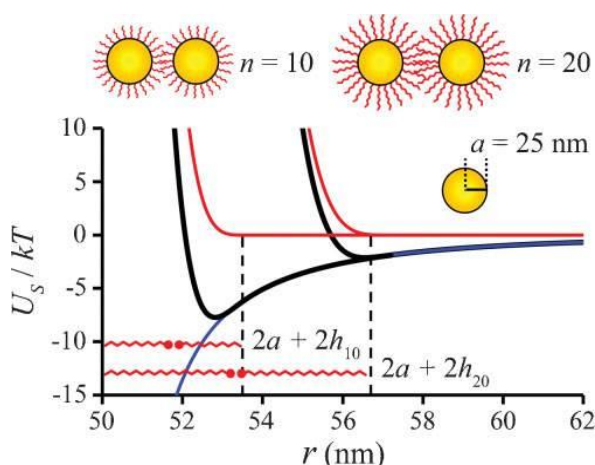


Figure 1-27 : Énergies d'interaction entre deux nanoparticules entourées de PEG (courbes noires) en considérant les interactions de van der Waals (courbes bleues) et les répulsions stériques (courbes rouges) pour deux longueurs de polymères différentes^{6,154}.

Ici, nous n'avons considéré que 2 nanoparticules. Lorsqu'il y en a plusieurs, les nanoparticules sphériques ont tendance à former des réseaux hexagonaux, de moins en moins bien définis lorsque la taille des nanoparticules diminue (Figure 1-28-A et Figure 1-28-B). Ce réseau confère une minimisation des énergies de surface, rendant alors le système plus stable. Par souci de simplicité, nous avons ici considéré uniquement des nanoparticules de taille identique. Il a cependant été montré *via* le même modèle et les expériences qu'il était possible d'observer un assemblage même lorsque la polydispersité en taille est grande. En effet, dans ce cas les plus petites nanoparticules entourent les assemblées des plus grosses nanoparticules, du fait de la différence d'intensité des interactions de van der Waals avec la taille (Figure 1-28-C). Plus généralement encore, c'est grâce à cette forte différence d'interactions qu'il est possible de séparer ou isoler des nanoparticules de tailles et même de formes différentes.

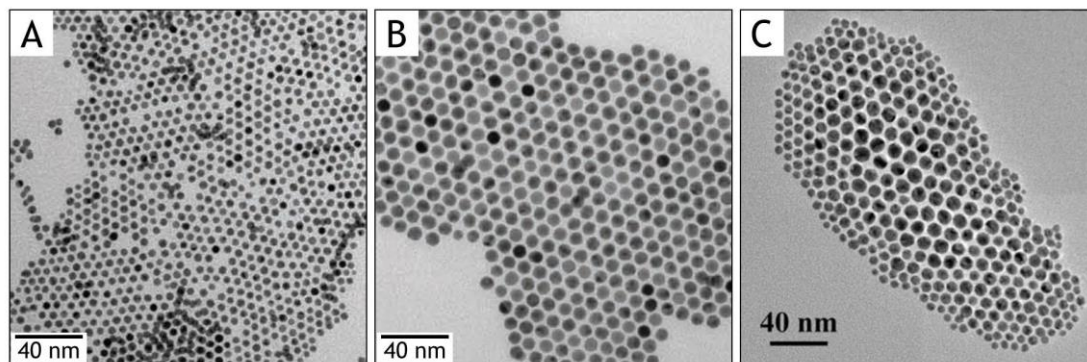


Figure 1-28 : Images MET de nanoparticules d'or entourées de dodécane-thiol de (A) 4,3 nm, (B) 7,8 nm de diamètres (modifié d'après ¹⁴¹) et (C) d'or entourées de dodécylamine⁶.

Expérimentalement, plusieurs familles de ligands existent, mais la plus utilisée est certainement celle des molécules organiques. Plus particulièrement, celles constituées d'une chaîne (linéaire ou non) carbonée, allant en général entre 6 et 20 atomes de carbones et d'une tête fonctionnalisée (thiol, amine, acide carboxylique,...). *Via* la tête fonctionnalisée, il y a une adsorption de la molécule sur la nanoparticule. Selon le métal et la molécule, on aura une chimisorption (alcanethiol avec l'or^{141,153}, acide alcanolique avec le cobalt⁸²) ou bien une physisorption (alkylamine avec platine⁷⁸). Quant à la partie carbonée, elle va justement permettre d'avoir un auto-assemblage, plus ou moins organisé comme nous l'avons vu plus haut (Figure 1-28). Il a d'ailleurs été montré que l'on pouvait contrôler ce type de réseau en modifiant la concentration ou la longueur de chaîne des ligands¹⁵⁶.

D'autres types de ligands peuvent être utilisés. Par exemple, il est possible d'induire des auto-assemblages en utilisant des ligands chargés. Des nanoparticules d'or sur lesquelles sont chimisorbées des molécules d'acide 11-mercaptopundécanoïque ($\text{HS-C}_{11}\text{-COOH}$) sont mélangées avec des dendrimères comportant des fonctions amine en extrémité. *Via* des liaisons hydrogènes, il y a interaction entre les fonctions amine et acide. Les nanoparticules sont alors espacées de la longueur du dendrimère et il a été montré que la distance entre particules varie avec la taille du dendrimère, allant de 2,5 nm à 6 nm¹⁵⁷.

Plusieurs conséquences découlent alors de ces observations en relation avec notre problématique. La première concerne la forte proximité des nanoparticules lorsqu'elles sont organisées et l'effet engendré pour des nanoparticules magnétiques. Quand une nanoparticule superparamagnétique voit son moment magnétique devenir non nul, alors elle génère spontanément un champ magnétique H_{induit} . Ce champ est proportionnel au volume de la nanoparticule et augmente alors fortement lorsque la taille de celle-ci augmente. Ainsi, il a été montré pour des nanoparticules superparamagnétiques de cobalt de 15 nm de diamètre que lorsque la distance inter-particulaire est petite, le champ magnétique H_{induit} est assez fort pour orienter le moment magnétique des nanoparticules voisines⁷. Ce résultat explique aussi la nécessité d'avoir une homogénéité en taille. Si nous imaginons un mélange de nanoparticules de tailles différentes, alors les plus grosses nanoparticules auront tendance à orienter spontanément les plus petites nanoparticules à proximité.

Ces deux problématiques justifient qu'il n'y ait pas beaucoup de nanoparticules magnétiques qui s'organisent sur de longue distance et qui soient utilisables pour l'enregistrement magnétique. Pour y remédier, deux choix sont envisageables : travailler avec des nanoparticules de

l'ordre de 10 nm ou travailler avec des nanoparticules bien plus petites. Nous avons préféré nous concentrer sur des nanoparticules de petites tailles (environ 2 nm). La justification principale vient du fait que les interactions de van der Waals y sont faibles, entraînant alors une organisation très faible voire inexistante. Cela facilitera le contrôle du positionnement des nanoparticules pour former ce qu'on appellera par la suite, un « assemblage dirigé ». La stratégie a alors été de se baser sur la littérature afin de comprendre comment, en utilisant les interactions existantes, il serait possible de contrôler la distance entre les nanoparticules. La première stratégie possible est de changer la nature de la surface du substrat. Pour cela, l'utilisation de molécules auto-assemblées sur surface nous a semblé être une bonne option.

3) Effet de la surface sur l'organisation des nanoparticules

a) Auto-assemblage de molécules organiques sur surface

Plusieurs molécules peuvent s'auto-assembler et s'auto-organiser sur surface. Les alcanes à longues chaînes ou leurs dérivés comme l'alkylamine, les alcanols ou alcanethiols s'auto-assemblent sur HOPG notamment¹⁵⁸. Une organisation lamellaire est alors observée, où les fonctions polaires (amines ou alcools par exemple) de deux molécules sont en interaction.

Il a également été montré que les chaînes carbonées et les groupements aromatiques s'assemblent sur graphite HOPG selon le modèle de Groscek^{159,160}. Les chaînes carbonées se placent de telle sorte à avoir les atomes d'hydrogène au centre des cycles composant le premier feuillet de graphène (Figure 1-29).

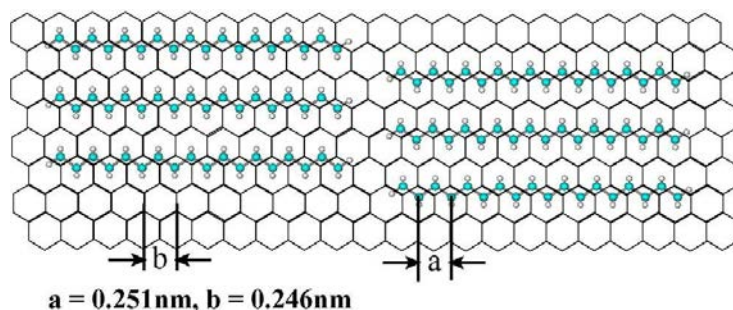


Figure 1-29 : Schéma de l'adsorption de chaînes carbonées ($C_{18}H_{38}$) sur une surface de graphite HOPG ou a est la distance C_X-C_{X+2} et b la distance C_X-C_{X+2} du réseau du graphène^{158,159}.

Des molécules cristal liquide telles que les perylènes et leurs dérivés sont aussi très étudiées sur différentes surfaces tels que l'or (111)^{161,162}, le graphite^{162,163} et le MoS_2 ¹⁶³. Par exemple, il a été observé en STM la formation de monocouches organisée de perylène, mais si on change le substrat, des réseaux différents sont observés. Sur MoS_2 et sur graphite, une phase rectangulaire et une phase linéaire sont principalement observées (Figure 1-30)¹⁶⁴. En revanche, sur or, la phase rectangulaire est observée ainsi qu'une seconde phase hexagonale. De plus, il a été montré que selon la structure ((111) ou une structure vicinale (11 11 12)), le réseau est plus ou moins compact. Aussi, il a été mis en avant une influence de la longueur de chaîne, mais aussi du substrat sur le réseau formé par les dérivés de perylènes.

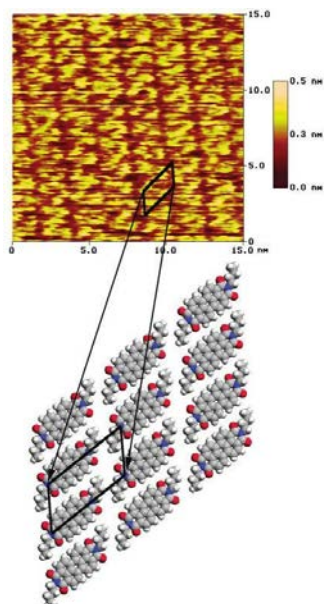


Figure 1-30 : Image STM d'un réseau de perylène déposé sur MoS_2 et le modèle d'assemblage moléculaire associé¹⁶⁴.

Comme pour les perylènes, il est possible d'observer des réseaux différents selon la longueur des chaînes se trouvant en périphérie de dérivés du naphthalène (nommé $\text{C}_n\text{-DNI}$)¹⁶⁵. Par exemple, pour des chaînes courtes ($n = 3$ ou 4 atomes) ou chaînes carbonées comportant entre 12 et 18 atomes de carbones, un réseau lamellaire est observé (Figure 1-31). En revanche, pour des chaînes carbonées de taille moyenne (n compris entre 4 et 12 carbones), une structure nid d'abeille semble plus stable.

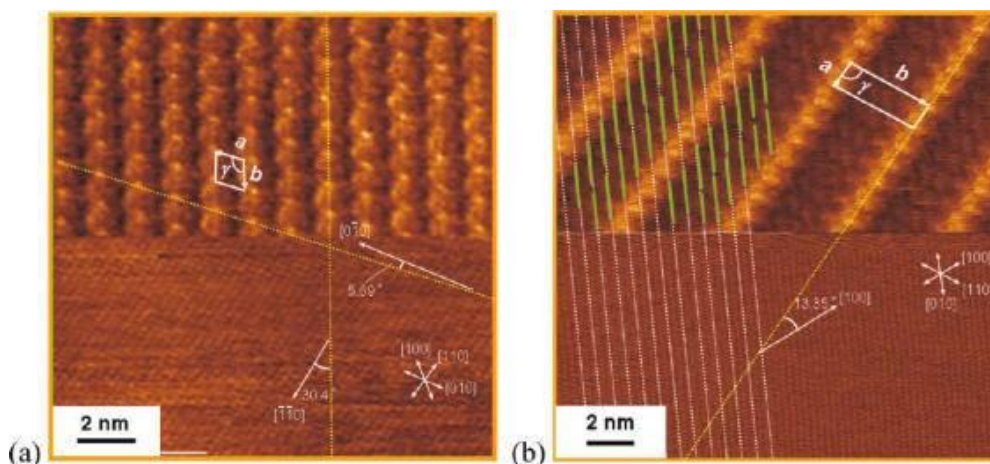


Figure 1-31 : Images STM (a) d'un assemblage de molécules de C_3 - DNI (en haut) et du réseau du graphite (en bas) et (b) d'un assemblage de molécules de C_{18} - DNI (en haut) et du réseau du graphite (en bas). Les lignes vertes représentent les chaînes aliphatiques.

Les monocouches auto-assemblées forment certains types de réseaux. Différents paramètres tels que la concentration^{15,166}, la température¹⁵ et la sonde permettant de balayer l'échantillon (pointe STM par exemple) peuvent influencer sur le type de réseau observé. Les molécules organiques peuvent aussi être positionnées perpendiculairement à la surface du substrat. Il est nécessaire pour cela qu'une partie de la molécule puisse s'adsorber fortement à la surface. Deux grands exemples sont à citer. Il y a, d'une part, les alcanethiols sur une surface d'or¹³⁰ où la fonction thiol interagit avec le métal. C'est d'ailleurs pourquoi ces molécules servent d'agent

stabilisant pour les nanoparticules d'or. Le second exemple très connu est la formation d'une couche hydrophobe sur une surface hydrophile de SiO_2 , dont le procédé associé est la silanisation. Elle consiste à faire réagir un alkyltrichlorosilane avec les fonctions hydroxyles présentes en surface d'un substrat (silicium, verre,...). Il y a alors des liaisons covalentes qui se forment entre l'atome de silicium et les oxygènes des fonctions hydroxyles¹⁶⁷. Selon la nature de la surface, il a été observé des organisations de polymères semi-conducteurs mesogènes différentes¹³².

Plusieurs possibilités existent donc quant à la modification de la nature de la surface. De plus, il est très aisé de modifier la surface et d'induire un auto-assemblage spécifique en fonction des paramètres mis en jeu. Nous avons alors cherché dans la littérature des exemples d'assemblages de nanoparticules induits par des modifications de surfaces.

b) Assemblage induit

Si un assemblage induit doit être fait, il est nécessaire d'avoir un élément propre à la surface qui attire les nanoparticules dans une position définie. Ce concept a pour nom la « reconnaissance chimique » et il est très utilisé dans le domaine de la biologie, plus particulièrement dans la fabrication et l'utilisation de capteurs biologiques¹⁶⁸. Ce concept repose sur les interactions entre le système cible et le capteur. De plus, les interactions sont souvent des liaisons hydrogène (faibles), ce qui permet une certaine mobilité du capteur ou de la cible. Certains chercheurs ont donc utilisé cette stratégie pour étudier l'auto-assemblage de nanoparticules sur une monocouche de molécules ou polymères, l'utilisation de nanoparticules entourées d'un ligand étant généralement préconisée. En effet, il est possible d'avoir des agents stabilisant où les deux extrémités sont fonctionnalisées (une fonction pour jouer le rôle d'agent stabilisant et la seconde pour interagir avec le capteur).

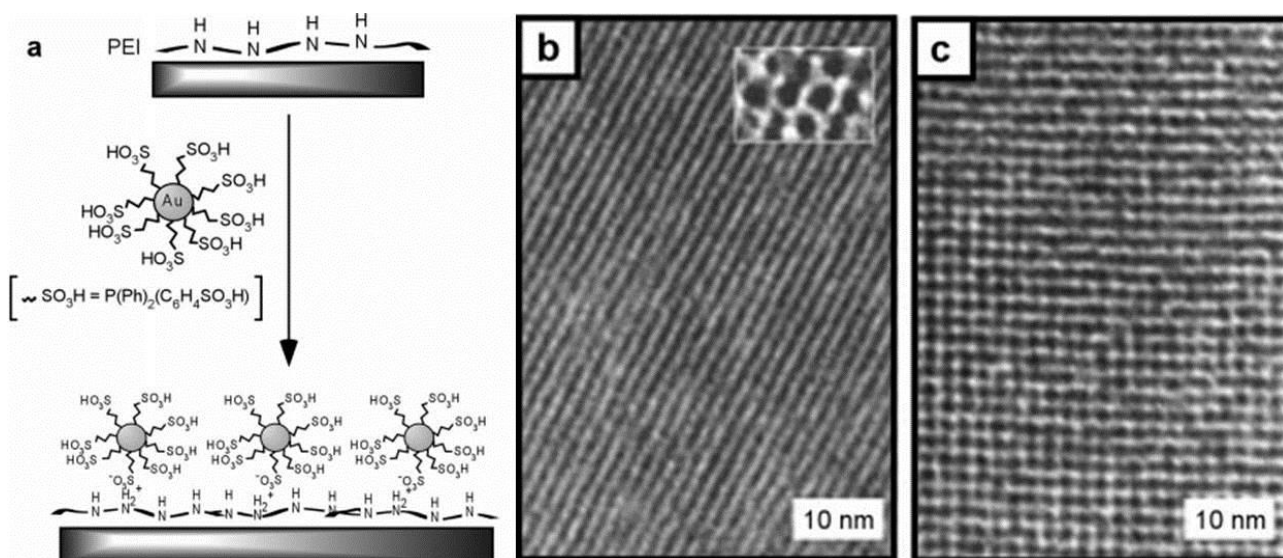


Figure 1-32 : (a) Schéma théorique de l'auto-assemblage des nanoparticules d'or sur le film de polymère ; (b) Image MET d'une organisation hexagonale de nanoparticules due au polymère sous une de ses formes cristallines ; (c) Image MET d'une organisation cubique des nanoparticules^{169,170}.

Des nanoparticules d'or ont été auto-assemblées et auto-organisées à l'aide d'un film de polyéthylèneimine. Les nano-objets sont entourés ici d'acides sulfoniques qui vont alors interagir

avec les fonctions imines *via* des liaisons hydrogène. Aussi, ce polymère a la particularité de présenter deux structures cristallines selon certaines conditions. C'est d'ailleurs grâce à cette singularité qu'il a été observé par MET deux auto-organisations de nanoparticules d'or (Figure 1-32)¹⁶⁹. Par contre, quelle que soit la configuration, les nanoparticules sont très proches, ce qui dans le cas de nanoparticules magnétiques ne garantit pas qu'il y ait plus d'effet dû au champ induit H_{induit} .

Un autre exemple de reconnaissance chimique peut être cité : celui de nanoparticules d'or de 1,5 nm entourées de MOT (1-(8-mercaptopoctyl)-thymine) sur une monocouche de DTOT (8-(4,6-diaminol[1,3,5]triazin-2-yl)-octane-1-thiol) (Figure 1-33). Ici, la fonction thiol est chimisorbée sur la surface de la nanoparticule. Il a alors été caractérisé par STM, à l'interface liquide-solide sur une monocouche de DTOT adsorbée sur Au(111), un auto-assemblage, mais qui ne présentait pas d'organisation (Figure 1-34).

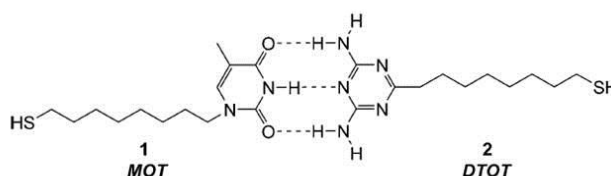


Figure 1-33 : Molécules de MOT et de DTOT liées par liaisons hydrogènes¹⁷¹.

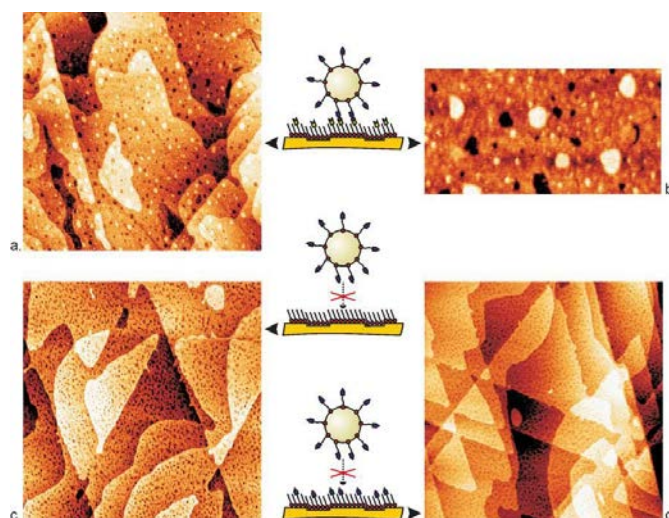


Figure 1-34 : (a et b) Images STM de l'auto-assemblage de nanoparticules d'or sur une monocouche de MOT (a : 880 x 880 nm² et b : (170 x 90 nm²)); (c) Images STM d'une monocouche d'heptanethiol (880 x 880 nm²); (d) Images STM d'une monocouche d'heptanethiol/MOT (880 x 880 nm²)¹⁷¹.

Comme le montre la Figure 1-33, ce sont les liaisons hydrogène qui interviennent dans cet auto-assemblage. En revanche, sans une couche de DTOT, il n'y a pas d'auto-assemblage. Cette complémentarité est nécessaire car dans les mêmes conditions avec un alcanethiol ou du MOT, aucun auto-assemblage n'est visible¹⁷¹. Cependant, dans cet exemple, le contrôle de la distance inter-particulaire est difficile car elle est dépendante de la position du capteur (ici le DTOT).

Une autre étude décrit l'arrangement de nanoparticules d'or obtenu par voie physique *via* une matrice composée d'un dérivé du diacétylène sur MoS₂ (0001)¹⁷². L'acide 10,12-

nonacosadiynoïque (ANCD) est déposé par drop casting et forme des monocouches auto-assemblées compactes. Le dépôt d'or se fait ensuite par évaporation thermique sous ultra-vide et de manière contrôlée. Enfin les caractérisations par STM sont faites à l'air.

Différentes expériences sont réalisées. La première est la visualisation des nanoparticules d'or sur MoS₂ (0001) par STM. Les nano-objets ont une hauteur de 2 nm et une largeur théorique de l'ordre de 10 nm mais semblent plus larges en STM à cause de la convolution de la pointe. Ensuite, les molécules organiques ont été observées seules en STM pour confirmer qu'elles s'auto-assemblent *via* les groupements acides pour donner un réseau linéaire (Figure 1-35-a, b et c).

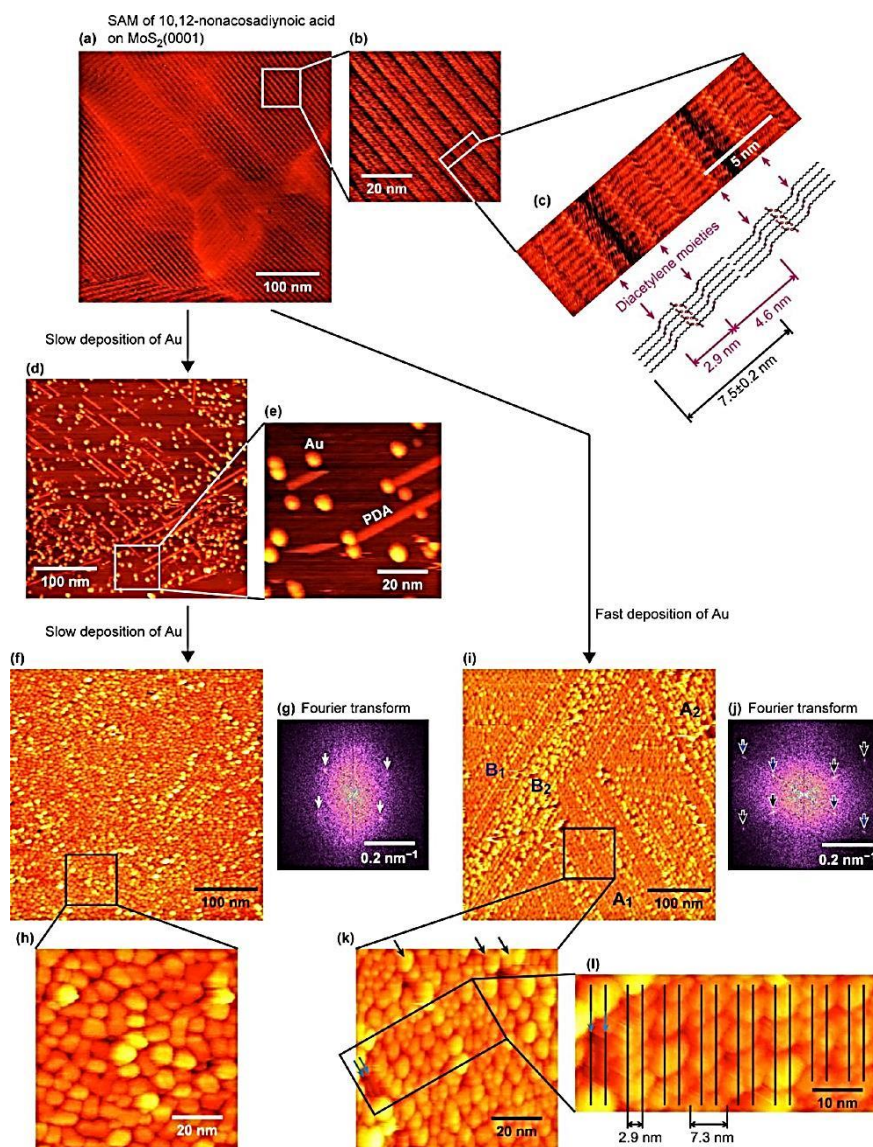


Figure 1-35 : Images STM de réseau d'ANCD (a) à grande échelle, (b) à petite échelle et (c) modèle de l'auto-assemblage ; (d) et (e) images STM après un dépôt lent d'or sur le réseau, (f) et (h) après un second dépôt lent et (g) la transformée de Fourier associée à l'image f ; (i) image STM après un dépôt rapide d'or sur le réseau, (j) la transformée de Fourier associée, (k) zoom d'une région de l'image f et (l) zoom d'une région de l'image k et les distances interparticulaires¹⁷².

Une fois cette vérification faite, les molécules puis des atomes d'or, qui vont servir à former les nanoparticules, sont déposés successivement. Le dépôt du métal est réalisé à différentes

vitesses. Il a été montré alors que les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules d'or se faisaient principalement sur la fonction alcyne des carbones (Figure 1-36). Initialement, les atomes sont déposés aléatoirement puis grâce d'une part à l'interaction entre les atomes d'or et d'autre part l'interaction entre la triple liaison et l'or, la nucléation se fait sur le groupement alcyne. Étant donné qu'il y a un réseau régulier des molécules d'ANCD sur le MoS_2 (0001), il y a une régularité dans les positions des nanoparticules d'or (Figure 1-35-f, g, h, i, j, k et l).

Un dépôt similaire a été réalisé avec l'acide stéarique, qui ne possède pas de fonction alcyne mais qui ressemble à l'ANCD. Dans ce cas-là, il y a peu d'ordre prouvant ainsi la nécessité d'avoir une liaison triple pour induire un ordre positionnel. Des études ont montré que la vitesse du dépôt influe sur l'ordre positionnel. À noter ici que les tailles mesurées expérimentalement par STM sont très proches des tailles attendues, que ce soit pour les réseaux de molécules ou les nanoparticules. Aussi, il a été observé durant le dépôt la formation de polydiacétylène (sûrement dû au chauffage) ce qui induit un léger rapprochement des nanoparticules d'or¹⁷².

Cette étude a donc fait apparaître une possibilité d'induire une auto-organisation sans utiliser la reconnaissance chimique mais plutôt la différence d'énergie de surface. La différence entre ces deux concepts réside principalement dans le type d'interaction mis en jeu. Dans la reconnaissance chimique, ce sont des atomes spécifiques qui vont interagir avec d'autres atomes spécifiques d'une surface. En revanche, l'énergie de surface est un phénomène de surface qui fait intervenir des forces attractives, mais qui sont souvent d'intensités plus faibles encore que les liaisons hydrogène. Dans le cas de l'or sur les dérivés du diacétylène, il y a une attraction plus forte sur les fonctions alcynes que sur le squelette carbone¹⁷².

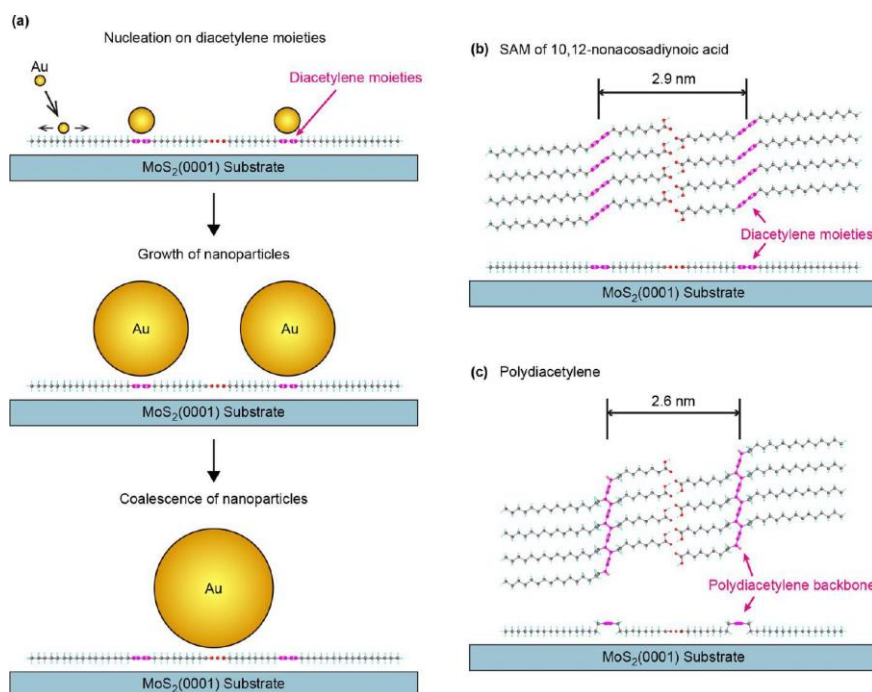


Figure 1-36 : (a) Schéma des étapes de nucléation, croissance et coalescence de nanoparticules d'or sur le réseau d'ANCD ; (b) vue latérale et de haut d'une monocouche d'ANCD et (c) du polydiacétylène¹⁷².

Cependant, le principal inconvénient de ces stratégies est que la taille semble difficilement contrôlable *via* les méthodes physiques à cause de la coalescence (Figure 1-36-a). C'est

pourquoi une étude de l'auto-organisation induite a été faite avec des objets obtenus uniquement par voie chimique, procédé avec lequel la polydispersité en tailles pourrait s'avérer alors plus faible.

Dans ce contexte, ce sont encore une fois des nanoparticules d'or qui ont été assemblées sur une matrice organique non poreuse. Les nanoparticules ont été obtenues par voie chimique par la méthode de transfert de phase liquide-liquide. Celles-ci sont entourées de dodécane-thiol qui joue le rôle de stabilisant et le diamètre du cœur métallique est de 1,9 nm. Après synthèse, les nanoparticules sont lavées à l'éthanol pour limiter les problèmes de conductivité lors des mesures en STM. Le réseau observé est formé de molécules de 1,4-di(décyloxy)-2,5-bis(S-acétylthiométhyl)benzène ($\text{PhC}_{10}\text{-SAC}$) (Figure 1-37) qui s'organisent *via* l'interdigitation des chaînes alkoxy en un réseau linéaire. Celles-ci ont été observées sur HOPG à l'interface liquide-solide, dans le tétradécane. Sur les images STM (Figure 1-38), un changement de contraste est observé lorsque le groupement chimique (aromatiques et/ou chaînes alkyles) change. Une observation de nanoparticules seules a été réalisée mais ne montrait pas d'auto-assemblage, seulement la présence d'agrégats ou de nanoparticules déposées sans organisation¹⁷³.

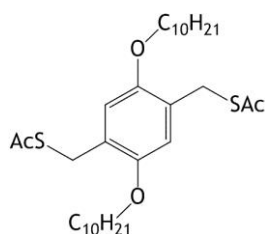


Figure 1-37 : Molécule de $\text{PhC}_{10}\text{-SAC}$ ¹⁷³

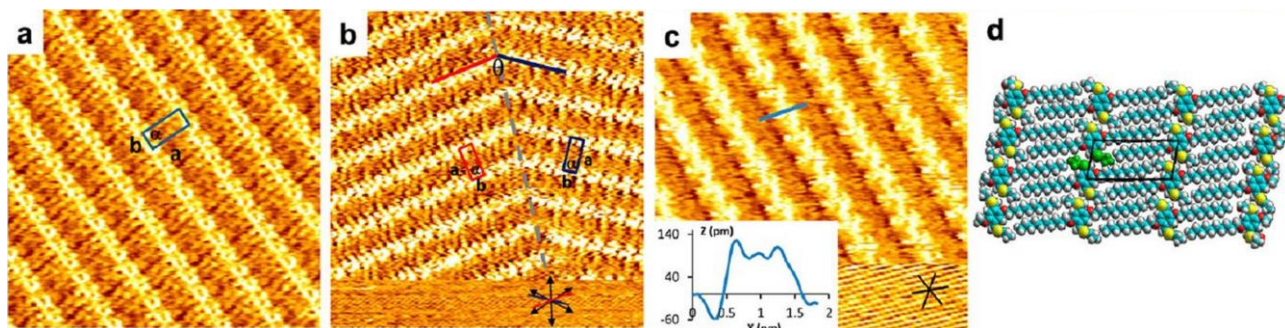


Figure 1-38 : (a) Image d'une monocouche de $\text{PhC}_{10}\text{-SAC}$ (14 nm x 14 nm) de paramètre de maille $a = 2,1$ nm et $b = 1,0$ nm et $\alpha = 86^\circ$; (b) image STM de deux domaines de $\text{PhC}_{10}\text{-SAC}$ (21 nm x 21 nm) ; (c) image STM d'un monodomaine (12 nm x 12 nm) et profil du trait bleu en insert ; (d) modèle du réseau de $\text{PhC}_{10}\text{-SAC}$ sur graphite¹⁷³.

Après avoir observé le réseau, quelques microlitres de la solution de nanoparticules dans le tétradécane ont été ajoutés (Figure 1-39). Après quelques minutes, les nano-objets deviennent visibles et forment un réseau linéaire bien différent du réseau hexagonal compact souvent observé sur HOPG. Il a alors été montré que les nanoparticules étaient alignées linéairement grâce aux molécules de $\text{PhC}_{10}\text{-SAC}$. Plus particulièrement, le cœur métallique est en interaction avec le cœur aromatique et les chaînes alkyles du surfactant sont en interaction avec les chaînes alkyles du $\text{PhC}_{10}\text{-SAC}$. Tout comme l'étude précédente, ce sont les énergies de surface qui sont mises en jeu. Ces deux études montrent qu'il y a donc une interaction non négligeable entre l'or et les groupements aromatiques (ayant une liaison double ou triple).

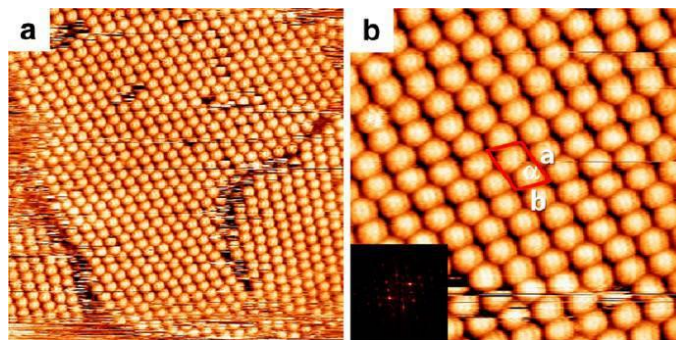


Figure 1-39 : Image STM à (a) grande échelle (100 nm x 100 nm) et (b) en haute résolution (40 nm x 40 nm) de nanoparticules d'or stabilisées par du dodécane-thiol à l'interface liquide-solide (en insert, la transformée de Fourier)¹⁷³.

Ces exemples montrent qu'il est possible d'avoir un assemblage induit. Cependant, certains inconvénients subsistent. Le premier concerne la proximité des nanoparticules lorsque des polymères sont utilisés. Dans le cas montré plus haut, la distance inter-particulaire est en effet du même ordre de grandeur que celle obtenue avec des ligands seuls. Un système où le capteur (i.e. la fonctionnalité) est espacé à de plus grandes distances aurait été intéressant et probablement pu être utilisé. Un autre inconvénient concerne cette fois-ci la non uniformité de la distance inter-particulaire. En effet, le fait de déposer sur une surface d'or des alcanethiols induit la formation d'une monocouche très dense, où les molécules sont très proches les unes des autres. Il y a d'une part un effet dû aux interactions de van der Waals et d'autre part, un effet de la minimisation de l'énergie du système en recouvrant au maximum la surface. Ces deux effets rendent délicates la possibilité de positionner les nano-objets car ceux-ci seront placés de manière non contrôlée sur la surface. Ceci est dû au fait qu'il est difficile de positionner parfaitement les capteurs sur la surface. Soit il y a trop de capteurs, ce qui aura pour effet d'avoir un assemblage très compact, soit il y en a peu et les assemblages seront locaux. Une autre possibilité est la dilution des capteurs par des molécules non fonctionnalisées, mais leurs positions seraient alors aléatoires (Figure 1-35).

Cependant, la dilution peut être contrôlée dans le cas de monocouches bidimensionnelles assemblées (adsorbées parallèlement à la surface). Plus spécifiquement, l'idée serait d'insérer entre les nanoparticules des molécules organiques qui s'organisent et s'ordonnent sur de longues distances. Ce type d'assemblage est alors appelé auto-assemblage poreux ou tamis moléculaire.

4) Systèmes poreux organiques

a) Différents systèmes organiques

Différents systèmes nanoporeux ont été étudiés depuis une vingtaine d'années car ils offrent la possibilité de contrôler la distance entre deux objets mais ceci sous certaines conditions. Il faut considérer la taille et la forme des pores du système nanoporeux, la réactivité du système vis-à-vis de l'objet en question et pour finir la possibilité de l'imager ou non. Toutes ces questions sont à se poser si l'objectif est le piégeage de molécules (organiques ou non) dans le réseau. Plusieurs études ont été réalisées afin de piéger des molécules pour des applications en optique ou électronique, tels que le C₆₀ ou des dérivés du coronène. Différentes recherches ont

été effectuées dans ce domaine mais nous nous concentrons uniquement sur les réseaux organiques et organométalliques.

Un système nanoporeux constitué d'acide trimésique (ATM) a été ainsi utilisé pour piéger des molécules de coronènes. Sur un substrat de graphite HOPG, une solution d'ATM dans de l'acide heptanoïque est introduite. Les molécules d'ATM s'auto-assemblent *via* des liaisons hydrogène entre les différentes fonctions acides. Grâce au caractère directionnel de la liaison hydrogène et de la forme de la molécule, un réseau poreux est observé. Les paramètres de maille sont égaux et valent 1,6 nm avec un angle γ de 59° . Puis une solution de coronène dans de l'acide heptanoïque est ajoutée et une incorporation des molécules est visible. Il a été observé des mouvements rotationnels de cette molécule qui apparaît plus brillante sur la Figure 1-40-C¹⁷⁴. Aussi, par STM, en modifiant le courant de consigne, il est possible d'observer une désorption des molécules invitées, tout en conservant le réseau de l'ATM. Comme il y a principalement une physisorption entre le coronène et le graphite, il est plus « facile » de détruire cette faible interaction. Dans le cas de l'ATM, il y a des liaisons hydrogène entre molécules également qui rigidifient le système et limitent les risques de désorption.

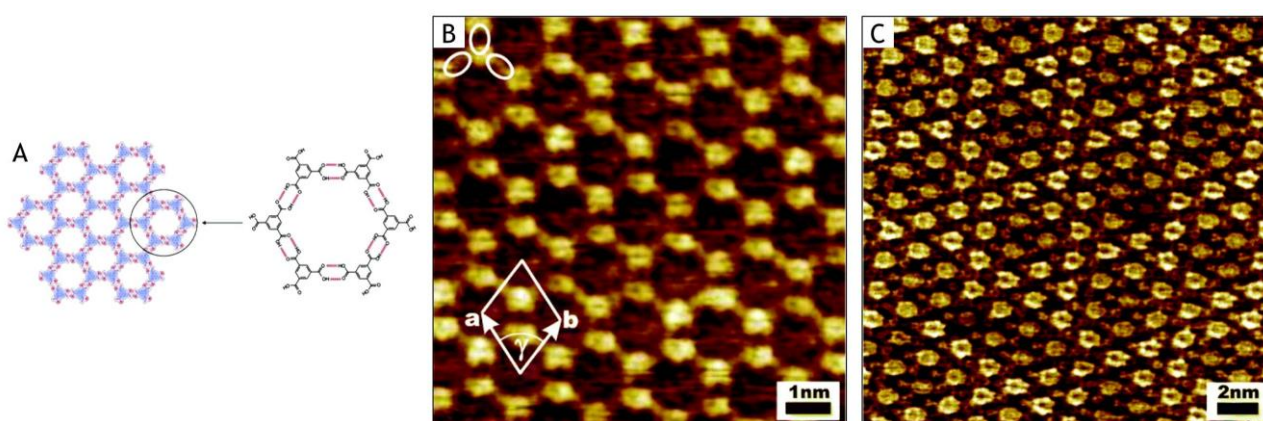


Figure 1-40 : (A) Schéma d'un réseau d'acide trimésique et images STM de cet acide (B) sans et (C) avec coronène observé à l'interface liquide-solide¹⁷⁴.

Comme précédemment, on retrouve dans la littérature des tamis moléculaires constitués de pérylènes. Il a été montré qu'un réseau nid d'abeille est formé lors de la co-adsorption de pérylène tétra-carboxylique di-imide (PTCDI) et de mélamine sur un substrat d'Ag/Si(111). Dans cette étude, les molécules ont été évaporées sur le substrat et ont été observées par STM sous vide à température ambiante¹⁷⁵. Les deux molécules possèdent chacune des groupements chimiques donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. Chaque molécule de mélamine se lie à 3 PTCDI pour former un réseau où l'un des paramètres de maille vaut 3,6 nm (Figure 1-41).

Ce type d'auto-assemblage nécessite un bon contrôle en concentration pour éviter la formation d'un réseau hexagonal ou rectangulaire du PTCDI. Une molécule invitée, ici un fullerène (C_{60}) de 0,7 nm de diamètre, est déposée par sublimation. Contrairement à l'étude précédente, c'est une molécule tridimensionnelle qui est déposée. Il est alors plus délicat de prévoir comment l'adsorption se fera vis-à-vis du substrat. L'étude a montré expérimentalement que sept molécules de C_{60} sont piégées dans un pore du réseau (Figure 1-41-b). Encore une fois, cela s'explique par la nécessité d'avoir un recouvrement maximum de la surface pour optimiser l'énergie d'adsorption.

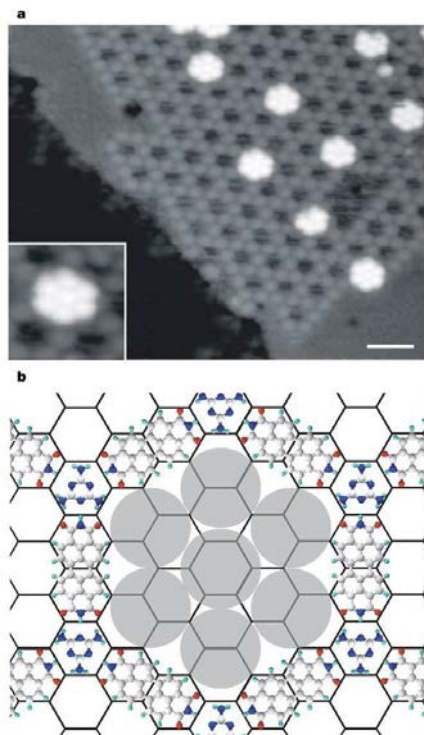


Figure 1-41 : (a) Image STM de molécules de C_{60} piégées dans un réseau poreux de PTCDI et mélamine (barre d'échelle 5 nm) ; (b) Schéma représentant 7 C_{60} dans le réseau formé par liaisons hydrogènes¹⁷⁵.

L'utilisation de métaux tels que le fer ou le cobalt a servi à induire un auto-assemblage nanoporeux de taille modulable. La méthode de dépôt est similaire à celle décrite pour les réseaux de PTCDI-Mélamine. Des molécules de dicarbonitriles polyphényles ($NC-Ph_n-CN$, où n vaut 3, 4 ou 5) sont évaporées dans un bâti sous vide à $187^\circ C$, puis du cobalt est sublimé à la surface d'un substrat d'argent (111), dont la température est à $27^\circ C$ pour permettre la condensation des molécules et du métal.

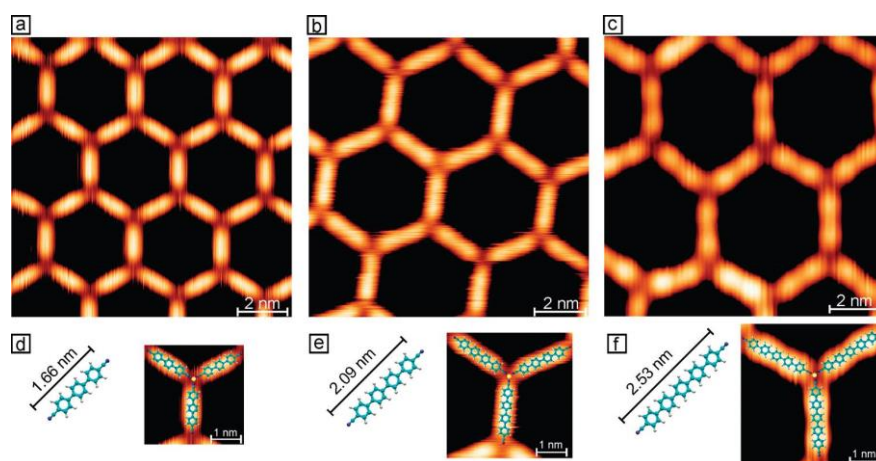


Figure 1-42 : Images STM d'un assemblage de molécules de $NC-Ph_n-CN$ lié faiblement à un atome de cobalt pour former un réseau nanoporeux où (a et d) $n = 3$, (b et e) $n = 4$ et (c et f) $n = 5$ ¹⁷⁶.

Un réseau nid d'abeilles est formé par alternance de $NC-Ph_n-CN$ et d'un atome de cobalt. L'assemblage se fait *via* l'interaction entre la fonction nitrile et le cobalt¹⁷⁶. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, il y a une forte affinité entre l'azote et le cobalt. Aussi, ce type d'interaction est souvent observé en chimie de coordination des métaux¹⁷⁷. En contrôlant la

taille du NC-Ph_n-CN (par l'addition d'un groupement phényl), les paramètres de maille et la taille des pores sont alors modulables (Figure 1-42).

Une étude très similaire a été réalisée avec des acides téréphtaliques (HOOC-Ph_n-COOH avec $n = 1$ ou 3) en utilisant du fer et par dépôt sur un substrat de cuivre (100). Un réseau rectangulaire (où les paramètres de maille sont $a = 1,5$ nm et $b = 2$ nm) est alors formé et observé en STM. Il est aussi possible de moduler les paramètres de maille en contrôlant la taille de l'acide. Comme pour l'étude décrite plus haut, des molécules de C₆₀ sont déposées par épitaxie à jet moléculaire pour piéger ces dernières dans les pores¹⁷⁸. Ici, selon la taille, les pores peuvent contenir une ($n = 1$) à trois molécules ($n = 3$) de C₆₀ (Figure 1-43). On notera pour ces deux études qu'un contrôle de la concentration en métal est primordial pour éviter la formation de clusters de cobalt ou de fer par exemple. Les trois dernières études développées montrent qu'il y a clairement une adsorption des molécules organiques sur des surfaces métalliques, principalement grâce à des interactions avec des groupements aromatiques. Ce constat s'avère important dans la mesure où l'un des objectifs de la thèse est de contrôler la distance entre nanoparticules métalliques. L'utilisation d'un substrat tel que le graphite semble ainsi être un bon choix.

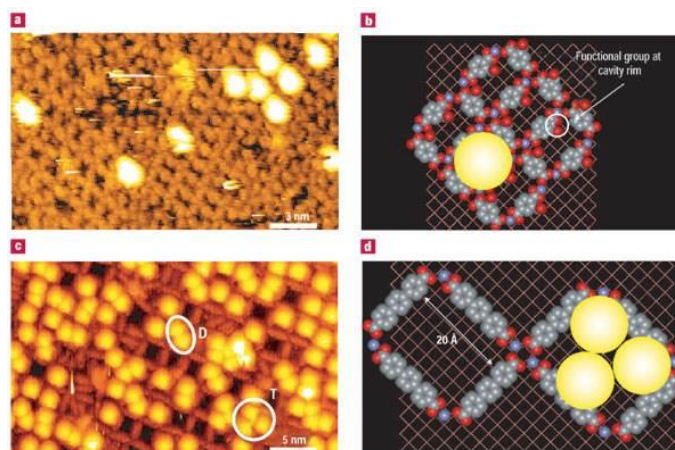


Figure 1-43 : Images STM de réseau moléculaire formé par des atomes de fer et (a) HOOC-Ph₁-(COOH)₂ ou (c) HOOC-Ph₃-COOH et modèles du piégeage de C₆₀ avec (b) le réseau montré en (a) et (d) celui montré en (c) (les atomes d'hydrogène sont en rouge et ceux de carbone en bleu)¹⁷⁸.

Nous venons de voir que divers systèmes auto-assemblés existent et sont déjà bien étudiés. De plus, *via* ces systèmes, le piégeage de molécules organiques planes (coronène) ou tridimensionnelles (C₆₀) est réalisable. Cependant, nous n'avons pas vu dans la littérature d'études sur l'auto-assemblage dirigé de nanoparticules induit par un réseau nanoporeux. Comparé aux systèmes montrés dans le paragraphe 3)b)b) Assemblage induit, l'espacement entre nanoparticules pourrait alors être bien plus grand. Pour cela, il faut utiliser un système où les sites d'accueil des nanoparticules puissent être éloignés. Différents systèmes sont possibles, mais nous avons choisi de travailler avec deux familles différentes: les tristilbènes et les molécules 2-clip.

Ces molécules sont composées d'un cœur fortement aromatique auquel sont liés de façon covalent des chaînes alkyles. Ces molécules ont été étudiées par différents groupes^{179,180} dont celui du Pr. Attias et ce sont d'ailleurs ces familles de molécules qui sont utilisées dans le cadre de la thèse. Celles-ci s'auto-assemblent sur graphite HOPG *via* une interdigitation des chaînes alkyles. Les molécules de tristilbènes vont s'emboîter entre elles pour former un réseau poreux

ou compact. Quant aux molécules 2-clip, elles forment des réseaux linéaires poreux *via* le même procédé. Divers paramètres tels que la longueur des chaînes alkyles, la température et la concentration favorisent un réseau plutôt qu'un autre^{10,14,15,180,181}. Diverses caractérisations à l'interface liquide-solide ont été effectuées par les équipes du Pr. Attias et du D^r Charra par STM. Les résultats les plus importants seront détaillés au chapitre 5.

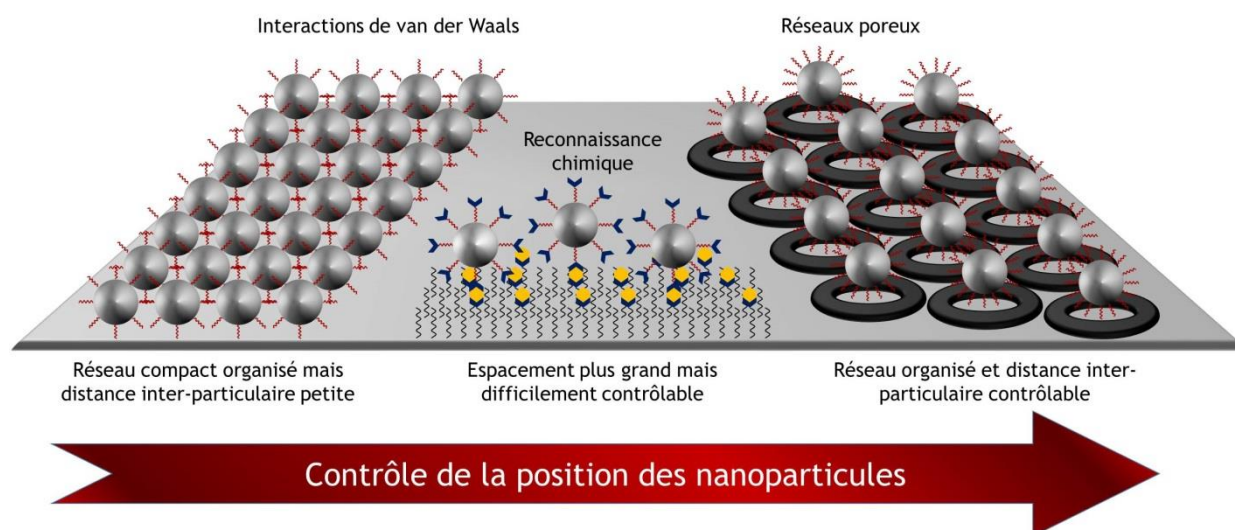


Figure 1-44 : Schéma représentant les forces et méthodes pour avoir spontanément (interaction de van der Waals) ou induire une organisation des nanoparticules sur une surface.

Avec ce type de système, le contrôle de la distance entre nanoparticules semble possible (Figure 1-44). En revanche, plusieurs problématiques liées au sujet de thèse se posent tels que les méthodes de caractérisation, le contrôle du taux de remplissage des pores et d'autres problèmes qui sont détaillés ci-dessous.

b) Problèmes posés

Différentes thématiques et problématiques vont donc être étudiées durant cette thèse. Un des objectifs est en effet d'induire un auto-assemblage dirigé de nanoparticules synthétisées par voie chimique, *via* un tamis moléculaire, dont la distance entre pore et la taille de ces derniers sont modulables. Selon le matériau étudié, il est possible d'imaginer des applications en plasmoniques (Au, Ag), en catalyse (Pt, Pd), mais surtout en magnétisme avec l'utilisation, dans notre cas, de nanoparticules de CoPt.

La nécessité d'utiliser un tamis moléculaire implique alors que les nanoparticules puissent s'insérer dans les pores, d'où la nécessité d'un excellent contrôle de forme et de taille. Les synthèses de nanoparticules de platine et CoPt sont maîtrisées par le laboratoire MONARIS et sont obtenues par voie chimique en utilisant la méthode de transfert de phase liquide-liquide. Bien que la taille et la forme soient contrôlées, la compréhension du mécanisme réactionnel ne l'est pas totalement. Cette compréhension est essentielle dans l'optique de maîtriser la composition des nanoparticules de CoPt. Par ailleurs, dans le cas de ce nanoalliage, il faut obtenir une phase ordonnée $L1_0$ qui correspond à une phase magnétiquement dure. Or, nous avons vu qu'après synthèse, le CoPt est dans une phase désordonnée de type A_1 . Il est alors nécessaire de faire un traitement thermique, ce qui demande certains équipements et la maîtrise des conditions expérimentales de recuit. De plus, il faut éviter la coalescence des nano-objets après recuit ce qui

est souvent observé dans la littérature. Si tel est le cas, l'homogénéité en forme et taille n'est plus présente.

Concernant le tamis moléculaire, deux familles de matrices organiques sont étudiées. La première est celle composée de tristilbènes, qui forment des réseaux compacts ou hexagonaux poreux. La seconde est la famille des molécules 2-clip qui s'auto-assemblent en réseau linéaire. Déjà synthétisées et étudiées par STM par les équipes Attias à l'IPCM et Charra au CEA/LEPO, ces deux familles de molécules ont toujours été observées à l'interface liquide-solide. D'un point de vue fondamental, le piégeage des nanoparticules synthétisées par voie chimique à l'état liquide est très novateur mais ne présente pas d'avenir dans le domaine des applications. En revanche, ce concept représente un fort intérêt si le piégeage est réalisé et observé à sec, notamment pour des applications potentielles en magnétisme.

Mais avant même de prouver que le concept fonctionne ou non, il est primordial d'avoir la ou les bonne(s) technique(s) associée(s) pour observer les nanoparticules dans le tamis moléculaire. Le réseau de molécule est facilement observable par STM. En revanche, l'observation de nanoparticules *via* cette technique n'est pas toujours aisée. Le problème vient du fait que dans notre situation nous avons des nanoparticules entourées d'un ligand isolant. De plus, l'épaisseur de la couche formée par les ligands (1,2 nm) est du même ordre de grandeur que le diamètre du cœur métallique. Bien qu'indispensable pour stabiliser les nanoparticules, les ligands jouent un rôle non négligeable dans la visualisation par STM des nanoparticules. De ce fait, le STM ne retranscrit pas la réelle topographie de l'échantillon, que ce soit avec ou sans tamis moléculaire. Il faut aussi noter que la probabilité d'avoir une nanoparticule sur la sonde est grande. Si tel est le cas, la sonde sera la nanoparticule dont l'extrémité sera une couche isolante. Un travail post-synthèse pour retirer les ligands voire même les substituer par d'autres ligands conducteurs est envisageable, si la caractérisation par STM est toujours préconisée.

De plus, que ce soit pour le STM ou l'AFM, il serait délicat de mesurer la hauteur réelle de notre échantillon. D'une part à cause des problèmes de conductivité (cas du STM) et d'autre part à cause du support de travail qui est le graphite. Comme ce substrat présente des propriétés élastiques, lorsqu'un objet est sur le graphite, l'application d'une force sur cet objet induit un enfoncement dans la surface du support, qui présente une force de réaction normale faible. Ce qui va donner une hauteur apparente différente de celle attendue, que ce soit en STM ou en AFM. L'utilisation d'un AFM pourrait nous permettre de nous affranchir du problème de conductivité, mais il serait délicat d'observer à la fois le tamis moléculaire et les nanoparticules, notamment à cause de la résolution fortement dépendante de la convolution de la pointe.

Concernant la microscopie électronique, elle est tout à fait appropriée pour observer les nanoparticules mais pas la matrice organique à cause de la nature chimique trop proche de celle du carbone recouvrant les grilles et donc du faible contraste électronique. Par ailleurs, la tension de travail est très élevée (de l'ordre de 100 kV) et il n'est pas impossible de dégrader les molécules organiques. Il est alors délicat d'observer l'effet du tamis sur l'organisation des nano-objets. De plus, si une observation en MET doit être réalisée, il faut que le tamis puisse s'auto-assembler sur graphène, ce qui n'avait pas encore été démontré au début de la thèse.

Conclusion

Comme nous avons pu le voir, le CoPt est un matériau magnétique qui possède à l'état massif une forte constante d'anisotropie. À l'échelle du nanomètre, il est délicat de retrouver une telle constante à cause des effets de taille mais aussi au problème thermodynamique. Lors d'une synthèse par voie chimique par exemple, il y a toujours compétition entre les étapes de formations de la nanoparticule et la mise en ordre de cette dernière. La première est favorisée car elle requiert moins d'énergie. Dans ce cas, on forme des nanoparticules désordonnées chimiquement (A_1) et il est alors nécessaire de fournir de l'énergie *via* un traitement post-synthèse pour induire une mise en ordre vers la phase ordonnée $L1_0$ ou $L1_2$, selon la composition.

En revanche, le caractère désordonné ou ordonné des nanoparticules n'empêche pas d'observer des auto-organisations plus ou moins grandes selon la taille et la concentration surfacique. En effet, ce sont les ligands (molécules linéaires ou fonctionnalisées) entourant les nanoparticules qui dictent l'organisation très souvent hexagonale compacte, en raison des interactions de van der Waals. Afin de changer celle-ci, il est nécessaire d'avoir un support qui puisse contrôler la position des nano-objets. Cette surface doit pouvoir bloquer le mouvement dans l'espace des nanoparticules, pour éviter toute diffusion et assurer un contrôle tant sur la position que sur l'orientation d'une assemblée de nano-objets.

L'utilisation d'un réseau poreux pour bloquer le mouvement des nanoparticules semble prometteuse. Le piégeage de molécules bidimensionnelles (coronène) et tridimensionnelles (C_{60}) a déjà été réalisé et semble être de bon augure pour celui des nanoparticules. Dans cette optique, il serait possible d'une part de contrôler la distance et dans le cas de nanoparticules magnétiques d'avoir un possible disque dur ayant une forte capacité de stockage. D'autre part, en utilisant un réseau linéaire, nous pourrions former après traitement thermique des nanofils de CoPt. Cela induirait une anisotropie de forme et pourrait améliorer les propriétés magnétiques du nanoalliage.

Avant d'en arriver-là, nous avons d'abord essayé de contrôler la forme des nanoparticules de CoPt en nous basant sur les résultats obtenus par l'équipe d'accueil. En changeant certaines conditions de synthèse, les nanoparticules de platine peuvent être de formes sphériques ou cubiques. Nous avons alors transposé les méthodes de synthèses utilisées pour le platine afin de contrôler la forme de nanoalliages de PdPt et de CoPt.

Chapitre 2 : Synthèse de nanoalliages

Les nanoalliages font partie des systèmes les plus intéressants à étudier de par leurs propriétés novatrices résultant d'une synergie entre celles des éléments individuels, mais souvent délicates à comprendre. Pour obtenir ces nanoalliages, différents types de synthèses peuvent être utilisées (cf. Chapitre 1), mais nous nous sommes concentrés sur des synthèses par voie chimique qui sont généralement faciles à mettre en œuvre et peu onéreuses. Nous avons alors utilisé deux voies de synthèses chimiques : la synthèse par transfert de phase liquide-liquide (noté TPLL) et la réduction à chaud par un polyol. Ces deux méthodes ont été souvent utilisées dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules de taille, de forme et de composition contrôlées^{8,87,110,182}. L'un des objectifs de la thèse est de contrôler ces caractéristiques sur des nanoalliages ayant des propriétés magnétiques et catalytiques, en utilisant ce qui a déjà été fait au laboratoire d'accueil sur des nanoparticules de platine¹⁸³⁻¹⁸⁵. La première partie développée dans ce chapitre concerne les résultats déjà obtenus par le laboratoire sur la synthèse, le contrôle de taille et forme de nanoparticules de platine. La seconde partie concerne l'extension de ces travaux aux nanoalliages de PdPt et de CoPt. Enfin, nous comparerons les protocoles de synthèses utilisées pour former des nanocristaux magnétiques de CoPt obtenu par la synthèse TPLL et par procédé polyol.

I) Synthèse de nanoparticules de platine

1) Synthèse par transfert de phase liquide-liquide

Développée par Brust *et al.* durant les années 1990^{87,182}, elle fut utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'or de l'ordre de 2 nm. Cette synthèse repose sur la réduction d'un sel métallique à l'interface eau-solvant organique. Dans la première synthèse que Brust *et al.* ont développée, un sel métallique d'or, AuCl₄, était d'abord transféré d'une phase aqueuse vers une phase organique par l'intermédiaire d'une molécule extractante, le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Un agent stabilisant, le dodécane-thiol, était ensuite ajouté pour stabiliser les nanoparticules après leur formation. Le réducteur, le borohydrure de sodium (NaBH₄), était ensuite ajouté sous forme de solution aqueuse, le mélange biphasique étant alors soumis à une forte agitation mécanique. La réduction se fait donc à l'interface eau-toluène, ce qui permet de séparer l'étape de nucléation de l'étape de croissance dans la phase organique. Les nanoparticules, recouvertes par l'agent stabilisant, étaient ensuite lavées à l'éthanol puis extraites et dispersées dans un solvant organique, généralement le toluène, formant ainsi une solution colloïdale. Cette synthèse a été utilisée pour d'autres matériaux tels que le cuivre¹⁸⁶ et l'argent¹⁸⁷.

Au laboratoire, cette synthèse a été d'abord appliquée au platine^{183,188}, métal noble possédant des propriétés catalytiques. Associés à d'autres éléments, les dérivés du platine peuvent avoir d'une part de bien meilleures propriétés catalytiques et d'autre part des propriétés magnétiques fort intéressantes. Il a été montré par l'équipe de C. Murray que l'on pouvait former des nanocubes de manganèse-platine¹⁸⁹. Ceux-ci présentent un grand potentiel en tant que catalyseur de la réaction de réduction de l'oxygène. De plus, ce nanoalliage est connu pour posséder d'excellentes propriétés magnétiques^{190,191}. Seul, le platine ne présente pas d'état ferromagnétique, état indispensable pour l'enregistrement magnétique. Associé au fer ou au cobalt, il est possible de former des nanoalliages de FePt ou de CoPt qui présentent des propriétés magnétiques remarquables^{66,68,192}. C'est pour ces différentes raisons que nous avons étudié le platine et deux nanoalliages dérivés de celui-ci : le PdPt, pour ses applications en catalyses et le CoPt, pour ses propriétés magnétiques. Avant cela, nous présentons les résultats obtenus par le labo-

ratoire sur la synthèse de nanoparticules de platine par la synthèse par TPLL dans différentes conditions.

Durant ce travail de thèse, nous avons été amenés à synthétiser des nanoparticules de platine *via* un protocole développé au laboratoire et décrit par Wikander *et al.*¹⁸³. Des modifications notables par rapport à la synthèse de Brust ont été apportées (Figure 2-1 et Tableau 2-1). Premièrement, il est nécessaire ici de former le précurseur métallique qui va être réduit. Pour cela, du tétrachlorure de platine (PtCl_4) est mélangé à une solution d'acide chlorhydrique dissous dans de l'eau. Par une réaction de complexation en milieu acide, le précurseur métallique ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$) est alors formé. Ce dernier est ensuite transféré par l'intermédiaire du bromure de tétrakis-(décyl)-ammonium (TDAB) et non pas le TOAB. En effet, il est nécessaire d'utiliser une molécule extractante qui possède une partie très hydrophobe afin d'assurer un meilleur transfert vers une phase organique peu polaire tel que le toluène. D'un point de vue de l'encombrement stérique, le TDAB est un meilleur candidat que le TOAB. Afin d'assurer un transfert du sel de platine, la molécule extractante est ajoutée en excès par rapport au précurseur. Cette étape est réalisée 4 fois pour assurer un transfert total comme il a été montré auparavant⁸. À chaque étape, le mélange biphasique est mis sous agitation pendant 30 minutes. La phase organique est récupérée et placée dans un flacon à part. Le volume final est de l'ordre de 80 mL. Pour chaque synthèse, 20 mL de précurseur sont utilisées de telle sorte à utiliser le même sel pour réaliser plusieurs synthèses.

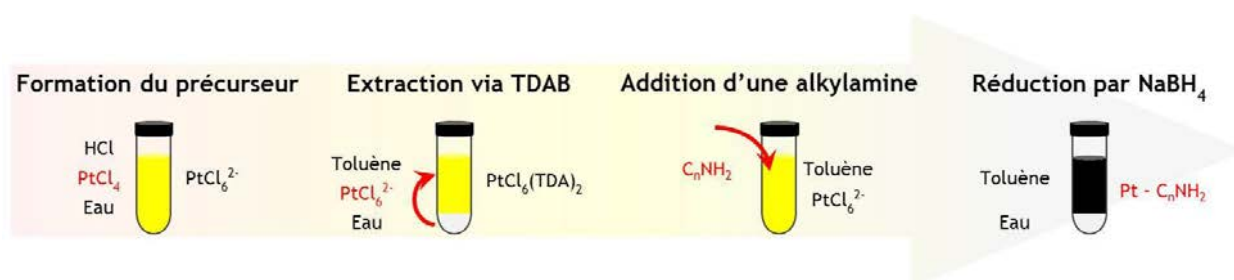


Figure 2-1 : Schéma du protocole de synthèse du platine par TPLL.

Espèces	Solvant	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Eau	15	0,5
TDAB	Toluène	80	3
$[\text{PtCl}_6]\text{TDA}_2$	Toluène	80	0,5
Agent stabilisant	Toluène	40	6
NaBH_4	Eau	10	10

Tableau 2-1 : Quantité de matière des différents réactifs et volume des solvants utilisés.

Nous l'avons vu, il est nécessaire, dans ces synthèses, d'ajouter un agent stabilisant. Ici, c'est un alkylamine, comportant 8, 12 ou 18 carbones selon nos besoins, qui est ajouté à 20 mL de solution de précurseur métallique ainsi que 20 mL de toluène. Pour la suite, on notera un alkylamine comportant 8 (resp. 12 et 18) atomes de carbone de la manière C_8NH_2 (resp. C_{12}NH_2 et C_{18}NH_2). Cette molécule permet de stabiliser les nanoparticules lors de la formation de ces

dernières. Celui-ci est physisorbé sur la surface des nanoparticules de platine. En d'autres termes, il y a une liaison faible entre la surface métallique et la tête hydrophile amine.

Le précurseur étant formé et dispersé dans la phase organique, il doit être réduit. Ici, c'est le borohydrure de sodium (NaBH_4) qui est utilisé et dissous dans de l'eau. La solution aqueuse est ajoutée lentement sous agitation au précurseur métallique. Ceci permet d'avoir une réduction à l'interface eau-toluène. En effet, les précurseurs solubilisés dans le solvant organique sont en interaction avec le réducteur aqueux uniquement à l'interface. Lors de la réduction, il y a la formation de germes à l'interface entre les deux milieux. Cependant, la croissance des germes se fait dans le solvant organique à cause de la présence, d'une part, de la molécule extractante, d'autre part, de l'agent stabilisant (Figure 2-2). Cette étape est cruciale car elle permet de contrôler la taille des nanoparticules souhaitées⁸. À noter que, comparé au potentiel d'oxydo-réduction du précurseur métallique dans l'eau, nous pourrions considérer le NaBH_4 comme étant un fort réducteur^{193,194}. Cependant, celui-ci est en phase organique et possède, probablement, un potentiel d'oxydo-réduction différent. Aussi, lors de cette réduction des changements de couleurs sont observés : la solution passe du jaune orangé à une solution jaune claire puis à une solution noire. Les premiers changements de couleurs sont attribués à la réduction du précurseur. Le dernier changement de couleur vers la coloration marron-noire est causé par la formation de nanoparticules de platine¹⁹⁵.

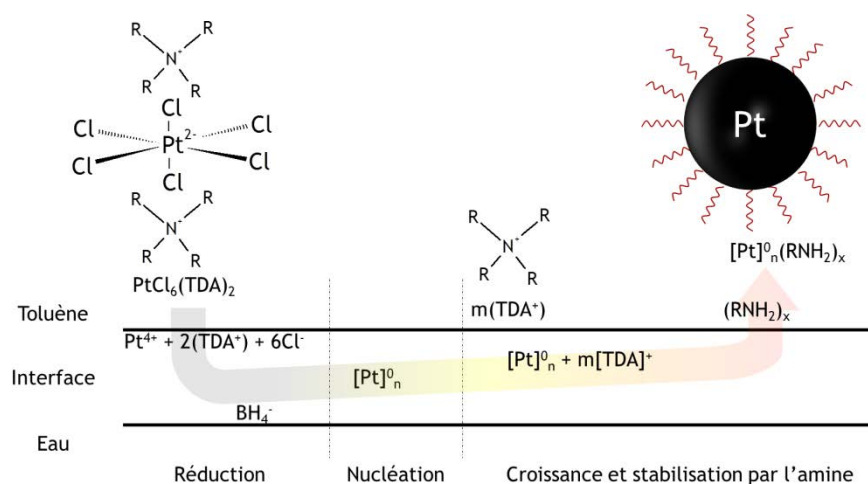


Figure 2-2 : Schéma réactionnel lors de la formation des nanoparticules de platine (modifié d'après ⁸).

La réduction (formation des monomères Pt^0) est rapide mais la phase de croissance s'opère durant plusieurs heures. C'est pourquoi il est nécessaire de laisser la solution sous agitation pendant 24 heures, à l'abri de la lumière pour éviter tous risques de réactions secondaires. Il faut ensuite isoler les nanoparticules du milieu réactionnel. Pour cela la solution est lavée en 3 étapes. Il y a l'évaporation du solvant de travail, le lavage par un mauvais solvant et la dispersion des nano-objets dans un bon solvant. Afin de récupérer, le solvant de la solution est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif en chauffant à 50°C et en tournant à 100 tours/min.

Un mauvais solvant, ici de l'éthanol, est donc ajouté afin, d'une part, de faire précipiter les nanoparticules, d'autre part, de retirer les impuretés et les éléments en excès tels que l'agent stabilisant, les molécules extractantes (TDAB) ou des ions (Br^- , Cl^-). Le mélange est ensuite réparti dans 4 tubes puis centrifugé pendant 10 minutes à 5000 tours/min. L'opération est

répétée 2 fois puis les tubes sont séchés au diazote. Pour la dispersion des nanoparticules, 2 mL d'un solvant sont ajoutés. Plusieurs solvants tels que les alcanes (hexane, décane, phényloctane), le toluène et les solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane) peuvent être utilisés. Le fait d'avoir 4 tubes nous permet alors de préparer des solutions avec différents solvants selon les besoins. Les tubes sont ensuite centrifugés pendant 10 min à 5000 tours/min. Enfin, 10 μ L de l'agent stabilisant est ajouté afin d'éviter l'agrégation des nanoparticules. En effet, du fait de leur faible adsorption, une partie des agents stabilisants est éliminée durant le processus de lavage.

La caractérisation structurale est entreprise par microscopie électronique à transmission (MET). Pour ce faire, une grille de MET, recouverte d'un film de carbone amorphe, est placée sur un papier filtre puis 10 μ L de la solution est déposé sur la grille. Un MET JEOL 1011 est utilisé afin de déterminer la forme et la distribution en tailles des nanoparticules. Cette dernière est établie sur des images MET où le grossissement est d'au moins 80000 ($\times 80$ k), mesurée sur 500 nanoparticules et faite *via* les logiciels ImageJ et Excel. Cette synthèse a été réalisée plusieurs fois pendant la thèse en utilisant différents agents stabilisants et des résultats typiques sont présentés en Figure 2-3.

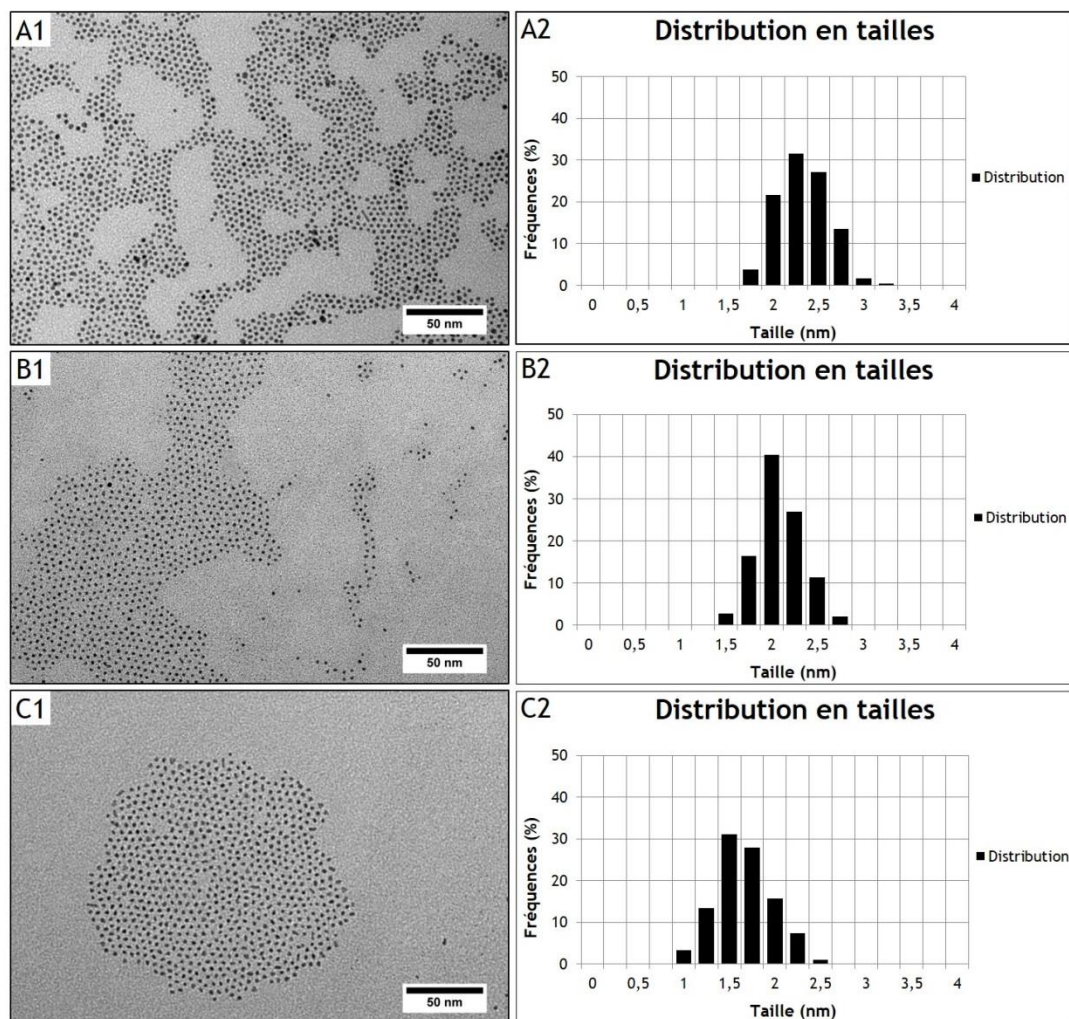


Figure 2-3 : Images MET (1) et histogrammes (2) de nanoparticules de Pt - C₈NH₂ dans l'octane (A), de Pt - C₁₂NH₂ dans le dichlorométhane (B) et de Pt - C₁₈NH₂ dans le phényloctane (C).

La Figure 2-3 montre des clichés typiques de nanoparticules de platine entourées de C₈NH₂ (Figure 2-3-A1 et A2), C₁₂NH₂ (Figure 2-3-B1 et B2) et C₁₈NH₂ (Figure 2-3-C1 et C2). Quelle que

soit la longueur de chaîne de l'agent stabilisant, les nanoparticules obtenues sont sphériques. Les diamètres moyens obtenus sont de 2,2 nm ($\pm \sigma = 0,3$ nm) pour le Pt - C₈NH₂, 2,0 nm ($\pm 0,2$ nm) pour le Pt - C₁₂NH₂ et 1,8 nm ($\pm 0,2$ nm) pour le Pt - C₁₈NH₂. En augmentant la longueur de la chaîne alkyl, on voit que le diamètre moyen des nanoparticules diminue légèrement et que la distance entre nanoparticules augmente (Figure 2-3). Ce sont deux résultats attendus et déjà observés au laboratoire dans le cas du platine. Cet effet de taille est dû à une limitation de la croissance qui s'explique par la rigidification de l'interface entourant les nanocristaux, provoqué par l'incorporation de chaînes longues dans l'interface de TDAB entourant initialement les germes en croissance^{183,196}. Du fait de leur faible dispersion en taille, les nanoparticules s'organisent spontanément en réseau bidimensionnel de symétrie hexagonale et la distance moyenne entre 2 nanoparticules croît avec la longueur de chaîne de l'agent stabilisant. Ceci est tout à fait en accord avec la littérature^{187,197}. À noter qu'ici la concentration en nanoparticules est très élevée ce qui favorise grandement la formation de réseau hexagonaux. Pour des nanoparticules de l'ordre de 2 nm, il est fréquent de ne pas observer d'organisation régulière car les interactions entre les nanoparticules sont très faibles (cf. Chapitre 1).

Agent stabilisant	Octylamine	Dodecylamine	Oléylamine
Diamètre moyen (nm)	2,2	2,0	1,8
Distance entre particules (nm)	1,8	2,6	3,2

Tableau 2-2 : Diamètres moyens des nanoparticules de platine en fonction de l'agent stabilisant.

Nous disposons donc au laboratoire d'une méthode permettant de synthétiser des nanoparticules de platine bien calibrées en taille (de l'ordre de 2 nm), méthode utilisée durant ces travaux de thèse. En se basant sur la littérature¹⁹⁸ et sur des travaux menés au laboratoire¹⁸⁴, il a été montré qu'en modifiant le protocole, il était possible d'avoir des nanoparticules de platine de formes et de tailles différentes.

2) Le contrôle de forme de nanoparticules de platine

a) Modification du protocole

Le but de la modification du protocole était de faire grossir les nanoparticules de platine comme il a pu être fait avec l'or¹⁹⁸. Pour cela, la réduction a été effectuée avant d'ajouter l'agent stabilisant (Figure 2-4), afin de laisser aux germes le temps de grossir avant d'être stabilisés. Les expériences qui sont décrites dans cette partie ont été développées et effectuées par l'équipe d'accueil, avant ce travail de thèse. Ces expériences sont la base de travaux qui ont été menés durant la thèse sur des nanoalliages à base de platine.

Le résultat le plus remarquable était qu'en appliquant ce protocole (en milieu fermé, cf. plus bas) des nanoparticules cubiques étaient obtenues. Ces particules anisotropes sont le plus souvent obtenues par des vitesses de croissances différentes de facettes cristallines¹⁸⁴. Les auteurs de ces travaux se sont donc penchés sur les différents éléments intervenant dans le milieu.

En étudiant de plus près les diverses réactions qui ont lieu durant la réduction, il a été constaté qu'il y avait une hydrolyse du borohydrure de sodium durant l'étape de réduction

(équation 1). Cette réaction induit alors la formation d'un gaz : le dihydrogène H_2 ¹⁹⁹. De plus, cette réaction est fortement catalysée en présence d'un sel métallique, notamment le platine.

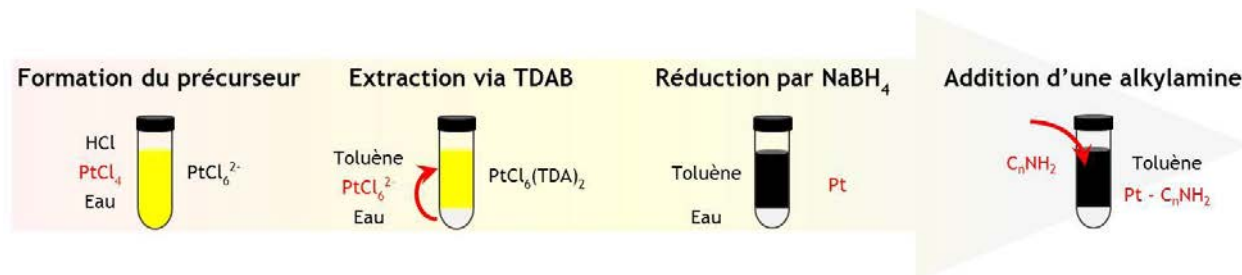


Figure 2-4 : Schéma du protocole de synthèse par TPLL modifié pour la formation de nanocubes de platine.

Or, le dihydrogène interagit fortement avec la surface du platine^{184,185}. C'est pourquoi différentes conditions expérimentales ont été testées à l'air ou sous boîte à gants pour évaluer aussi les perturbations liées au dioxygène de l'air. La Figure 2-5 rassemble un certain nombre de résultat expérimentaux où les deux modes de synthèses (Figure 2-1 et Figure 2-4) sont comparés (dans des conditions environnementales différentes). L'agent stabilisant est dans tous les cas le C_8NH_2 . En réalisant la synthèse à l'air et en vaisselle ouverte, pour éviter les surpressions gazeuses liées aux dégagements de dihydrogène durant la réaction, il a été obtenu deux résultats distincts. Il y a, d'une part, la formation de nanoparticules sphériques de l'ordre de 2 nm en effectuant la réduction après l'ajout de l'agent stabilisant (Figure 2-5-A1). D'autre part, ce sont des nanoparticules en formes de vers qui sont obtenus lorsque l'octylamine est ajouté 60 minutes après avoir ajouté totalement le réducteur (Figure 2-5-A2). Les études par MET à Haute Résolution (appelé par la suite MET-HR) ont montré que ces vers provenaient de l'agrégation, de nanoparticules sphériques du type de celles observées sur la Figure 2-5-A1. Ces deux synthèses montrent l'importance de l'octylamine et surtout de son rôle stabilisant dans le cas du platine. Elle montre aussi l'importance de la nature du matériau et de son interaction avec l'agent stabilisant car ces structures vermiculaires n'ont jamais été observées pour une synthèse similaire dans le cas de l'or¹⁹⁸.

Pour mettre en évidence le rôle des gaz dissous, dont l'influence sur la taille des nanoparticules a été montrée²⁰⁰, une deuxième série d'expérience a été entreprise par ces auteurs. Les synthèses décrites en Figure 2-1 et Figure 2-4 ont alors été effectuées en milieu anaérobie en boîte à gants. Toutes les solutions (HCl, eau, toluène, éthanol) sont dégazées durant une nuit avant toute utilisation afin de retirer toute trace de gaz dissous. Par ailleurs, la réduction et l'ajout de l'alkylamine se font en milieu fermé. Pour cela, les flacons utilisés sont fermés avec des bouchons tricol, l'une des entrées permet d'injecter le réducteur et l'agent stabilisant. Ce système permet alors de travailler en milieu fermé.

Lorsque l'agent stabilisant est introduit avant le réducteur, il a été observé des sphères de l'ordre de 2 nm (Figure 2-5-B1). Il ne semble pas y avoir d'influence particulière du dioxygène. L'expérience a alors été répétée mais cette fois-ci en ajoutant l'agent stabilisant 60 minutes après la réduction (Figure 2-4). Il a été observé alors la formation de nanocubes de platine, d'une longueur de 5 nm (Figure 2-5-B2). D'autres expériences ont été menées en boîte à gants,

mais en vaisselle ouverte ou en faisant buller du diazote lors de la réduction. Dans ces conditions, il n'a pas été obtenu de nanocubes de platine. La formation de ces derniers semble alors donc être due la présence de dihydrogène dans le milieu réactionnel.

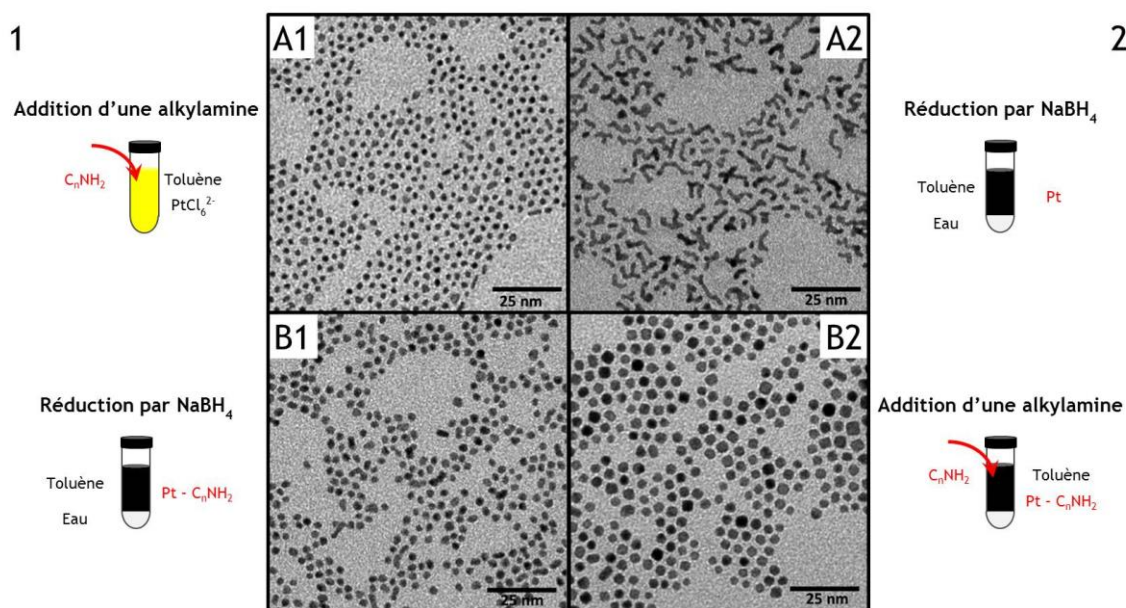


Figure 2-5 : Images MET de nanoparticules de Pt - C_8NH_2 obtenues en ajoutant l'agent stabilisant (1) avant et (2) après la réduction, (A) à l'air et (B) en boîte à gants (modifié d'après ¹⁸⁵).

Avec ces différentes expériences, deux observations sont à noter. La première est la formation de nanoparticules sphériques de platine en ajoutant l'agent stabilisant avant le réducteur et ce quelle que soit l'atmosphère. La seconde concerne l'étonnante formation de nanocubes de platine en ajoutant l'agent stabilisant après la réduction. Afin de mieux comprendre ces deux observations, le problème a été modélisé au Laboratoire de Chimie Théorique par le D^r M. Calatayud et N. Aguilera-Porta¹⁸⁵.

b) Modélisation du système

La formation de particules anisotropes résulte le plus souvent d'une différence de vitesse de croissance de facettes sur des nanoparticules bien cristallisées. L'interaction entre deux facettes du platine ((100) et (111)) et des molécules d'octylamine d'une part (Figure 2-6 et Figure 2-7) et l'hydrogène d'autre part (Figure 2-8) ont été modélisées. Ces modélisations ont été réalisées par la théorie de la densité fonctionnelle périodique en utilisant le code VASP et la fonctionnelle Perdew-Becke-Erzenhof révisée¹⁸⁵. Ces calculs ont pour but de comprendre comment les molécules en question interagissent avec le platine, ce qui permet de mieux expliquer les résultats observés en prenant en compte l'ajout de l'agent stabilisant avant ou après le réducteur.

L'énergie d'adsorption (E_{ads}) de l'agent stabilisant sur le platine (Tableau 2-3) a été calculée sur les plans (100) et (111). Celle-ci a été calculée comme étant une combinaison linéaire de l'énergie de l'octylamine en phase gazeuse seule (E_M), avec N molécules (E_{NM}) et l'énergie du plan atomique (E_{plan}) considéré :

$$E_{ads} = (E_{NM} - E_{plan} - NE_M)/N$$

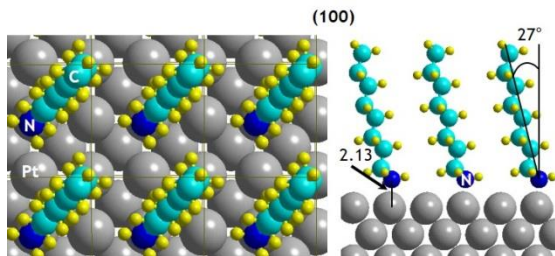


Figure 2-6 : Vue de haut (à gauche) et vue de profil (à droite) de l'adsorption de l'octylamine sur le plan (100) du platine¹⁸⁵.

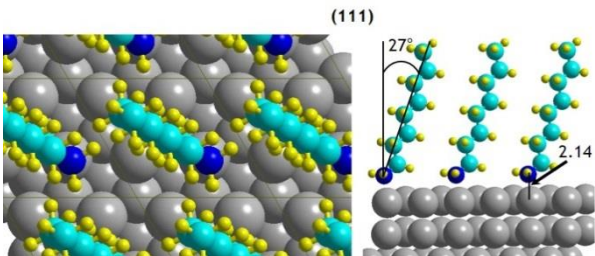


Figure 2-7 : Vue de haut (à gauche) et vue de profil (à droite) de l'adsorption de l'octylamine sur le plan (111) du platine¹⁸⁵.

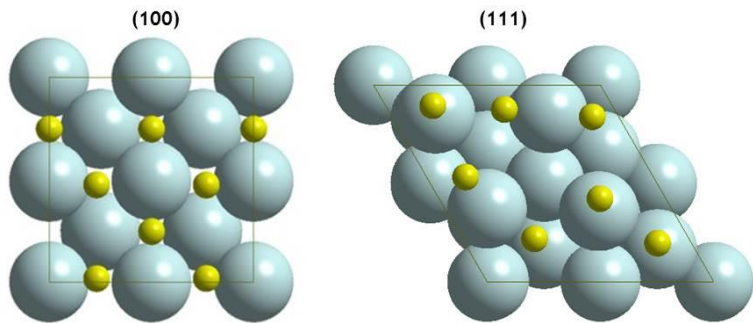


Figure 2-8 : Adsorption d'atomes d'hydrogènes sur les plans (100) et (111) du platine¹⁸⁵.

	(100)	(111)
E_{ads}/eV	-1,16	-1,17

Tableau 2-3 : Énergies d'adsorptions de l'octylamine sur les plans (100) et (111) du platine¹⁸⁵.

Les résultats montrent que le C_8NH_2 s'adsorbent de manière équiprobable sur les plans (100) et (111), car les énergies E_{ads} sur ceux-ci sont très proches l'une de l'autre. Cela bloque la croissance des nanoparticules dans ces deux directions. C'est pourquoi les nanoparticules formées sont petites (à cause du blocage de l'étape de croissance) et isotropes (car il y a adsorption sur les deux plans 100 et 111).

	(100)	(111)	$E_{\text{ads}} (100)/ E_{\text{ads}} (111)$
E_{ads} de l'hydrogène/eV	-0,37	-0,17	2,20
E_{ads} de l'octylamine/eV	-1,19	-1,16	1,03

Tableau 2-4 : Énergie d'adsorption calculée sur les plans (100) et (111)¹⁸⁵.

L'influence de l'hydrogène a alors été étudiée sur les plans (100) et (111). Dans un premier temps, il a été montré qu'il y avait une dissociation du dihydrogène en hydrogène atomique, ce qui est en accord avec la littérature²⁰¹⁻²⁰³. De plus, l'énergie d'adsorption sur le plan (100) est plus petite que celle du plan (111) (Tableau 2-4). Cela traduit donc la plus forte adsorption de l'hydrogène sur le plan (100) que sur le plan (111), l'optimum ayant été obtenu pour 7 atomes d'hydrogène. Ainsi, il y a une stabilisation plus forte du plan (100), bloquant alors la croissance de celle-ci (Figure 2-8). On parle alors d'empoisonnement du plan (100). C'est pourquoi la croissance se fait sur les autres plans atomiques (plans 111 et autres plans), qui vont au fur et à mesure de l'étape de croissance disparaître. Ceci va alors donner lieu à des nanoparticules dont les

plans appartiennent à la famille {100}. L'empoisonnement de ce plan induit alors la formation de nanocubes de platine, où la taille est bien plus grande comparée à précédemment.

Lorsque l'on ajoute ensuite l'agent stabilisant, il y aura une substitution de l'hydrogène atomique par celui-ci car l'adsorption de l'amine est plus forte que celle de l'hydrogène (Tableau 2-4). L'étude a permis de montrer aussi que selon le rapport des énergies d'adsorption des plans (100) et (111), il était possible de prédire la forme de la nanoparticule synthétisée (Figure 2-9). Si ce rapport est supérieur à 1, les nanoparticules auront une forme cubique. A l'inverse, des nanoparticules octaédriques seront formées si ce rapport est inférieur à 1. Enfin, dans le cas où le rapport est proche de 1, les nanoparticules auront une forme octaédrique tronquée. Cette évolution est en fait dépendante de la suppression de dihydrogène et explique pourquoi la troncature évolue avec le temps de mûrissement¹⁸⁵.

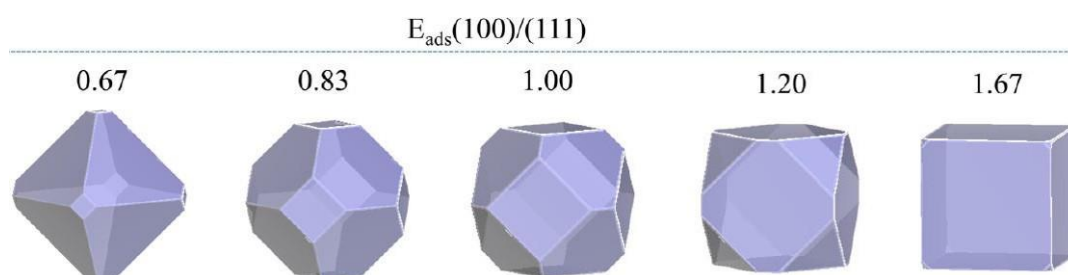


Figure 2-9 : Évolution de la forme de la nanoparticule en fonction du rapport d'énergie d'adsorption entre les plans (100) et (111)¹⁸⁵.

Cette étude a permis de montrer qu'il était possible de contrôler la forme par un changement des conditions environnementales et expérimentales, induisant aussi une croissance anisotrope des nanoparticules. Cet échange théorie-expérience permet aussi une meilleure compréhension des phénomènes de croissance qui ont lieu durant la synthèse par TPLL. Ce résultat nous conforte dans l'idée qu'il est possible de contrôler la forme de nanoparticules.

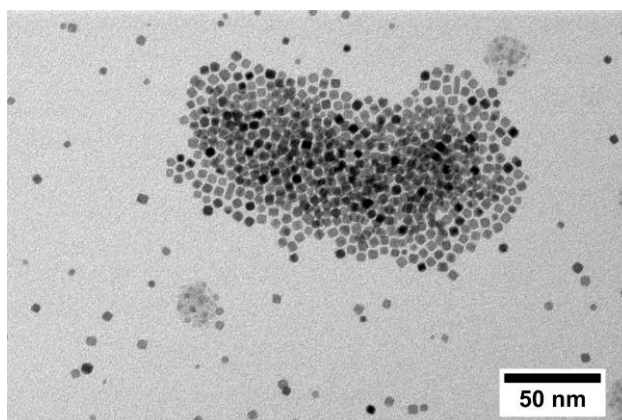


Figure 2-10 : Cliché MET de nanocubes de platine obtenu à l'air en vaisselle fermée.

Ainsi durant la thèse, nous avons réalisé une expérience test afin de montrer que seule la présence du dihydrogène suffisait à la formation de nanocubes de platine comme le prédit la modélisation présentée ci-dessus. Pour cela, nous avons réalisé une synthèse à l'air mais en vaisselle fermée, en ajoutant le réducteur (par l'intermédiaire d'un bouchon tricol) avant l'agent stabilisant. Les réactifs ne sont donc pas dégazés et aucune précaution particulière n'a été prise quant aux conditions environnementales. Dans ces conditions, des nanocubes de platine de 5 nm

ont été obtenus (Figure 2-10). Cette expérience montre donc qu'il est nécessaire et suffisant de se placer en milieu fermé et que la suppression de dihydrogène et la passivation des surfaces par l'hydrogène sont à l'origine de la formation des nanocubes de platine, l'utilisation de la boîte à gants est donc inutile ici.

Partant de l'expérience acquise sur les nanocristaux de platine, nous avons mené des études sur la synthèse et le contrôle de forme de nanoalliages bimétalliques, à base de platine, d'intérêts catalytiques mais surtout magnétiques.

II) Synthèse par transfert de phase liquide-liquide de nanoalliages

1) Synthèse de nanoparticules magnétiques de CoPt

Le CoPt est un candidat majeur pour l'enregistrement magnétique car il présente une anisotropie magnétique importante ($K = 4,9 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$)²⁰⁴. Comme pour la synthèse du platine, des nanoparticules de CoPt ont été synthétisées. En effet, la synthèse du CoPt par TPLL est connue par l'équipe d'accueil^{9,69}. Divers paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le contrôle de la composition et de la taille des nanocristaux de CoPt. Nous en détaillerons ici quelques-uns.

a) Protocole utilisé

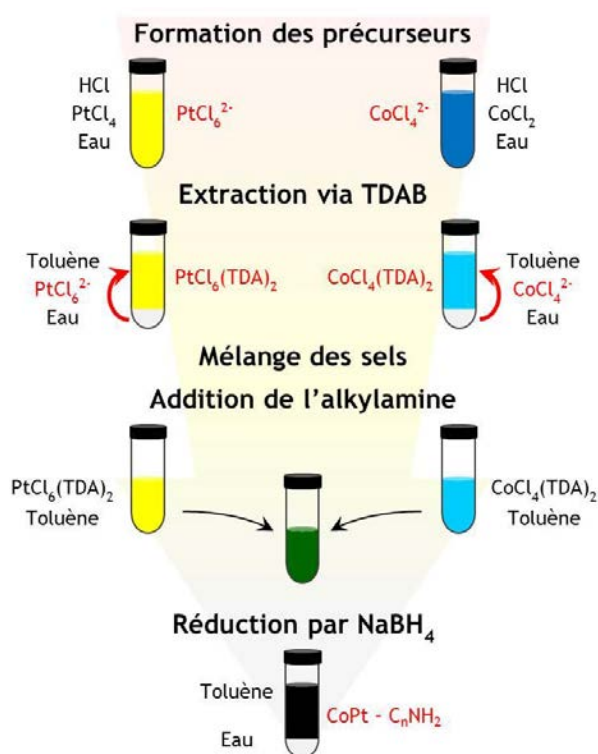


Figure 2-11 : Schéma du protocole de synthèse du CoPt par TPLL.

Le protocole de cette synthèse est calqué sur celui utilisé pour la synthèse de nanoparticules de platine. Celle-ci se fait en préparant deux précurseurs métalliques en grande quantité (80 mL), l'un de platine et le second de cobalt, par transfert du sel métallique d'une solution aqueuse vers une phase organique par l'intermédiaire d'une molécule extractante. Ensuite les deux sels sont mélangés dans des proportions volumiques de 1 pour 1. On ajoute l'agent stabilisant, puis la solution aqueuse d'agent réducteur sous agitation. Le mélange est agité durant 24 heures, à l'abri de la lumière et est ensuite lavé de la même manière que pour les nanoparticules de platine. Les précurseurs, la concentration, le temps d'agitation et la méthode d'ajout du réducteur sont des paramètres qui ont été étudiés afin de donner lieu au protocole de synthèse décrit en Figure 2-11 et Tableau 2-5.

Le sel utilisé pour le précurseur de cobalt est le chlorure de cobalt (II) hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$). Contrairement aux chlorures utilisés (PtCl_4 et PdCl_2 pour la synthèse de PdPt), celui utilisé pour le cobalt est hydraté. Durant la thèse, nous avons aussi essayé de préparer des sels de cobalt en utilisant le chlorure de cobalt (II) hydraté, néanmoins nous observons un changement

de couleur de la solution de $[\text{CoCl}_4]\text{TDA}_2$. Celle-ci passe d'une couleur bleue à une couleur verte au bout de quelques semaines (Figure 2-12). Cependant, nous n'avons pas réussi à identifier la source de ce changement de couleur. Comme le protocole initial utilise un sel de cobalt hydraté, nous avons travaillé avec ce dernier.

Espèces	Solvant	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Eau	15	0,5
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	Eau	15	0,5
TDAB	Toluène	80	6
$[\text{PtCl}_6]\text{TDA}_2$	Toluène	80	0,5
$[\text{CoCl}_4]\text{TDA}_2$	Toluène	80	0,5
Agent stabilisant	Toluène	40	6
NaBH_4	Eau	10	10

Tableau 2-5 : Volumes et quantités de matière des différentes espèces pour la synthèse du CoPt.

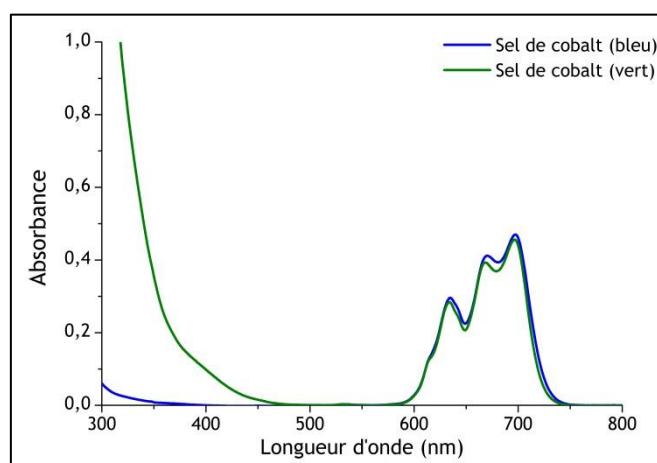


Figure 2-12 : Spectres des solutions de cobalt anhydre après transfert (bleue) et après quelques semaines (vert).

Différentes études sur le contrôle de taille et le contrôle de la composition ont été menées par Demortière^{8,9} et nous allons les présenter.

b) Contrôle de la composition et de la taille de nanoparticules de CoPt

Le contrôle de composition est obtenu en jouant sur le rapport volumique des deux sels métalliques ajoutés. Après chaque synthèse de CoPt, deux caractérisations sont toujours effectuées : une caractérisation morphologique par MET et une caractérisation afin de déterminer la composition chimique. La caractérisation par MET est similaire à celle pratiquée dans le cas des nanoparticules de platine : une goutte d'une solution de nanoparticules est déposée sur une grille MET, elle-même déposée sur un papier filtre. Pour déterminer la composition chimique, un Microscope Électronique à Balayage (MEB) JEOL 5510LV a été utilisé, sur lequel il est possible de faire des analyses en spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). Cette analyse est réalisée sur un film mince formé sur un substrat de silicium (préalablement nettoyé à l'éthanol et séché à

l'air comprimé) : des gouttes sont déposées puis évaporées (drop casting) successivement jusqu'à obtenir un film mince ayant une épaisseur micrométrique. Afin de limiter la consommation de la solution, les substrats de silicium choisis sont assez petits (0,5 cm x 0,5 cm).

Il a été montré que la composition des nanoparticules de CoPt était modulable par l'intermédiaire du ratio volumique des sels métalliques (de même concentration) de cobalt et de platine. En Figure 2-13 est présentée la composition mesurée pour chaque volume de cobalt ajouté. Il s'avère effectivement que la composition mesurée est proche de celle attendue, dont le spectre EDS pour la composition équiatomique est montré en Figure 2-14.

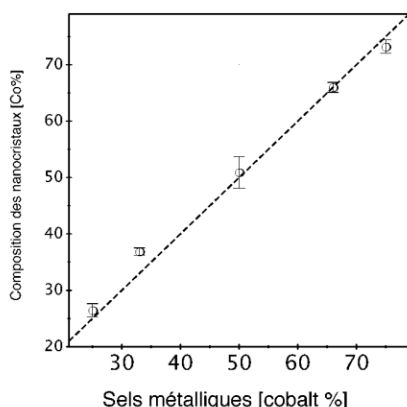


Figure 2-13 : Composition des nanocristaux en fonction de la composition en sels métalliques⁸.

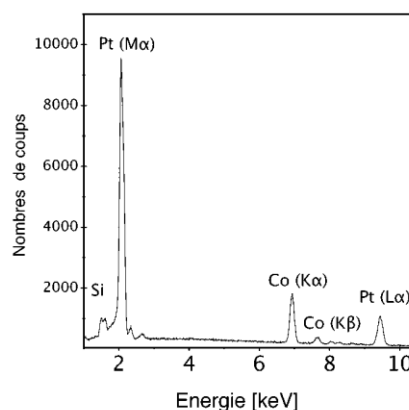


Figure 2-14 : Spectre EDX du Co₅₀Pt₅₀⁸.

Le contrôle de taille est obtenu soit en modifiant, comme dans le cas du platine, la longueur de la chaîne alkyle de l'agent stabilisant (Figure 2-15) soit en procédant à un ajout séquentiel de la solution réductrice dans le mélange de sels (Figure 2-16). Dans les deux situations, nous voyons un changement dans la taille des nanoparticules. Dans le cas où l'on change la longueur de chaîne, il a été montré que les tailles moyennes allaient de 1,8 nm (C₁₈NH₂) à 2,6 nm (C₇NH₂). Ce changement se voit alors légèrement sur les histogrammes de tailles et les images TEM. Par contre, le contrôle de taille est bien plus visible lorsque la vitesse d'ajout de la solution réductrice est modulée. En effet, les tailles des nanocristaux de CoPt vont de 2,5 nm (0 secondes (injection en une étape) à 4 nm (20 secondes d'intervalle entre deux ajouts de solution de réducteur 100 µL par 100 µL) de diamètre moyen. De plus, la polydispersité ($\Sigma = \sigma/D_{\text{moyen}}$) diminue au fur et à mesure que la taille des nanoparticules augmente.

Ce résultat s'explique ici par une modification de la cinétique de nucléation par rapport à celle de croissance. On peut considérer cette méthode comme une réaction d'auto-germination : les premiers ajouts de solution réductrice permettent de fabriquer des germes stables, les autres ajouts forment des monomères, M⁰, qui vont se condenser sur les premiers germes stables obtenus. Cette croissance par condensation sur les premiers germes permet d'augmenter la taille des nanoparticules tout en conservant la composition chimique. La formation du nanoalliage se fait en deux étapes. Il y a d'abord la réduction des précurseurs métalliques puis la formation du germe. Bien que les précurseurs métalliques soient dans le toluène et aient probablement des potentiels d'oxydoréduction différents de ceux connus dans l'eau et par rapport à l'électrode de référence, il a été émis un mécanisme de formation des nanoparticules de CoPt en utilisant justement les valeurs des potentiels d'oxydoréduction de l'eau.

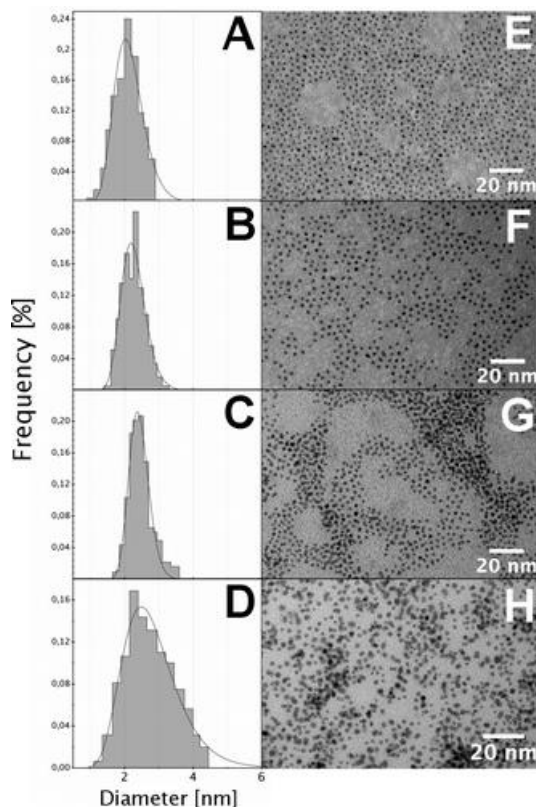


Figure 2-15 : Images MET et les histogrammes associés de nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ avec différents alkylamines : (A-E) C_{12}NH_2 , (B-F) C_{10}NH_2 , (C-G) C_8NH_2 et (D-H) C_7NH_2 pour un temps d'injection de 10 s dans le toluène⁹.

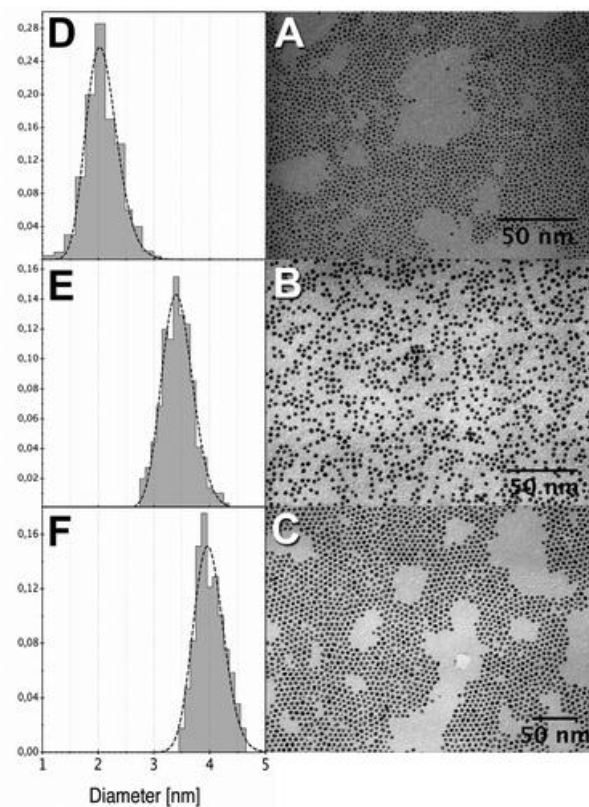


Figure 2-16 : Images MET et les histogrammes associés de nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50} - \text{C}_8\text{NH}_2$ pour un temps d'injection de (A-D) 0 s, (B-E) 15 s et (C-F) 20 s dans le toluène⁹.

Au regard des différents potentiels standards E^0 , il a été constaté que le potentiel standard de la réduction du cobalt est bien plus petit que celui impliquant le platine dans l'eau^{193,194}. Ainsi, comme la réaction prépondérante est celle où la différence de potentiel est la plus grande, il y a en premier lieu la réduction du Pt (IV), puis celle du Pt (II) et enfin la réduction du cobalt (II). De ce fait, si l'on regarde les potentiels d'oxydo-réduction des sels métalliques on devrait d'abord former des monomères de Pt^0 puis ceux de Co^0 . Un tel schéma devait mener à des structures de type cœur-coquille ou à une ségrégation, or ce n'est pas ce qui a été observé, puisque l'on observe la formation d'un alliage par substitution des atomes de platine par ceux de cobalt. Les travaux antérieurs ont par contre clairement démontré qu'il fallait que les deux sels métalliques impliqués dans la co-réduction aient une structure similaire du type $\text{TDA}_n(\text{MCl}_m)$. Il avait alors été fait l'hypothèse que la présence des groupements TDA^+ permettait d'obtenir des complexes, dont l'affinité électronique est, d'une part, différente de celle du sel en solution aqueuse et, d'autre part, probablement similaire ou voisine pour le cobalt et le platine, ce qui permettait une co-réduction simultanée des deux complexes et donc la formation du nanoalliage.

Comme pour le platine, il est donc tout à fait possible de synthétiser des nanoparticules de tailles contrôlées^{9,69} et la composition est elle aussi contrôlable. Mais les études préalablement menées au laboratoire ont montré l'importance du complexe formé par le sel métallique, la molécule extractante mais aussi l'agent stabilisant lorsqu'il est ajouté avant le réducteur sur la nature du composé obtenu. Or, durant la thèse, nous avons réalisé cette synthèse et avons observé, d'une part, des forts problèmes de reproductibilité (composition hétérogène notamment),

d'autre part, des changements de couleurs lors de l'ajout de l'agent stabilisant au mélange de sels métalliques. Cela implique des modifications de l'absorbance dans le domaine visible des précurseurs métalliques lors de l'ajout de cet élément et donc la formation de complexes métallique aux propriétés électroniques différentes du sel de départ qui sont ensuite réduits. Nous avons alors caractérisé par spectroscopie UV-Visible les sels ainsi que l'action de l'agent stabilisant sur ces sels.

c) Caractérisation des précurseurs métalliques

Afin de résoudre ces problèmes de reproductibilité et de contrôle de la composition, nous avons mené, pour chaque sel, des études spectroscopiques pour déterminer les différents coefficients d'extinctions molaires ($\epsilon(\lambda)$) des sels dans l'eau puis dans le toluène pour différentes longueurs d'onde. Aussi, nous avons étudié par spectroscopie UV-Visible l'effet de l'agent stabilisant (ici du C_8NH_2) sur les différents sels métalliques dans le toluène (Figure 2-17).

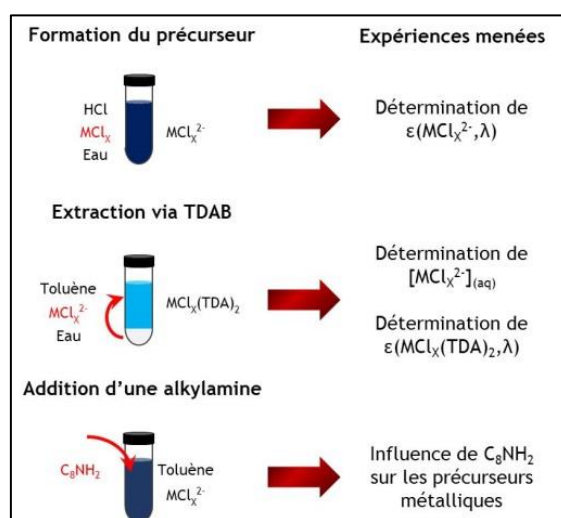


Figure 2-17 : Schéma suivi pour déterminer les différents coefficients d'extinctions molaires et l'influence de C_8NH_2 sur les sels métalliques.

Pour cela, dans toute l'étude nous avons utilisé des cuves en suprasil (quartz) de longueur optique (l) de 0,1 cm et un spectromètre Cary 5000. Pour déterminer les différents coefficients d'extinction molaire, nous avons préparé une solution mère de concentration C_0 connue, puis des spectres de la solution mère et de solutions diluées ont été pris. En utilisant la loi de Beer-Lambert, nous sommes remontés au coefficient d'extinction molaire des précurseurs métalliques dans l'eau et dans le toluène après transfert. Quant à la seconde étude, nous avons prélevé 400 μL du précurseur qui sert à la synthèse (donc dans le toluène) dont nous avons enregistré le spectre UV-Visible. Puis 10 μL de C_8NH_2 est ajouté à la cuve et une série de spectres sont enregistrés pendant plusieurs heures.

Sur la Figure 2-18 sont présentés les spectres du $[CoCl_4]^{2-}$ et du $[PtCl_6]^{2-}$ à différentes concentrations. Les valeurs C_0 sont ici de $3,33 \times 10^{-2}$ M et $3,30 \times 10^{-2}$ M respectivement. Les spectres ne sont pas normalisés car le but est de montrer conjointement les bandes d'absorptions aux grandes longueurs d'onde (de faible intensité) et aux basses longueurs d'onde (de très forte intensité). Dans le cas du cobalt, on observe plusieurs pics entre 600 et 750 nm qui justifient bien la coloration bleue foncée. Il a été montré, en utilisant le diagramme de Tanabé-Sugano, que

plusieurs de ces pics d'absorptions correspondaient à des transitions $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ (700 nm), $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$ (660 nm) et $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(F)$ (625 nm)^{205,206}. Dans le cas du platine, on observe distinctement un pic à 260 nm environ ainsi qu'un épaulement entre 350 et 400 nm. On a alors une solution jaune orangé. De ces spectres, nous avons obtenu les coefficients d'extinctions molaires qui sont présentés en Figure 2-19 et Tableau 2-6. Il est à noter dans le cas du sel de cobalt que nous ne retrouvons pas les mêmes valeurs de $\epsilon(700)$ répertoriées dans la littérature. Ici, elle est de 155,2 L.mol⁻¹.cm⁻¹ contre une valeur de 552 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (d'après²⁰⁷⁻²⁰⁹) ou 577 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (d'après²¹⁰). Il est possible qu'il y ait un effet d'autres complexes du cobalt²¹⁰ $[CoCl(H_2O)_5]^+$, $[CoCl_2(H_2O)_2]$ et $[CoCl_3(H_2O)]^-$. Nous n'avons cependant pas poursuivi les recherches sur ce point, notre but étant ici de définir des abaques permettant de rendre comptes de la concentration réelle en sel métallique en solution.

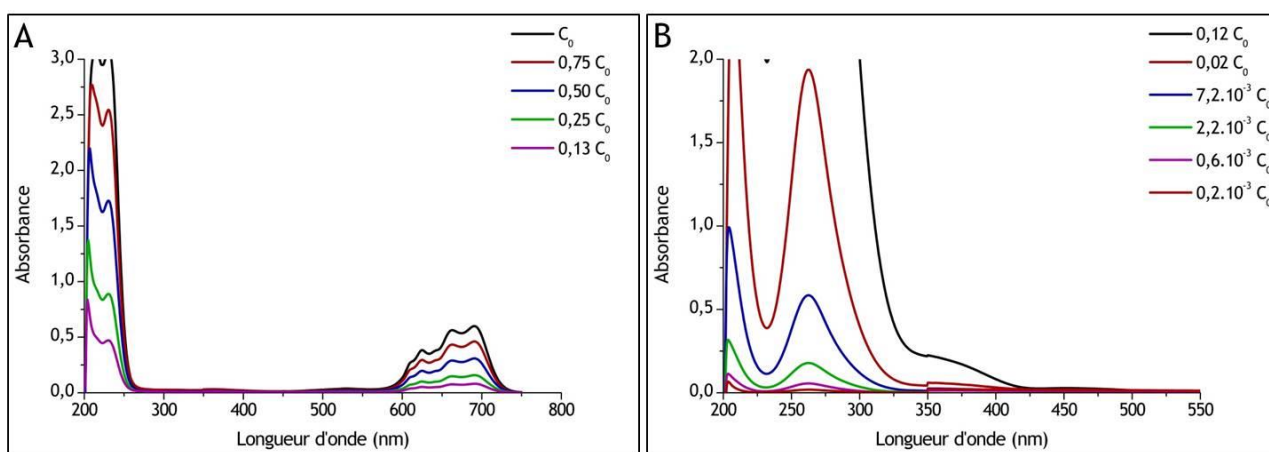


Figure 2-18 : Spectres d'absorption de différentes solutions de (A) $[CoCl_4]^{2-}$ et de (B) $[PtCl_6]^{2-}$ dans un mélange eau et acide chlorhydrique ($l = 0,1$ cm).

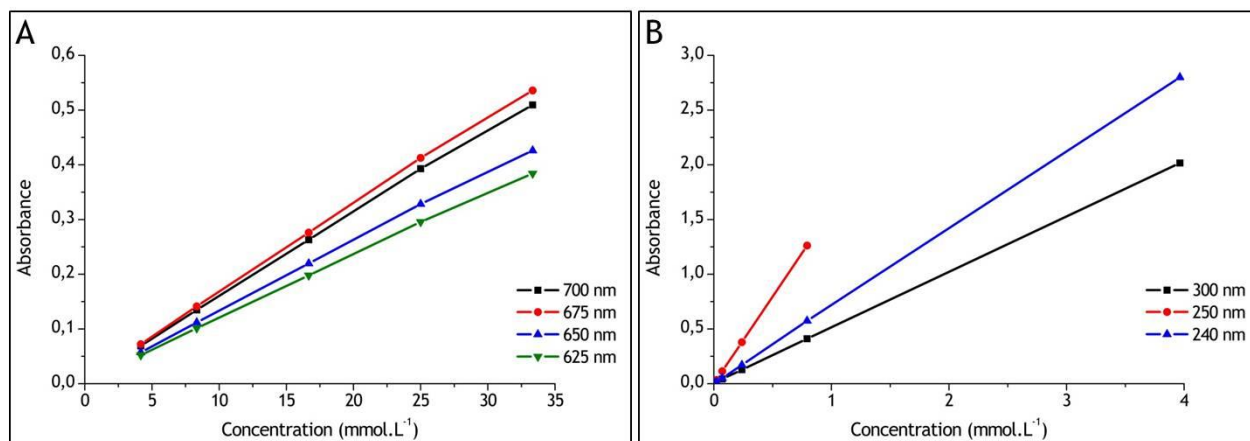


Figure 2-19 : Droites linéaires liant la concentration en (A) $[CoCl_4]^{2-}$ et en (B) $[PtCl_6]^{2-}$ à l'absorbance.

Nous avons ensuite suivi l'évolution des propriétés optiques des sels lors du transfert vers la phase organique et la complexation par la molécule extractante. Pour cela et contrairement au protocole établi dans la thèse de Demortière⁸, nous n'avons pas fractionné le transfert en quatre fois. Nous l'avons fait en une étape et l'avons laissé sous agitation pendant 4 heures puis laissé au repos pendant 1 heure pour que le système soit à l'équilibre. Le système étant dans un état d'équilibre (d'après le principe de Le Chatelier²¹¹), nous pouvons déterminer, dans un pre-

mier temps, la concentration du sel métallique dans l'eau par un spectre UV-Visible, puis, dans un second temps, celle du complexe métallique dans le solvant organique.

Composés	Longueur d'onde (nm)	Pente	Coefficient de corrélation R^2	$\epsilon(\lambda)$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
[CoCl ₄] ²⁻	700	15,52	0,9988	155,2
	675	16,31	0,9990	163,1
	650	12,97	0,9990	129,7
	625	11,67	0,9989	116,7
[PtCl ₆] ²⁻	300	509,23	0,9999	5092,3
	250	1591,8	1,0000	15918
	240	707,78	0,9998	7077,8

Tableau 2-6 : Détermination des coefficients d'extinction molaire *via* les pentes obtenues en Figure 2-19.

Nous avons alors montré que dans le cas du sel de cobalt, 8,4 % de la quantité de matière était encore présente dans la solution aqueuse après le transfert. Cela nous indique que 91,6 % de la quantité matière initiale sont transférés dans la phase organique. Dans le cas du sel de platine, 92,3 % de la quantité de matière a été transféré dans la phase organique. Différents spectres ont été pris dans le toluène pour en déterminer la valeur de $\epsilon(\lambda)$ (Figure 2-20), où les valeurs de C_0 de [CoCl₄](TDA)₂ et [PtCl₆](TDA)₂ sont respectivement de $6,0 \times 10^{-3}$ M et $6,2 \times 10^{-3}$ M. Comparé à l'eau, on peut voir que les solutions absorbent dans la même gamme de longueur d'onde, mais que les pics d'absorption ont des intensités différentes. Cela est dû à l'environnement, où les solvants ont des indices de réfraction différents et probablement à la formation de complexe avec les molécules de TDA⁺. On notera que les spectres présentent tous une forte chute ou montée à 275 nm. Ceci est dû au toluène qui absorbe jusqu'à 275 nm et joue alors le rôle de coupe-bande en dessous de cette valeur. Nous disposons donc d'abaques des différents composés (Figure 2-21 et Tableau 2-7) permettant une détermination précise des concentrations des espèces en solution.

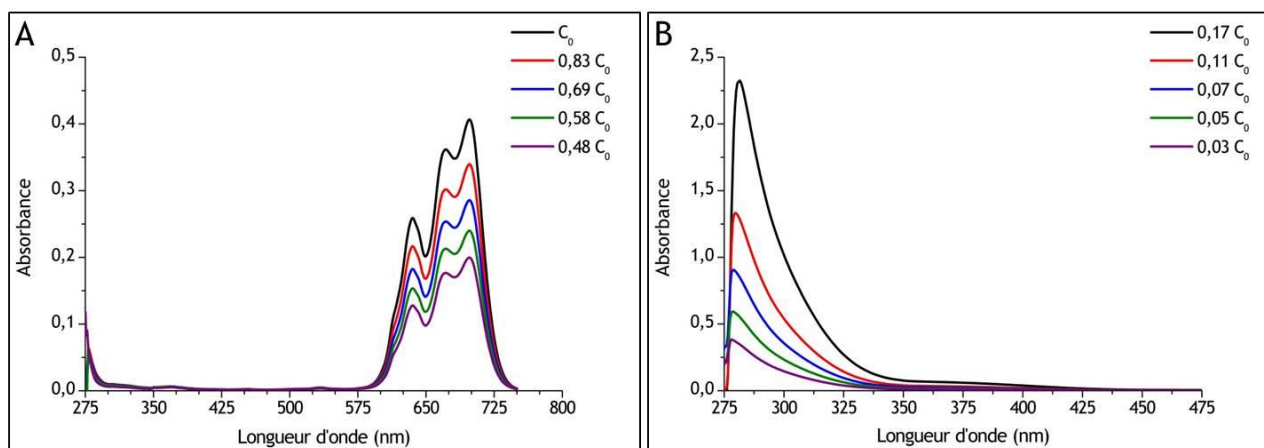


Figure 2-20 : Spectres d'absorption de différentes solutions de (A) [CoCl₄](TDA)₂ et de (B) [PtCl₆](TDA)₂ diluée dans du toluène (l = 0,1 cm).

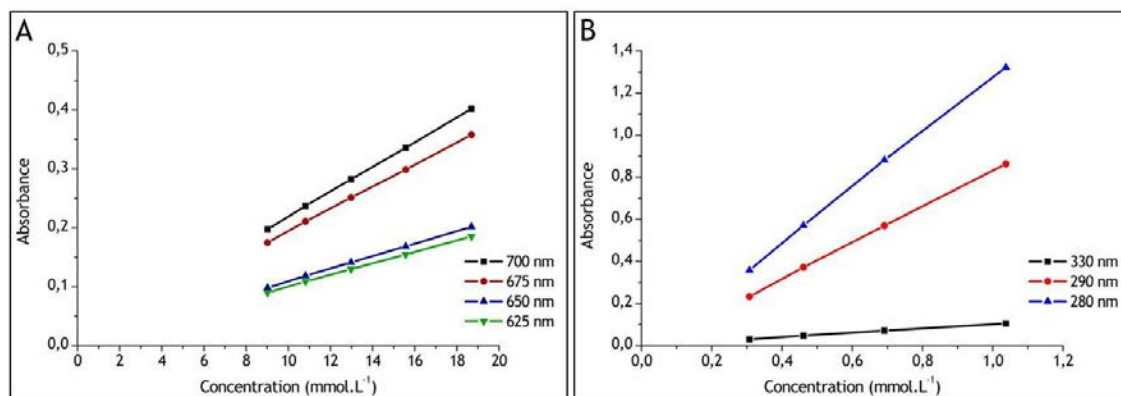


Figure 2-21 : Droites linéaires liant la concentration en (A) $[\text{CoCl}_4](\text{TDA})_2$ et en (B) $[\text{PtCl}_6](\text{TDA})_2$ à l'absorbance mesurée.

Composés	Longueur d'onde (nm)	Pente	Coefficient de cor- rélation R^2	$\varepsilon(\lambda)$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$[\text{CoCl}_4](\text{TDA})_2$	700	67,09	0,9991	670,9
	675	59,67	0,9993	596,7
	650	35,59	0,9996	355,9
	625	30,86	0,9997	308,6
$[\text{PtCl}_6](\text{TDA})_2$	330	101,32	0,9987	1013,2
	290	823,77	0,9974	8237,7
	280	1286,67	0,9954	12866,7

Tableau 2-7 : Détermination des coefficients d'extinction molaire *via* les pentes obtenues en Figure 2-21.

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'agent stabilisant sur les sels métalliques. Expérimentalement, avec le sel de platine, aucune différence n'est observée visuellement. En revanche pour le cobalt, nous observons un changement de couleur. La solution passe instantanément du bleu clair au bleu foncé. Nous avons alors prélevé un volume de 400 μL de $[\text{CoCl}_4](\text{TDA})_2$ qui a été placé dans la cuve de travail. Nous avons enregistré un spectre (Témoin) puis 10 μL d'octylamine ont été rajoutés et des spectres sont alors réalisés à différents temps pour étudier la cinétique. La même expérience est réalisée avec le sel de platine mais la solution est initialement diluée par 25 pour avoir une absorption inférieure à 1. Les spectres de cette étude sont montrés en Figure 2-22 et en Figure 2-23. À noter que dans la synthèse de nanoparticules de CoPt et de Pt, l'agent stabilisant est ajouté environ 10 minutes avant le début de la réduction.

Dans le cas du sel de cobalt, on observe, d'une part, aux grandes longueurs d'onde (Figure 2-22-B), un décalage et une diminution de l'intensité des pics d'absorption vers le bleu. D'autre part, ceci est accompagné d'une forte augmentation de l'intensité de la bande d'absorption dans l'ultraviolet (Figure 2-22-A). Il semble y avoir une modification progressive de la structure électronique du complexe métallique et donc du spectre d'absorption UV-Visible du fait de l'incorporation de l'amine. Cette modification de la structure du complexe lors de l'ajout de l'amine est probable car la présence d'une fonction amine primaire dans une solution de $[\text{CoCl}_4](\text{TDA})_2$ favorise l'échange de ligand pour former un complexe $[\text{Co}(\text{C}_8\text{NH}_2)_x\text{Cl}_y]^{212-214}$ avec x

+ y = 4 ou 6 (la forme la plus stable observée étant avec 6). En effet, il a été montré que si l'on ajoutait de l'ammoniac ou de l'éthylènediamine à une solution de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, on avait un échange de ligand accompagné d'un changement de couleur progressif du bleu vers le jaune-marron. De plus, en présence de dioxygène, il est possible d'oxyder le cobalt (II) en cobalt (III)²¹⁵⁻²¹⁷, conditions dans lesquelles nous sommes. Cependant, cette oxydation est très lente. Par rapport à nos conditions de synthèses, il semble clair que le précurseur qui est réduit par le NaBH_4 est un complexe dont au moins un des ligands est de l'octylamine. En revanche, l'oxydation n'est pas évidente et pas encore prouvée ici.

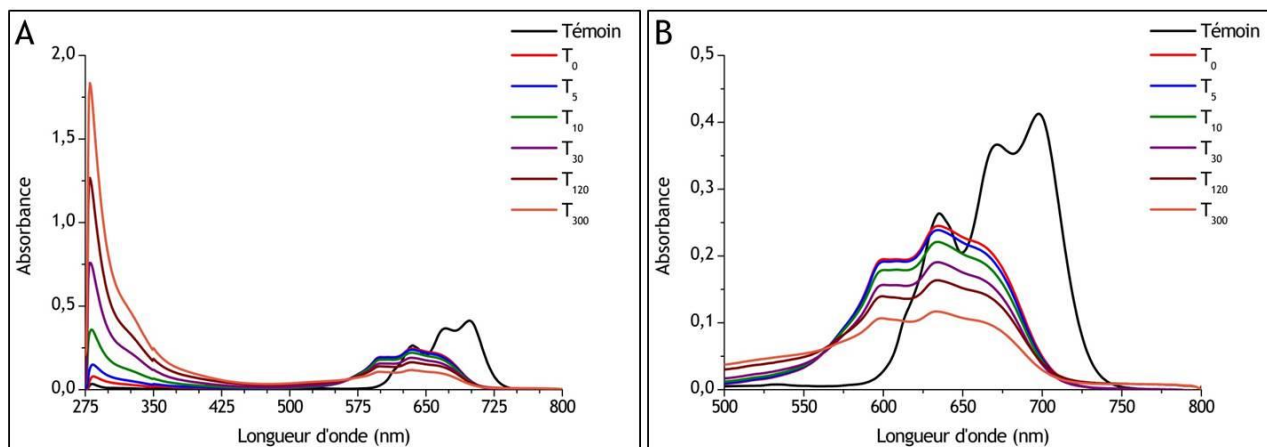


Figure 2-22 : Spectres d'un mélange de $[\text{CoCl}_4](\text{TDA})_2$ avec de l'octylamine à différents temps (en minutes) entre (A) 275 nm et 775 nm et (B) 500 nm et 800 nm.

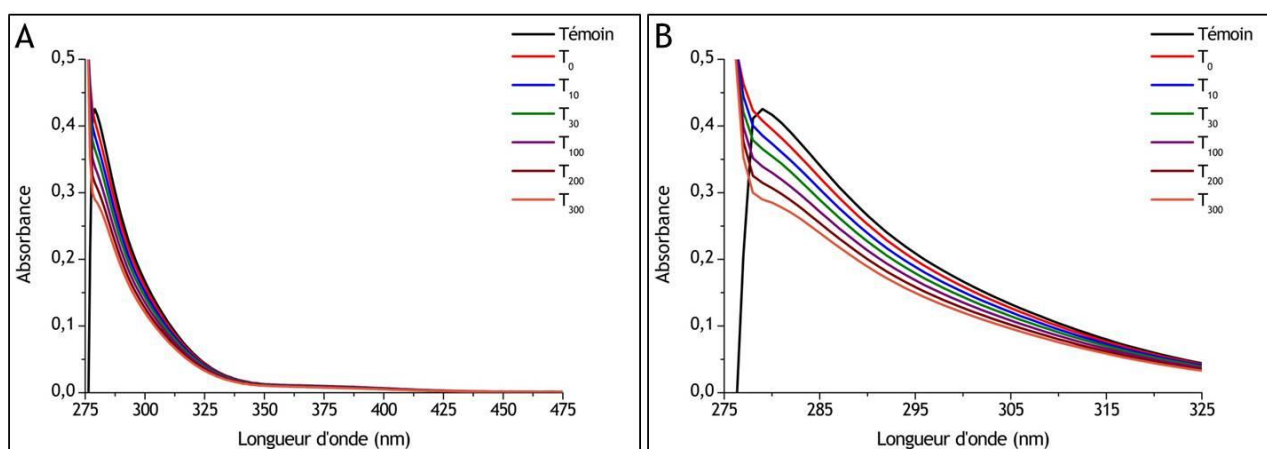


Figure 2-23 : Spectres d'un mélange de $[\text{PtCl}_6](\text{TDA})_2$ avec de l'octylamine pour différents temps (en minutes) entre (A) 275 nm et 475 nm et (B) 275 nm et 375 nm.

Concernant le sel de platine et l'ajout de l'octylamine, aucun changement n'est observé à l'œil. Ceci est confirmé par l'étude spectroscopique (Figure 2-23) qui montre une diminution de l'absorption entre de 280 nm et 375 nm (dans l'ultraviolet). Nous pouvons supposer que nous avons aussi un phénomène de complexation et former alors des complexes de type $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y]$ avec $x + y = 4$ ou 6. L'étude spectroscopique seule ne permet pas d'être complètement affirmatif quant à la nature du complexe formé avec l'amine. Une manière de répondre à cette problématique serait de faire des spectres infra-rouges pour vérifier s'il y a ou non la formation d'un complexe avec l'octylamine.

Que ce soit pour le sel de cobalt ou le sel de platine, nous avons une interaction entre l'octylamine et le sel. La conséquence directe est donc une modification du spectre d'absorption UV-Visible qui est due à la formation de nouveaux sels voire une oxydation (dans le cas du cobalt). Il est alors possible qu'après l'ajout de l'agent stabilisant, les mécanismes de réductions et les vitesses de réactions associées soient différents de ce qui est attendu par la théorie, i.e. une réduction des sels chlorés par le NaBH_4 . Nous noterons aussi que, par souci de simplicité, nous avons fait une hypothèse assez forte. Celle-ci concerne la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination des deux sels. Comme il n'y a pas une immiscibilité totale entre l'eau et le toluène²¹⁸, les précurseurs peuvent être hydratés. De ce fait, le système se complexifie encore plus car nous ne connaissons pas les différentes affinités entre le métal chargé, l'eau, l'ion chlorure, la molécule extractante et l'octylamine. C'est pourquoi, dans les notations des complexes dans le toluène, aucune molécule d'eau n'apparaît.

Nous avons pu voir qu'il y avait une réelle influence de l'agent stabilisant sur les précurseurs de cobalt et possiblement sur celui de platine. De plus, il nous a été possible de caractériser nos précurseurs métalliques pour pouvoir être capable de contrôler précisément la composition lors des synthèses de nanoalliages. Cependant, bien qu'il y ait été montré un contrôle sur la composition, il a été montré durant la thèse que la reproductibilité n'était pas assurée.

Pour montrer la flexibilité de cette synthèse, nous avons alors essayé de synthétiser des nanoalliages de type PdPt, qui est un nanoalliage d'intérêt catalytique. Le palladium et le platine sont tous les deux des métaux possédant de bonnes propriétés catalytiques. Le palladium est utilisé comme catalyseur des hydrocarbures insaturés, le craquage du pétrole et dans les piles à combustibles, tout comme le platine. L'association de ces deux matériaux devrait donner un nanoalliage qui possède des propriétés catalytiques aussi bonnes voire meilleures que celles des deux métaux seuls.

2) Synthèse de PdPt par transfert de phase liquide-liquide

a) Protocole et contrôle de la composition

La synthèse par TPLL de ce nanoalliage est semblable à celle appliquée pour le CoPt (Figure 2-24). Les solutions utilisées ont théoriquement les mêmes concentrations que celles utilisées pour la synthèse du CoPt (Tableau 2-8). Nous avons effectué une analyse par EDS comme pour le CoPt afin de déterminer la composition en palladium et platine, dont le spectre EDS est affiché en Figure 2-25.

Lorsque la synthèse est réalisée en mélangeant deux mêmes volumes (10 mL) des deux précurseurs métalliques (avec aussi 20 mL de toluène et 1 mL d'agent stabilisant), alors les nanoparticules sont composées à 60 % de palladium et 40 % de platine (dont le spectre EDS est montré en Figure 2-25). Ce résultat diffère de celui obtenu pour le CoPt, où en procédant de la même manière, les nanoparticules de CoPt ont une composition équiatomique. Contrairement au cas rapporté pour la synthèse du CoPt, en utilisant un rapport volumique des deux sels de 1 pour 1, la composition moyenne est de 60 % de palladium et 40 % de platine ($\text{Pd}_{60}\text{Pt}_{40}$). Cela est probablement dû à une différence de vitesse de réduction ou à des interactions différentes entre l'agent stabilisant et le sel métallique.

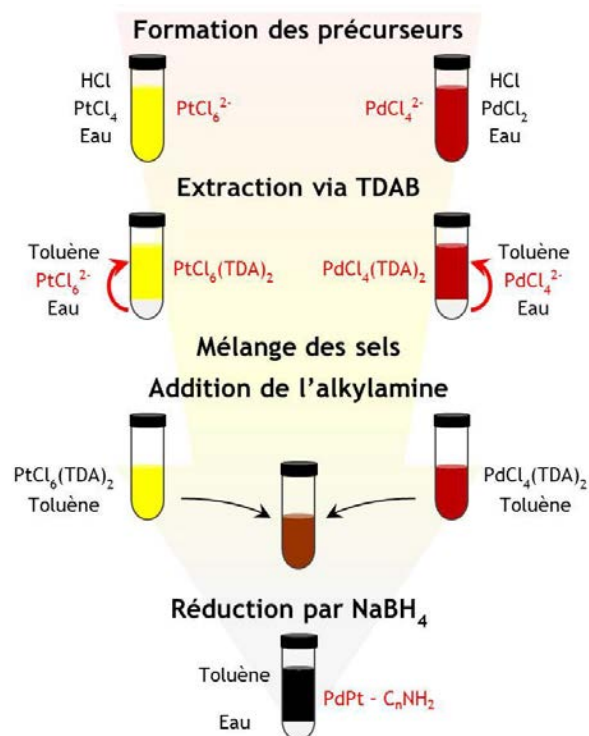
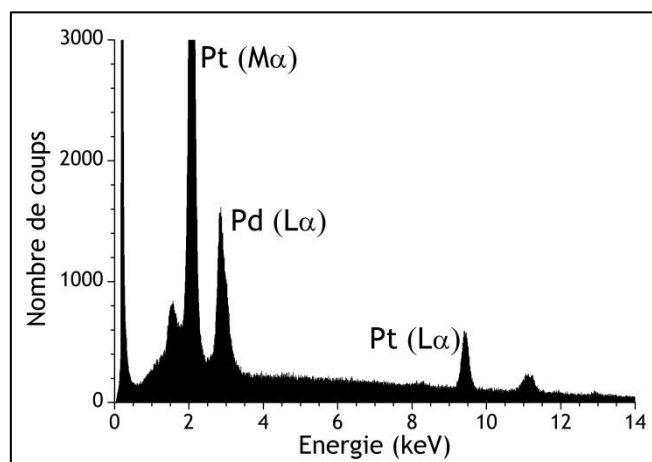


Figure 2-24 : Schéma du protocole de synthèse du PdPt par TPLL.

Espèces	Solvant	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Eau	15	0,5
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Eau	15	0,5
TDAB	Toluène	80	6
$[\text{PtCl}_6]\text{TDA}_2$	Toluène	80	0,5
$[\text{PdCl}_4]\text{TDA}_2$	Toluène	80	0,5
Agent stabilisant	Toluène	40	6
NaBH_4	Eau	10	10

Tableau 2-8 : Volumes et quantités de matière des différentes espèces pour la synthèse de PdPt.


 Figure 2-25 : Spectre EDS du $\text{Pd}_{60}\text{Pt}_{40}$.

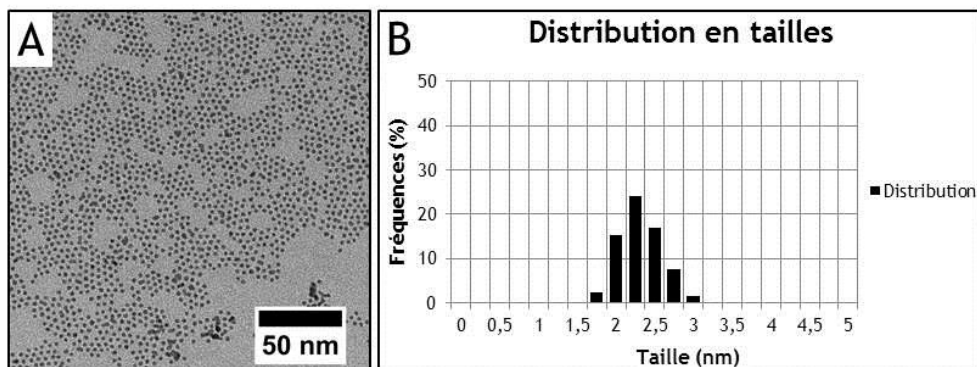


Figure 2-26 : Cliché TEM (A) et histogramme associé de $\text{Pd}_{60}\text{Pt}_{40}$.

Nous noterons que la réduction est ici plus rapide car un changement de couleur vers le noir arrive beaucoup plus tôt que dans le cas du CoPt . Il est cependant difficile d'évaluer les potentiels d'oxydoréduction pour confirmer cela. En effet, nous connaissons uniquement les potentiels redox des chlorures de platine et de palladium en solution aqueuse^{193,194} mais pas ceux des précurseurs dans le toluène $[\text{PtCl}_6](\text{TDA})_2$ et $[\text{PdCl}_4](\text{TDA})_2$.

Après synthèse, extraction et dispersion dans un solvant organique nous avons aussi observé par MET les nanoparticules obtenues. L'image MET en Figure 2-26-A montre que les nanoparticules synthétisées sont sphériques et que le diamètre moyen est de 2,2 nm ($\pm 0,3$ nm) (Figure 2-26-B). Comme pour le CoPt , il est essentiel de contrôler la composition du nanoalliage. C'est pourquoi nous avons caractérisé par spectroscopie UV-Visible le complexe métallique de palladium de la même manière que précédemment.

b) Caractérisation du sel de palladium

Afin d'avoir un bon contrôle sur les synthèses à base de palladium, nous avons effectué des caractérisations par spectroscopie UV-Visible. Comme pour les sels de cobalt et de platine, nous avons préparé dans un premier temps un sel de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ de concentration $C_0 = 3,13 \cdot 10^{-2}$ M, puis relevé des spectres à différentes concentrations pour déterminer le coefficient d'extinction molaire.

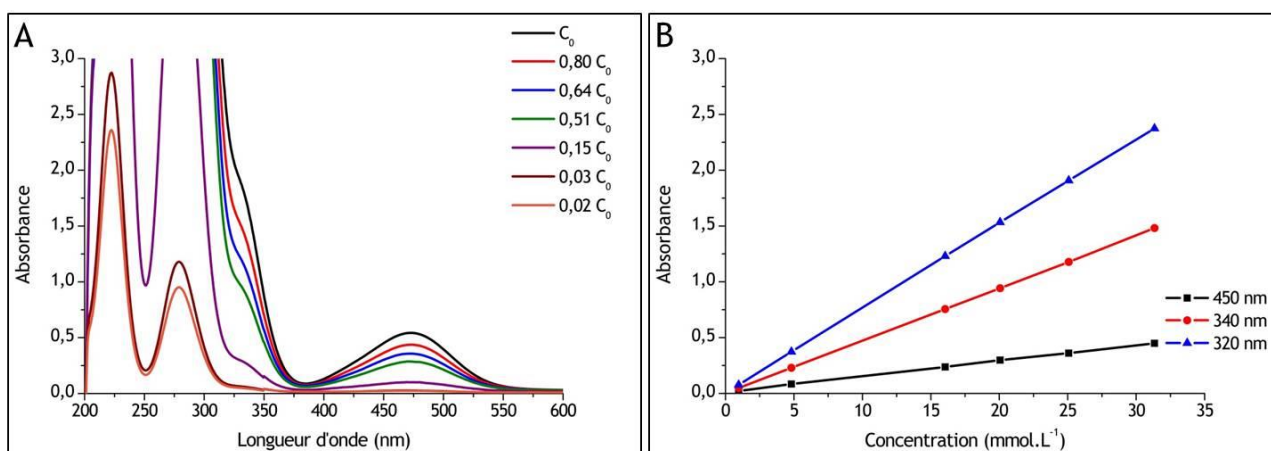


Figure 2-27 : (A) Spectres d'absorption de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ dans l'eau et (B) droites linéaires pour déterminer les valeurs de $\epsilon(\lambda)$.

Sur la Figure 2-27, nous observons distinctement un pic d'absorption vers 475 nm ainsi qu'un épaulement vers 350 nm précédés de deux pics d'absorption à 225 nm et 275 nm. Ces spectres sont alors représentatifs d'une solution de couleur rouge. La différence de couleur avec la solution de platine est d'ailleurs principalement due à la bande d'absorption à 475 nm. De ces différents spectres nous avons obtenu des valeurs de $\epsilon(\lambda)$ répertoriées dans le Tableau 2-9.

Composés	Longueur d'onde (nm)	Pente	Coefficient de corrélation R^2	$\epsilon(\lambda)$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
[PdCl ₄] ²⁻	450	14,565	0,9965	145,65
	320	108,85	0,9999	1088,5
	250	292,34	0,9994	2923,4
[PdCl ₄](TDA) ₂	500	32,144	0,9996	321,44
	360	200,03	0,9993	2000,3
	310	696,18	0,9988	6961,8

Tableau 2-9 : Valeurs des coefficients d'extinction molaire des sels de palladium dans l'eau et dans le toluène.

Ensuite, nous avons transféré une solution aqueuse de [PdCl₄]²⁻ dans du toluène *via* le TDAB. Nous avons comme précédemment effectué un transfert en une étape après agitation pendant 4 heures et 1 heure au repos. Puis, un spectre de la solution aqueuse a permis de déterminer la concentration en [PdCl₄]²⁻ et de déterminer la quantité de matière transférée dans la phase organique, dont les spectres sont montrés en Figure 2-28-A. Dans le Tableau 2-9 sont répertoriées différentes valeurs de $\epsilon(\lambda)$ de la solution de [PdCl₄](TDA)₂ dans le toluène, obtenues à l'aide de la Figure 2-28-B. Nous avons réussi ici à transférer 98 % du sel initial. Nous avons alors une concentration C_0 de $6,02 \times 10^{-3}$ M. Comme précédemment, le toluène joue le rôle de coupe-bande à 275 nm empêchant la visualisation des pics d'absorption dans l'ultraviolet.

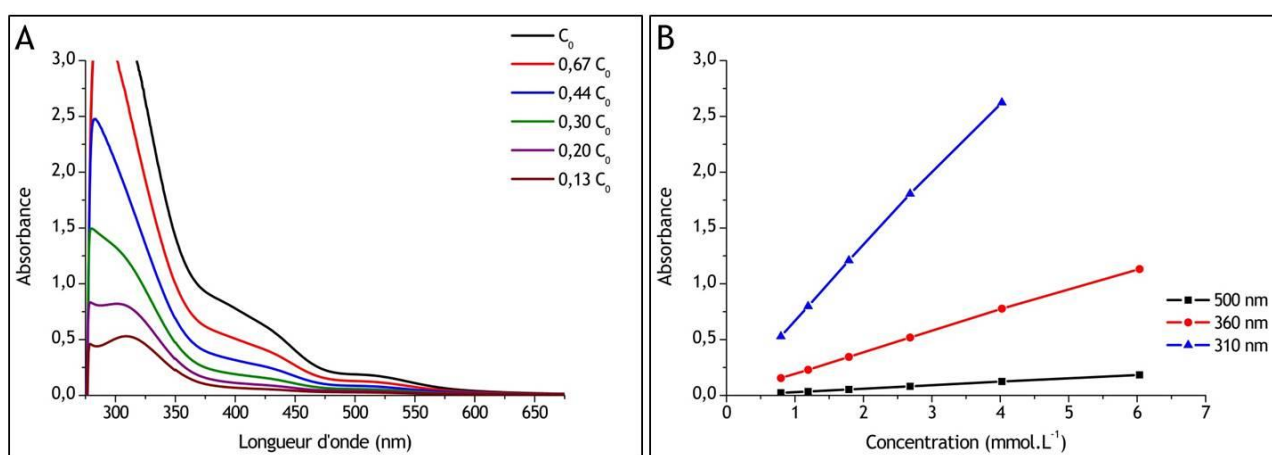


Figure 2-28 : (A) Spectres d'absorption de [PdCl₄](TDA)₂ dans le toluène et (B) droites linéaire pour déterminer les valeurs de $\epsilon(\lambda)$.

Comparé au spectre obtenu dans l'eau (Figure 2-27), on voit que le pic d'absorption à 475 nm a partiellement disparu et que l'épaulement observé à 350 nm est ici décalé vers le rouge et sur une gamme de longueurs d'onde beaucoup plus large. Il semble y avoir une modification des

propriétés électroniques du complexe métallique lors du transfert. C'est probablement ce large épaulement qui empêche l'observation d'un pic distinct vers 525 nm. On constate aussi que plus la concentration est faible, plus on arrive à distinguer un pic à 310 nm. Ce résultat est assez surprenant dans la mesure où la forme d'un spectre est toujours la même, tant que l'absorbance ne dépasse pas environ 3. Or ici, ce n'est pas le cas. Le fait d'avoir changé de solvant a induit des décalages des pics d'absorption et des déformations des épaulements.

Nous avons aussi étudié l'influence de l'agent stabilisant sur ce précurseur métallique. Avant l'ajout de l'octylamine, le sel de palladium est de couleur rouge brique. Après l'ajout, la solution devient totalement incolore. Cela montre qu'il y a eu une réaction entre l'octylamine et le sel. Nous avons suivi par spectroscopie l'évolution d'un mélange de $[\text{PdCl}_4](\text{TDA})_2$ et d'octylamine. Un volume de 80 μL de solution de $[\text{PdCl}_4](\text{TDA})_2$, complété par 320 μL de toluène a été préparé dans une cuve spectroscopique et était notre témoin. Puis 10 μL d'octylamine ont été ajoutés dans la cuve. Après une brève agitation manuelle, une série de spectres est enregistrée durant 5 heures, dont quelques-uns sont montrés en Figure 2-29.

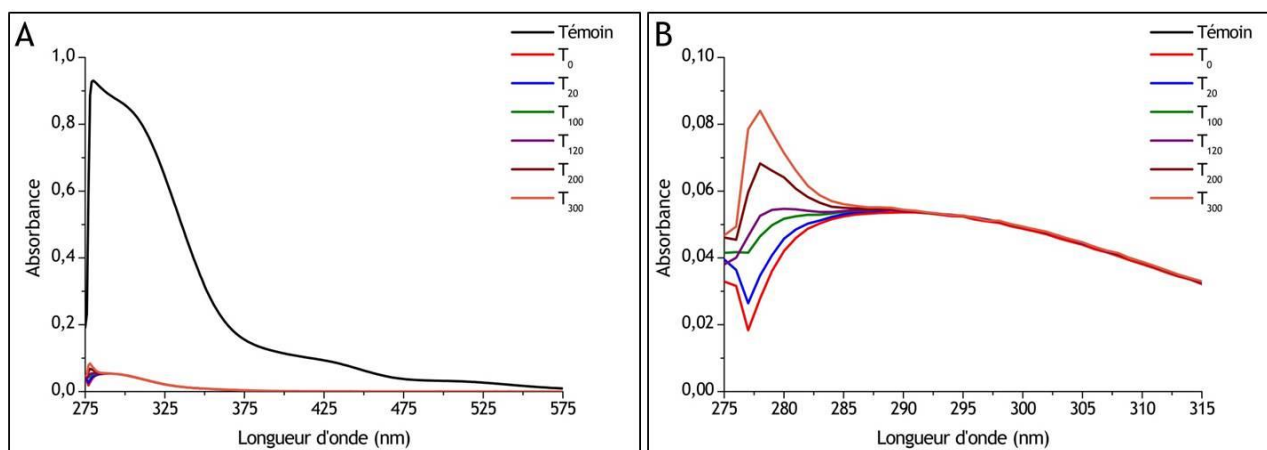


Figure 2-29 : Spectres d'un mélange de $[\text{PdCl}_4](\text{TDA})_2$ avec de l'octylamine pour différents temps (en minutes) entre (A) 275 nm et 575 nm et (B) 275 nm et 315 nm.

Nous pouvons clairement voir qu'à T_0 , l'absorbance est déjà nulle sur toute la gamme du visible. Dans la partie ultraviolette, l'intensité est divisée par 10 comparée au témoin. Si l'on se concentre sur les courbes jusqu'à T_{20} , on peut voir que le système évolue très peu. Cela signifie que par rapport à la réduction du précurseur métallique, un composé, probablement un complexe de type $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y]$ avec $x + y = 4$ ou 6 est formé. En revanche, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des complexes de palladium qui pourrait expliquer la décoloration complète de la solution. On remarque cependant que le système n'est pas figé car on peut observer sur la Figure 2-29-B une augmentation assez faible de l'intensité. Cela indiquerait qu'une réaction (voire même plusieurs) a toujours lieu 5 heures (T_{300}) après l'ajout de l'amine. Donc l'équilibre n'est toujours pas atteint. Par manque de temps, nous n'avons pas pu faire des expériences complémentaires comme de l'infra-rouge par exemple.

Comme pour le platine, il n'est pas encore possible de parfaitement comprendre les réactions mises en jeu lors du mélange entre le sel de palladium et l'agent stabilisant. Nous verrons cependant plus tard comment la réduction du sel de palladium se fait sans présence d'agent stabilisant et l'influence sur la formation des nanoparticules. Mais avant cela, nous avons cherché à contrôler la composition connaissant les différents coefficients d'extinction molaire.

c) Contrôle de la composition et étude structurale

Nous avons aussi joué sur les rapports entre les sels métalliques en phase organique pour faire varier la composition. Nous l'avons fait varier de telle sorte à ce que la somme des deux volumes de sels soit de 20 mL. Ainsi, nous avons synthétisé des nanoparticules pour cinq compositions différentes de $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x}$ et avons caractérisé les échantillons. Il y a d'une part une analyse EDS pour la composition chimique et d'autre part de la MET et de la MET-HR, pour la forme et la structure cristalline. Le solvant choisi est le toluène et nous avons uniquement travaillé avec l'octylamine. Les images MET nous permettent de comparer les morphologies et les images MET-HR de déterminer expérimentalement les paramètres de maille. Pour ce faire, nous avons mesuré sur chaque nanoparticule les distances interréticulaires d_{hkl} (où h , k et l sont les indices de Miller) en utilisant une Transformée de Fourier Rapide (FFT pour Fast Fourier Transform). Le platine et le palladium possède des structures cubiques faces-centrées et nous avons donc supposé que c'était le cas pour le $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x}$. Ainsi, en utilisant la formule ci-dessous, il nous est possible de remonter au paramètre de maille (a_{maille}).

$$d_{hkl} = \frac{a_{\text{maille}}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Nous pouvons voir sur les différentes images MET (Figure 2-30) et histogrammes associés que les nanoparticules ont des diamètres compris entre 2 et 4 nm et que la polydispersité reste faible. Cependant, on observe un changement de morphologie en fonction de la composition en chimique. En effet, plus la composition atomique en palladium au sein du nanoalliage augmente, plus les nanoparticules tendent à être difformes. Ce résultat est attendu au vu des synthèses de palladium pur mener au laboratoire^{219,220}. D'ailleurs, cette constatation est encore plus visible sur les différentes images obtenues en MET-HR (Figure 2-31) bien que les nanoparticules soient parfaitement cristallisées.

Sur les images MET-HR (Figure 2-31-2 et 3), nous voyons que les nanoparticules sont très bien cristallisées. Ainsi, il nous est possible de déterminer les distances interréticulaires *via* les FFT (Figure 2-31-4). Nous pouvons voir comme précédemment une influence de la composition en palladium sur la morphologie des nanoparticules. Plus les nanoparticules sont riches en platine, plus les nanocristaux sont octaédriques et/ou décaédriques et peu de défauts sont observés. En revanche, lorsque la teneur en palladium augmente dans l'alliage ce sont des nanoparticules multidomaines qui sont obtenues. Nous observons donc des nanoparticules sans forme particulière.

L'influence de l'agent stabilisant peut être exclue car il a été synthétisé des nanoparticules de palladium sphériques et stabiliser par de l'oleylamine²²¹. La différence de forme est probablement liée au dihydrogène présent dans le milieu de réactionnel. À la différence du platine, où l'hydrogène est adsorbé à la surface, ici l'hydrogène diffuse dans les premières couches atomiques où il est absorbé dans la maille du palladium²²²⁻²²⁴. Cela conduit à une certaine déformation de la surface cristalline ce qui peut modifier la croissance homogène des nanoparticules de Pd, du fait de la formation d'hydrures de palladium PdH_x . En effet, l'agent stabilisant ne peut pas interagir parfaitement avec la surface déformée et donc assurer une croissance homogène des germes, comme nous l'avons vu dans le cas du platine par la modélisation. Ceci est

confirmé par l'augmentation progressive de la taille des nanoparticules au fur et à mesure où la teneur en palladium augmente.

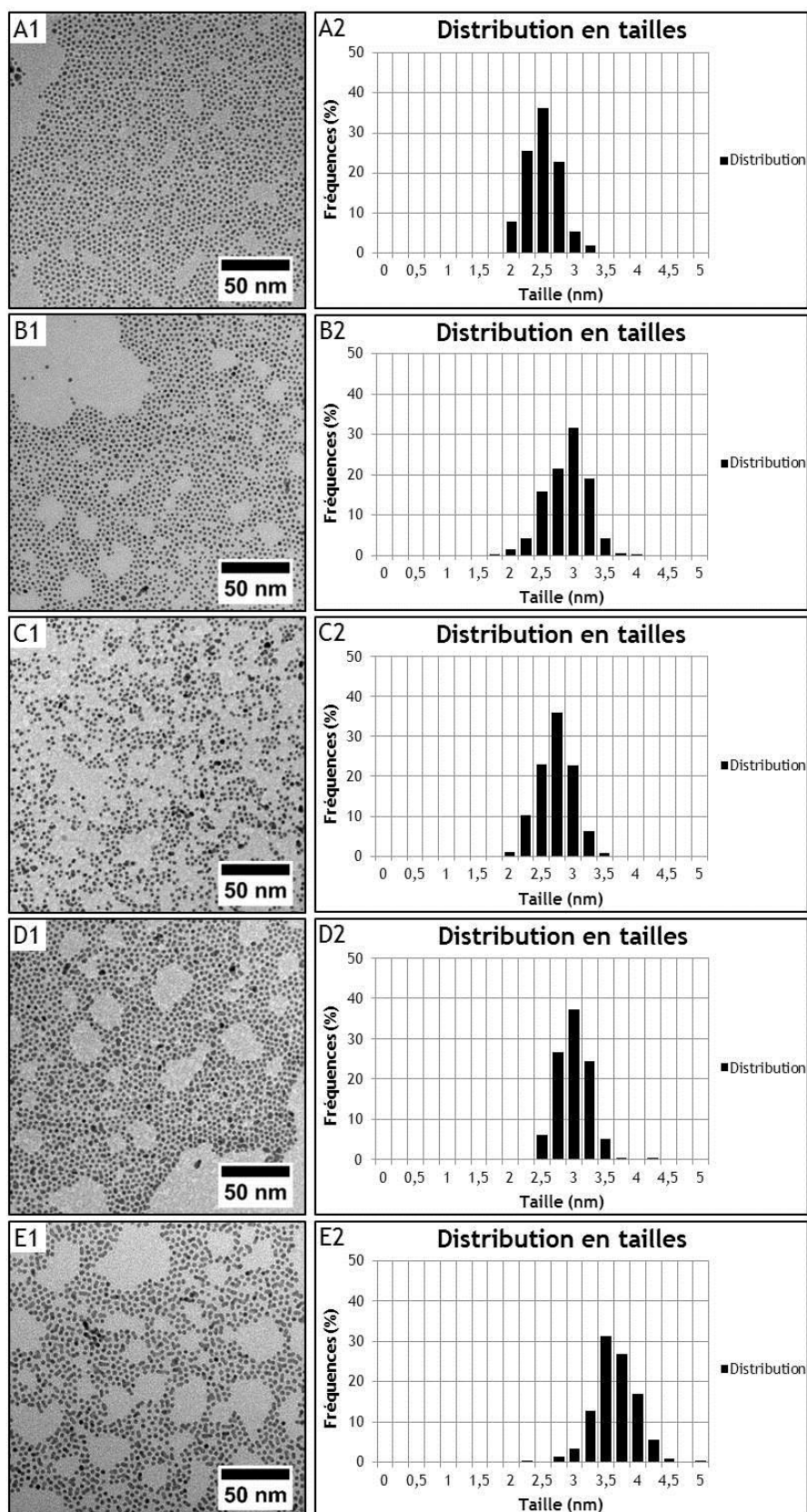


Figure 2-30 : (1) Images MET et (2) histogrammes de taille associés de nanoparticules de $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x} - \text{C}_8\text{NH}_2$ avec (A) $x = 0$, (B) $x = 20$, (C) $x = 50$, (D) $x = 80$ et (E) $x = 100$.

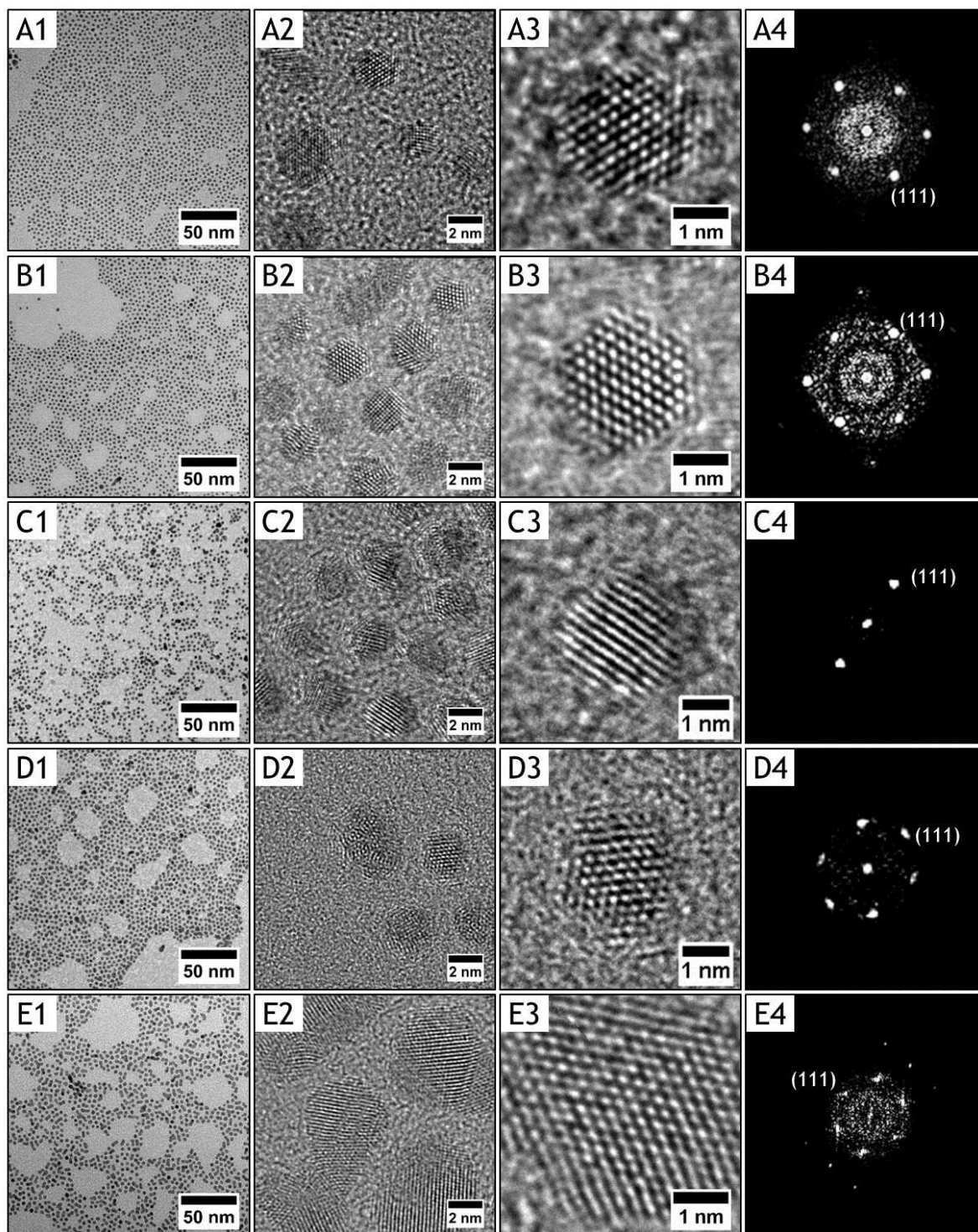


Figure 2-31 : (1) Clichés MET et (2) MET-HR de nanoparticules de $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x} - \text{C}_8\text{NH}_2$ avec (3) un zoom sur une nanoparticule et (4) la FFT associée pour (A) $X = 0$, (B) $X = 20$, (C) $X = 50$, (D) $X = 80$ et (E) $X = 100$.

Nous avons mesuré les différentes distances interréticulaires sur chaque échantillon en nous aidant des FFT. Les différentes valeurs des paramètres de mailles calculées à partir des d_{hkl} sont données dans le Tableau 2-10, où les principales réflexions sont celles des plans (111). Les deux métaux seuls cristallisent dans une structure cubique faces centrées et les paramètres de maille théorique du platine et du palladium sont très proches ($a_{\text{Platine}} = 3,92 \text{ \AA}$ et $a_{\text{Palladium}} = 3,89 \text{ \AA}$). Le nanoalliage associé possède aussi une structure cubique faces centrées dont le paramètre de maille est théoriquement compris entre celui du platine pur et du palladium pur. Nous pouvons voir sur le Tableau 2-10 que les paramètres de maille sont effectivement tous proches de

3,9 Å. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons eu d'énormes difficultés à faire coïncider à la fois les plans atomiques et les nanoparticules, tout en ayant que très peu d'astigmatisme pour ces deux échantillons. Nous avons alors toujours une erreur sur la mesure.

Composition	Diamètres moyens	Paramètres de maille
Pd ₀ Pt ₁₀₀	2,37 nm (± 0,3 nm)	3,9 Å (± 0,1 Å)
Pd ₂₀ Pt ₈₀	2,76 nm (± 0,5 nm)	3,9 Å (± 0,1 Å)
Pd ₅₀ Pt ₅₀	2,61 nm (± 0,4 nm)	3,8 Å (± 0,1 Å)
Pd ₈₀ Pt ₂₀	2,87 nm (± 0,5 nm)	3,8 Å (± 0,1 Å)
Pd ₁₀₀ Pt ₀	3,52 nm (± 0,6 nm)	3,9 Å (± 0,1 Å)

Tableau 2-10 : Diamètres moyens et paramètres de maille des nanoparticules de Pd_xPt_{100-x}.

La formation de nanoalliage de Pd_xPt_{100-x} est donc possible. Cependant, ces résultats sont en contradiction avec le diagramme de phase à l'état massif de ce matériau. Nous avons donc essayé de comprendre s'il y avait un effet de taille.

d) Effet de taille sur les nanoparticules de PdPt

Sur l'ensemble des clichés, le contraste est le même (Figure 2-31) montrant alors la formation de nanoalliages de PdPt et plus précisément une miscibilité totale du palladium avec le platine. Pour rappel, ces deux éléments appartiennent à la même colonne du tableau périodique et ont des propriétés atomiques très proches, que ce soit l'électronégativité, le rayon atomique et la structure cristalline (cubique faces centrées pour les deux métaux). La miscibilité de ces deux métaux semble alors possible.

Cependant, le diagramme de phase de l'alliage Pd_xPt_{100-x} à l'état massif montre une miscibilité uniquement à très haute température. Il a été montré expérimentalement et théoriquement qu'aucun alliage n'est formé à température ambiante : il y a une ségrégation^{225,226}. Il est nécessaire de chauffer au-delà de 700 °C pour avoir une miscibilité (Figure 2-32).

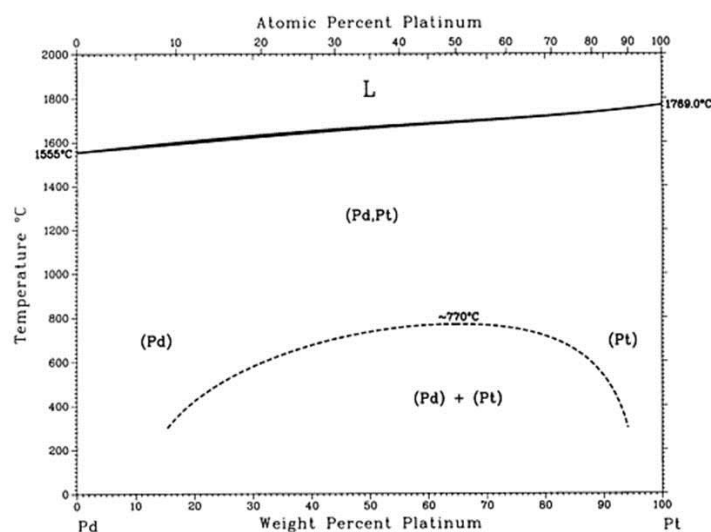


Figure 2-32 : Diagramme de phase du PdPt obtenu à l'état massif^{100,227}.

Contrairement au diagramme de phase du CoPt, on ne voit pas les domaines de phase L1₀ ou L1₂. Ceci a été remis en question par Okamoto²²⁷ et plus précisément par les équipes de Lu et Zunger²²⁸ en 1994. Via des simulations, il a été montré qu'aucune ségrégation n'était observé à 27°C, mais surtout que les alliages ordonnés de PdPt, Pd₃Pt et PdPt₃ sont thermodynamiquement possibles et stables.

Puis, Rousset *et al.* ont montré expérimentalement et théoriquement^{229,230} que, dans le cas de nanoparticules de l'ordre de 2,5 nm obtenues par voie physique, les atomes de palladium ont tendance à se trouver préférentiellement en surface. Il a alors été décompté beaucoup plus de liaisons Pt-Pt que de liaisons Pt-Pd. La nanoparticule est proche d'une configuration cœur-coquille et s'explique par une plus forte énergie de cohésion du platine par rapport au palladium (Tableau 2-11). Cela favoriserait alors une ségrégation de ces deux métaux lorsque la taille augmente. Expérimentalement, on retrouve d'ailleurs des nanoparticules de PdPt obtenues par voie chimique de diamètre dépassant rarement 10 nm et souvent dans une configuration cœur-coquille. Ces études montrent que le diagramme de phase à l'échelle nanométrique est différent de celui montré en Figure 2-32 dans la gamme des basses températures.

	Palladium	Platine
Énergie de cohésion (eV/atome)	3,91	5,77

Tableau 2-11 : Énergie de cohésion du palladium et du platine.

Vis-à-vis de notre étude menée sur les nanocristaux de Pd_xPt_{100-x}, les microanalyses ont toujours révélées une composition homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Cela montre donc qu'il n'y a pas de ségrégation de phase, car dans le cas contraire il aurait été observé des grandes fluctuations dans les compositions. De plus, sur les images obtenues en MET-HR, le contraste n'indique pas la présence d'une coquille de palladium (voire de platine) et ce quelle que soit la composition. Nous avons alors vraisemblablement un nanoalliage. La seule incertitude concerne la possibilité d'un gradient de concentration entre la surface et le cœur au sein des nanoparticules mais cela n'a pas été étudié ici.

Nous avons donc montré que le protocole établi pour le CoPt s'applique parfaitement pour un autre nanoalliage bimétallique à base de platine. Aussi, comme pour le CoPt, nous avons un contrôle en composition. Nous avons donc cherché à modifier la forme des nanoparticules en appliquant le même protocole que celui utilisé pour les nanocubes de platine.

3) Contrôle de forme des nanoparticules de CoPt et PdPt

La procédure suivie pour tenter de contrôler la forme des nanocristaux de PdPt et de CoPt est basée sur celle utilisée pour les nanocubes de platine. On se place en boîte à gants, en milieu fermé, donc en présence d'une suppression de dihydrogène. Nous avons alors mélangé des sels de cobalt ou de palladium avec du platine, dans l'optique d'obtenir des nanocubes de composition équiatomique. On ajoute le réducteur puis l'alkylamine après 60 minutes. Cependant, la difficulté est d'avoir conjointement un contrôle de la forme et de la composition. Après chaque synthèse nous avons donc vérifié au MET (Figure 2-33) et par EDS la composition des nanoparticules obtenues.

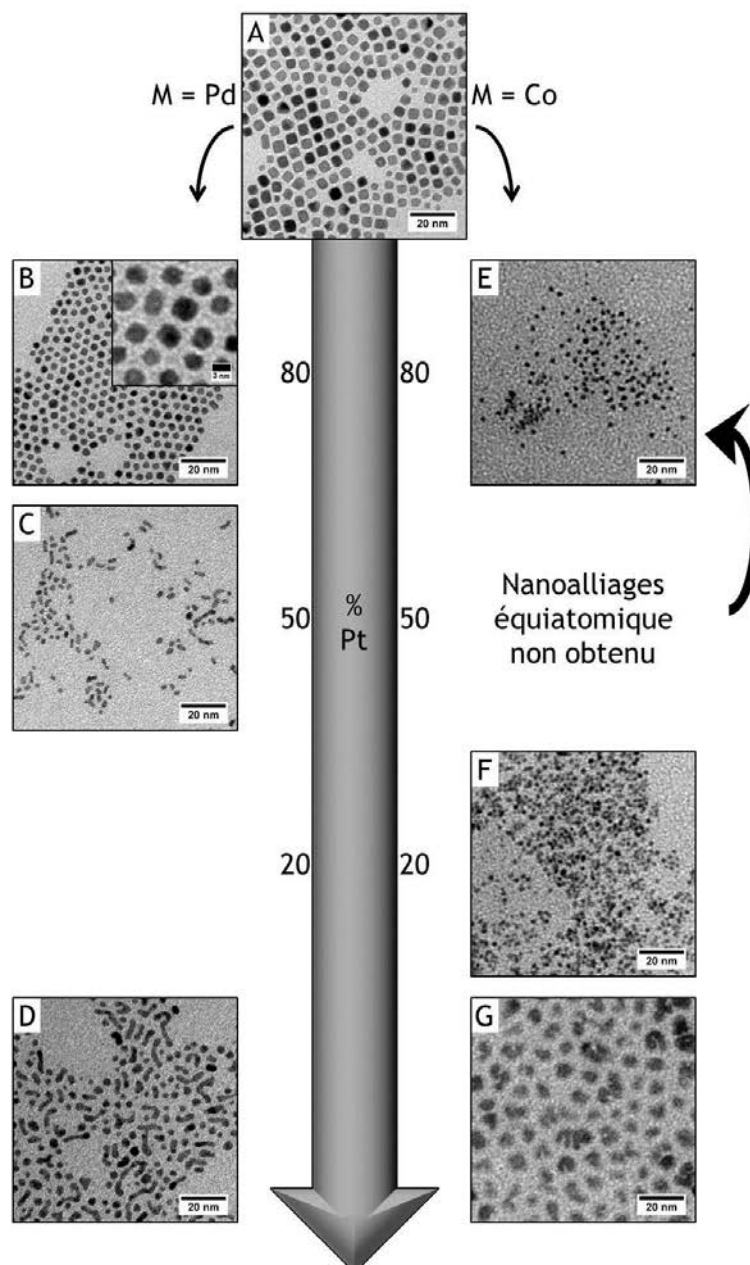


Figure 2-33 : Clichés MET de $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x} - \text{C}_8\text{NH}_2$ avec (A) $X = 0$, (B) $X = 20$, (C) $X = 50$, (D) $X = 100$ et $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x} - \text{C}_8\text{NH}_2$ avec (E) $X = 20$, (F) $X = 80$ et (G) $X = 100$.

Dans le cas de nanoparticules pauvre en palladium, nous arrivons à former des nano-objets de l'ordre de 5 nm et qui semblent être facettées, certaines présentant une forme quasi-cubique (Figure 2-33-B). Cependant, plus la teneur en palladium augmente et moins la forme est définie. Dans le cas des nanoparticules de $\text{Pd}_{50}\text{Pt}_{50}$, nous distinguons sur l'image MET (Figure 2-33-C) des nanoparticules sphériques de l'ordre de 2 nm mais aussi des 'vers'. La forme vermiculaire peut être expliquée par la présence du palladium. En effet, si on utilise le même protocole de synthèse pour le palladium seul, on observe principalement des 'vers' (Figure 2-33-D). C'est d'ailleurs le résultat observé pour le platine obtenu à l'air en faisant la réduction avant l'ajout de l'agent stabilisant (Figure 2-5-B1). On peut expliquer cela car il n'y a pas pendant le temps de murissement d'agent stabilisant. Ceci conduit à une coalescence des nanoparticules et donc à la formation de vers. Il ne semble pas y avoir la même influence de l'hydrogène sur la morphologie des nanoparticules de palladium et PdPt . Cela s'explique assez bien car il a été montré que le palladium absorbe l'hydrogène pour former du PdH_x ²²²⁻²²⁴. Ainsi, il n'y a pas de blocage des familles de plans $\{100\}$ ou $\{111\}$ car il n'y a pas d'empoisonnement de faces. Plus

particulièrement, tout se passe comme si l'augmentation progressive de la teneur en palladium empêchait le contrôle de forme du fait d'une interaction spécifique de l'hydrogène, de nature différente de celle du platine.

Dans le cas du CoPt, nous avons procédé de manière identique. Nous avons essayé de synthétiser des nanocubes de CoPt de composition équiatomique. En appliquant le protocole adéquat à l'obtention des cubes, nous avons pu former des petites nanoparticules bimétalliques sphériques (Figure 2-33-E). Cependant, la composition obtenue n'était pas du tout celle attendue. En effet, par EDS, nous avons prouvé que l'on formait des nanoparticules de $\text{Co}_{20}\text{Pt}_{80}$ et non pas de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. La stratégie a été alors de diminuer la teneur en platine et augmenter celle en cobalt pour favoriser la formation de nanoparticules équiatomiques. Mais, en travaillant dans les conditions pour avoir une composition proche de $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$, nous avons obtenu des nanoparticules sphériques de cobalt et de platine séparément. Il y a donc une ségrégation de phase (Figure 2-33-F). Contrairement à ce qui était attendu et voulu, nous n'observons pas de nanoalliages équiatomiques, mais plutôt des nanoparticules riches en cobalt. Enfin, lorsque nous réalisons la synthèse avec uniquement du sel de cobalt (Figure 2-33-G), des nanoparticules difformes de l'ordre de 5 nm sont obtenues.

Globalement, nous pouvons affirmer, d'une part, que nous n'avons pas de nanocubes de $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ et, d'autre part, qu'il est délicat de contrôler totalement la composition. Contrairement au PdPt, nous n'obtenons jamais une composition équiatomique mais plutôt des nanoparticules riches en platine. L'hypothèse que nous pouvons faire ici est que le cobalt n'est pas réduit totalement ou qu'il est réduit mais ne s'insère pas dans la maille du platine. Cela pourrait s'expliquer par une différence de cinétique de réduction qui diffère lorsqu'il n'y a pas d'amine. Cette observation laisse alors penser que la présence de C_8NH_2 et plus largement d'une amine, est primordiale pour avoir une réduction contrôlée tant du sel de cobalt que du sel de platine et donc la formation d'un nanoalliage. En effet, comme le suggère l'étude menée en spectroscopie UV/Visible (cf. c) Caractérisation des précurseurs métalliques dans ce même chapitre), le C_8NH_2 semble réagir avec le $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ pour donner un complexe $[\text{Co}(\text{Cl})_x(\text{C}_8\text{NH}_2)_y]^{2-x}$. Sans cet agent stabilisant, il est difficile d'obtenir un meilleur contrôle de la composition et plus largement un nanoalliage équiatomique et riche en cobalt du fait de la trop forte différence de cinétique de réduction. Cet effet est moins marqué dans le cas du $\text{Pd}_x\text{Pt}_{100-x}$, car nous pensons que, d'une part, l'amine n'a pas autant d'influence sur les sels de palladium et platine que sur le sel de cobalt et, d'autre part, la différence de potentiel d'oxydoréduction est probablement moins grande. Cela semble confirmer le rôle de l'amine dans le mécanisme de co-réduction des sels métalliques et donc de formation de l'alliage. L'amine semble donc avoir deux rôles : un rôle d'agent stabilisant mais aussi un rôle dans la cinétique de réduction des sels métalliques.

La synthèse par TPLL est très bien adaptée pour la synthèse de métaux tels que l'or, le platine et le palladium ou de nanoparticules bimétalliques tels que le PdPt et le CoPt. Il a été montré que nous pouvions contrôler la composition de nanoalliages bimétalliques sphériques assez facilement. Cependant, le contrôle conjoint de l'anisotropie de forme et de la composition ne sont pas encore totalement maîtrisés. Nous avons alors travaillé sur un autre protocole de synthèse qui est le procédé polyol.

III) Le procédé polyol

1) Synthèse par procédé polyol de CoPt

Différentes voies de synthèses ont été testées dans la littérature. Par exemple, une synthèse par réduction chimique de CoCl_2 , 6 H_2O et PtCl_4 par du NaBH_4 dans un mélange d'eau et d'alcool a donné lieu à des nanoparticules de CoPt mais dont la forme ne semble pas répondre aux exigences du projet²³¹. La méthode sol-gel a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules de CoPt compris entre 5 et 20 nm^{232,233}. Cependant, nous avons utilisé une autre méthode qui se fait en une étape mais à haute température. La méthode choisie est le procédé polyol. Celle-ci a déjà été utilisée pour synthétiser des nanoparticules de platine de forme contrôlé (sphères, tétrapode et octopode)²³⁴. Cette méthode repose sur la réduction à chaud de précurseurs organométalliques par un diol. Le protocole est basé sur la synthèse du CoPt faite par Chen et Nikles²³⁵.

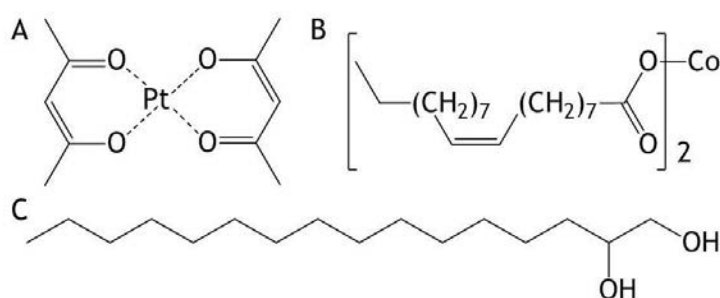


Figure 2-34 : Molécules de (A) $\text{Pt}(\text{acac})_2$, (B) $\text{Co}(\text{oléate})_2$ et de (C) 1,2 hexadécanediol.

Dans leur article, Chen et Nikles ont utilisé du platine (IV) acétyl acétonate ($\text{Pt}(\text{acac})_2$, Figure 2-34-A) ainsi que du cobalt tricarbonyl nitrosyl (C_3CoNO_4). Le $\text{Pt}(\text{acac})_2$ est dissous dans un ballon tricol dans le dioctylether, à 100 °C sous gaz inerte (N_2). Après une complète dissolution, le précurseur de cobalt, l'oleylamine et l'acide oléique sont ajoutés. Les deux derniers produits cités jouent le rôle d'agent stabilisant. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 30 minutes puis refroidi jusqu'à température ambiante. Une solution noire est alors obtenue et est lavée plusieurs fois à l'éthanol. Dans cette synthèse, il est à noter que le ratio molaire des deux précurseurs métalliques ($\text{Pt}(\text{acac})_2$ et C_3CoNO_4) n'est pas de 1 : 1. Pourtant, la synthèse permet la formation du $\text{Co}_{48}\text{Pt}_{52}$. Il se peut qu'il y ait une ou plusieurs réactions secondaires entre le précurseur de cobalt et un des produits présent dans la solution.

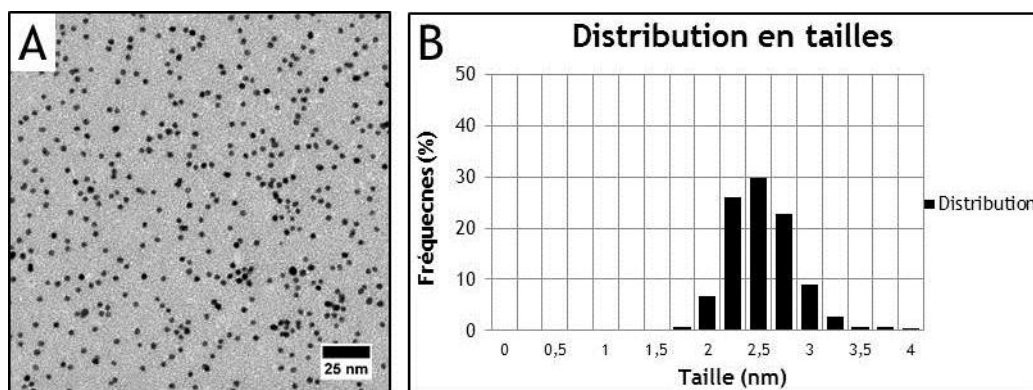


Figure 2-35 : (A) Image MET et (B) histogramme de taille de nanoparticules de CoPt obtenu par la synthèse polyol.

La synthèse développée dans notre laboratoire est un peu différente. Contrairement à Chen et Nikles, tous les réactifs sont mis dans le ballon afin d'éviter tout risque de pollution lors d'un ajout de produit durant la synthèse. De plus, le précurseur de cobalt utilisé est l'oléate de cobalt (II) (Figure 2-34-B) et le solvant utilisé est l'octadécène. Après avoir placé tous les réactifs dans le ballon, une circulation de flux d'azote est mise en place pendant 1 heure afin de chasser toute impureté. Puis, on monte en température à 315°C, température d'ébullition du solvant et on reste à cette température pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite porté à température ambiante en arrêtant le chauffage, la descente en température n'étant pas contrôlée. Le mélange, de couleur noire, est alors lavé plusieurs fois à l'éthanol. Enfin le précipité est dispersé dans un solvant qui peut-être de l'hexane, du toluène ou du chloroforme. Les nanoparticules obtenues ici sont sphériques et ont un diamètre moyen de 2,5 nm (Figure 2-35), contrairement à ceux de Chen et Nikles qui sont de l'ordre de 7 nm. Aussi, la composition mesurée par EDS est proche de la composition équiatomique. Nous obtenons alors des nanoparticules de $\text{Co}_{52}\text{Pt}_{48}$. Comme pour Chen et Nikles, en ayant une rapport non équimolaire (1 molécule de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ pour 2 molécules de $\text{Co}(\text{oléate})_2$), on forme des nanoparticules de composition équiatomique (Tableau 2-12). Là encore, il est fort probable que des réactions secondaires aient lieu durant la synthèse.

Composés	Quantité de matière	Concentration (mol.L^{-1})
$\text{Pt}(\text{acac})_2$	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-2}$
$\text{Co}(\text{oléate})_2$	$2,37 \times 10^{-4}$	$2,37 \times 10^{-2}$
Acide oléique	$1,91 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-2}$
Oleylamine	$1,87 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-2}$
1,2 hexadecanediol	$5,61 \times 10^{-4}$	$5,61 \times 10^{-2}$

Tableau 2-12 : Quantités de matière et concentrations des différents réactifs.

Nous obtenons donc des nanocristaux de CoPt de taille similaire à ceux de la synthèse par TPLL mais par une méthode de synthèse haute température. Nous avons alors tenté de contrôler la composition de ces nano-objets.

2) Contrôle en composition de nanoparticules de CoPt

Le fait d'être capable de contrôler la composition est essentiel si l'on veut par exemple synthétiser des nanoparticules de CoPt_3 ou Co_3Pt qui possède aussi de bonnes propriétés magnétiques. Pour cela, nous avons fait différentes synthèses en changeant les rapports molaires des précurseurs de cobalt et de platine, sans rien changer aux autres conditions de synthèses.

Sur la Figure 2-36 et le Tableau 2-13 sont montrés les rapports molaires des précurseurs métalliques et la composition du nanoalliage obtenu. On peut voir sur la Figure 2-36 que les points sont presque alignés. Or, si l'on trace une courbe de tendance et que l'on regarde la valeur du coefficient de corrélation R^2 , on s'aperçoit que l'on a un coefficient de 0,9316, ce qui est trop peu pour considérer que l'on a bien une droite. Comme précédemment, on peut aussi constater qu'il est nécessaire de toujours mettre plus de $\text{Co}(\text{oléate})_2$ que prévu pour former des nanoalliages de composition voulue. Par exemple, il faut mettre 2 fois plus de cobalt que de platine pour pouvoir avoir une composition équiatomique. Cela impliquerait qu'une partie de ce

précurseur réagit possiblement avec des composés tels que le réducteur ou l'acide oléique. Il est clair que le mécanisme de synthèse reste encore peu connu. En effet, dans la littérature, on ne trouve que trop peu d'informations sur les possibles réactions entre les différents composés étudiés ici. Il n'était pas dans l'optique de nos travaux d'élucider ces mécanismes réactionnels mais de telles études seraient nécessaires à l'avenir.

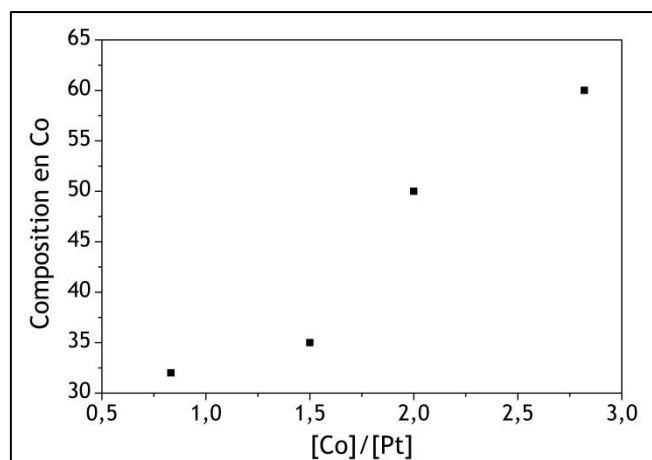


Figure 2-36 : Pourcentage de cobalt en fonction du rapport molaire de précurseur métallique.

Rapports [Co]/[Pt]	Composition
0,832	Co ₃₂ Pt ₆₈
1,5	Co ₃₅ Pt ₆₅
2	Co ₅₀ Pt ₅₀
2,82	Co ₆₀ Pt ₄₀

Tableau 2-13 : Rapport molaire des précurseurs métalliques et la composition obtenue.

Malgré ce manque de compréhension du mécanisme réactionnel, nous sommes capables de synthétiser des nanoparticules de composition contrôlée, tout comme par la synthèse par TPLL. Nous avons alors comparé les nano-objets obtenus par ces deux voies de synthèse. Ici, nous présenterons uniquement une étude comparative de la structure cristalline notamment. Nous comparerons dans le prochain chapitre les propriétés magnétiques afin de voir s'il y a une influence ou non de la synthèse sur celles-ci.

3) Étude comparative des deux protocoles de synthèses

Comme il a été décrit dans le chapitre 1, le CoPt est un matériau qui possède deux structures cristallines différentes. L'une est une structure de type cubique faces centrées désordonnées A_1 et la seconde une structure tétragonale ordonnée chimiquement $L1_0$. C'est cette dernière qui est recherchée car l'anisotropie magnéto-cristalline y est la plus importante.

Dans un premier temps, nous avons vérifié si nous avions avec la synthèse polyol la formation de nanoparticules qui sont ordonnées chimiquement, i.e. dans une phase $L1_0$. La principale différence entre la phase A_1 et $L1_0$ est la structure cristallographique qui, en diffraction notamment, présente des réflexions et des distances interréticulaires distinctes. En effet, dans le cas de la phase désordonnée A_1 , on voit très bien la réflexion du plan (111) où la valeur d_{hkl} est de

l'ordre de 2,1 Å. En revanche, pour la phase $L1_0$, on observe les réflexions (100) et (001) qui ont des valeurs d_{hkl} de 3,6 Å. Le fait d'obtenir des nanoparticules de CoPt dans la phase $L1_0$ via la méthode polyol serait possible car contrairement à la méthode par TPLL, la synthèse est effectuée à haute température. Si l'énergie thermique est suffisamment importante, cela peut favoriser la formation de nanoparticules qui possède une structure thermodynamique stable, qui dans notre cas est la phase ordonnée chimiquement.

Afin de parfaitement différencier ces deux réflexions, nous avons utilisé le MET-HR. Cependant, nous avons eu d'énormes difficultés à observer les plans atomiques des nanoparticules de CoPt obtenue par la synthèse polyol. Ce ne fut pas le cas avec les nanoparticules de CoPt obtenue par la méthode par TPLL. Nous arrivions à voir les plans atomiques qui coïncidaient avec la phase désordonnée A_1 , comme il a pu être fait auparavant. Devant ce problème, nous avons cherché à imager avec un microscope possédant une meilleure résolution. Nous avons alors utilisé le SUPERTM. Contrairement aux autres MET-HR, le SUPERTM est équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques qui permet alors d'avoir une résolution spatiale de l'ordre de 0,5 Å. Cette résolution est nécessaire si l'on veut déterminer avec une grande précision les distances interréticulaires des plans atomiques. Cette expérience a été réalisée avec le Dr. Damien Alloyeau, chercheur au Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques de l'Université Paris Diderot. Comme pour les études effectuées sur les autres microscopes, une goutte d'une solution est déposée sur une grille de MET, elle-même déposée sur un papier filtre. Nous avons étudié les deux nanoparticules de CoPt dont les clichés MET sont montrés en Figure 2-37.

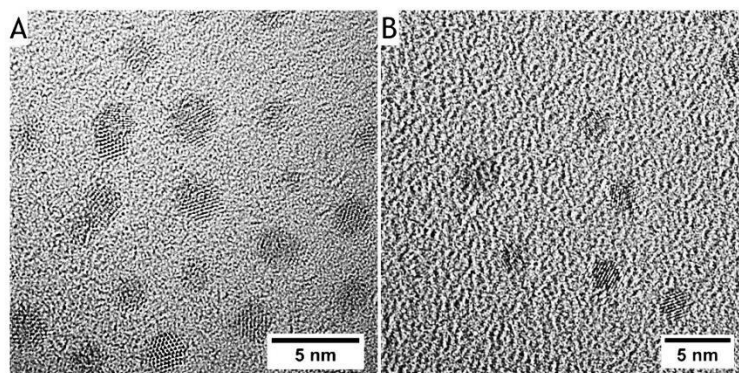


Figure 2-37 : Image MET obtenu avec le SUPERTM de nanoparticules de CoPt synthétisée par la méthode (A) par TPLL et (B) polyol.

Dans les deux situations, nous avons pu imager des nanoparticules cristallines, nous permettant alors de remonter aux distances interréticulaires et aux paramètres de maille. En revanche, l'étude de ces plans n'a pas révélé la présence des plans caractéristiques de la phase $L1_0$, en l'occurrence les plans (100) et (001). Il semble alors que, par le procédé polyol, on ne forme pas de nanoparticules de CoPt dans la phase ordonnée chimiquement. Le constat est le même dans la synthèse par TPLL, ce qui avait déjà été observé auparavant.

Néanmoins, cette étude a permis de mettre en valeur une différence notable entre ces deux nanocristaux. Celle-ci concerne la nanocristallinité des nanoparticules. En effet, en analysant les différentes nanoparticules pour chaque synthèse, nous avons montré dans le cas de la synthèse polyol que nous avons une population composée principalement de monocristaux, (Figure 2-38-C1 et C2). En revanche, dans le cas de la synthèse par TPLL, nous avons une faible

population de monocristaux (environ 30 %) et une forte population de polyèdres multi maclés (environ 42 %) qui sont montrés en Figure 2-38-A1, A2, B1 et B2. Le pourcentage restant correspond à des nanoparticules dont la morphologie et les plans atomiques n'ont pas pu être déterminés.

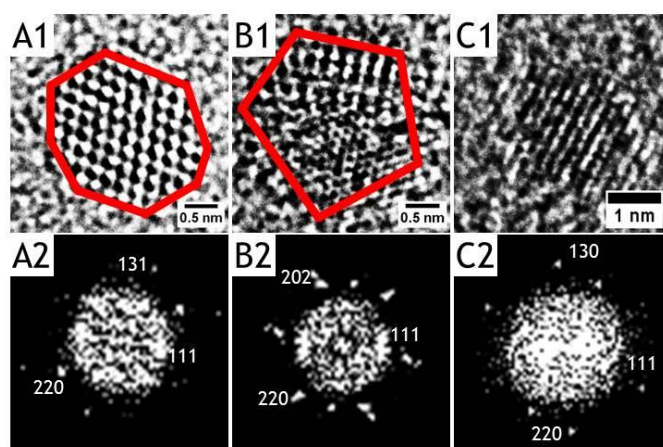


Figure 2-38 : Image MET (1) et transformée de Fourier (2) de nanocristaux (A) monocristallin et (B) multi maclés de CoPt obtenue par la méthode par TPLL ; (C) nanocristal monocristallin obtenue par la méthode polyol.

L'étude *via* le SUPERTM a montré que l'on ne formait pas dans les deux synthèses des nanocristaux de CoPt dans une phase ordonnée $L1_0$, mais dans la phase désordonnée A_1 . Même le fait de chauffer à plus de 300°C n'induit pas la formation de nanocristaux ordonnés. En revanche, nous avons observé une différence de cristallinité entre les deux synthèses. Cela peut justement s'expliquer par la différence dans les protocoles et notamment par la différence de température de travail. Le fait d'avoir chauffé à plus de 300°C semble être suffisant pour favoriser la formation de monocristaux, mais pas assez pour induire une mise en ordre.

Conclusion

À travers ce chapitre de thèse, nous avons montré que quelle que soit la synthèse, il est possible de synthétiser des nanoalliages à base de platine de composition contrôlées. Aussi, pour la synthèse par TPLL, en mettant l'agent stabilisant avant la réduction, nous sommes capables d'avoir un contrôle en taille et en composition, même pour le PdPt, chose qui n'a pas été faite auparavant. De plus, nous avons maintenant une meilleure connaissance des précurseurs métalliques et des réactions possibles entre ces derniers et l'agent stabilisant. Ce dernier semble jouer un rôle primordial dans la stabilisation des nanocristaux mais aussi dans le mécanisme de formation des nanoparticules bimétalliques lors de la synthèse par TPLL. Ce sont des études qui pourraient être approfondies en utilisant d'autres techniques telles que l'infra-rouge notamment. Ces connaissances pourraient permettre justement de mieux expliquer pourquoi les résultats obtenus avec les nanocubes de platine ne sont pas transposables au cobalt, au palladium et aux nanoalliages. En effet, il semble clair que les complexes qui sont réduits sont des complexes comportant un ou plusieurs ligands d'amine primaire. Nous pourrions alors imaginer une synthèse en faisant la réduction avant l'ajout de l'agent stabilisant, mais cette fois ci avec des précurseurs ayant déjà un ligand amine. Cela indiquerait si la fonction amine apporte ou non une stabilisation lors de la formation de nanoalliages bimétalliques.

Même s'il n'a pas été possible de contrôler la forme de nanoalliages bimétalliques, nous avons montré que nous étions capables de synthétiser, *via* les deux protocoles de synthèse, des nanoparticules de formes isotropes et de compositions contrôlées de CoPt. De plus, la différence dans les protocoles a montré que nous avons une distribution de la nanocristallinité des nanoparticules différente. Cette différence pourrait alors induire une différence dans les propriétés physiques, comme il a été montré dans le cas des propriétés optiques de nanoparticules d'or⁴⁸. On peut alors penser que ce sera le cas avec les propriétés magnétiques des nanoparticules de CoPt.

Chapitre 3 : Propriétés magnétiques et mise en ordre de nanocristaux de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$

Les protocoles de synthèses présentés dans le chapitre précédent permettent de former des nanocristaux de taille et de forme contrôlée. De plus, la polydispersité est faible, ce qui rend compte de l'uniformité des nano-objets synthétisés. Ce critère est fondamental dans la réalisation de support magnétique. Plus celle-ci sera faible, meilleure sera l'organisation des nanoparticules. La périodicité du réseau sera alors élevée. Aussi, dans le cas où les nanoparticules sont monodisperses, le champ à appliqué pour retourner l'aimantation sera identique en tout point². Dans le cas où il y a une forte polydispersité en tailles et formes, il peut y avoir coexistence de particules ferromagnétiques et superparamagnétiques. Dans cette configuration, ce mélange de particules ne peut être utilisé dans les disques durs, car cela entraînera une perte d'information du fait de l'agitation thermique. Le raisonnement est rigoureusement le même si les nanoparticules ont des formes très différentes les unes des autres. En effet, l'anisotropie magnétique est dépendante de la forme des nanoparticules. Les températures de blocage et les champs coercitifs seront alors différents selon la forme des nanoparticules²⁻⁵.

Aussi, nous avons montré qu'après synthèse, les nanoparticules sont dans un état désordonné chimiquement. Il est donc nécessaire de faire un recuit pour mettre en ordre les nanoparticules et obtenir la phase ordonnée L1_0 . Mais, comme nous l'avons vu, après recuit il est souvent observé des coalescences de nanoparticules^{65,66,69,113,236}. Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré que la transition ne pouvait se faire que par un recuit à haute température des nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ obtenues par TPLL (noté par la suite $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$)^{8,69}. Cependant, même si la température de transition est plus faible dans le cas des nanoparticules que dans le cas du massif², il n'était pas possible de bloquer la coalescence inhérente au recuit. Ceci est une limitation aux développements des systèmes basés sur ce type de nanoalliages. Nous avons alors étudié la coalescence pour déterminer les paramètres cruciaux qui pourraient limiter ce phénomène. Pour cela, nous avons comparé par voie thermique, l'effet du mode de synthèse sur la mise en ordre chimique. Mais avant cela, nous avons étudié les propriétés magnétiques du $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ synthétisé par le procédé polyol (noté par la suite $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$) en comparaison avec celle du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$.

I) Études des propriétés magnétiques du $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$

1) Propriétés magnétiques du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$

Les propriétés magnétiques du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ ont été étudiées précédemment au laboratoire^{8,69}. Les études ont été réalisées sur des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ et de tailles différentes : 2 nm, 3 nm et 4 nm. Les différentes mesures ont été effectuées sur un magnétomètre à détection SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). Les nanoparticules sont caractérisées magnétiquement par leur constante d'anisotropie magnéto-cristalline effective, leur coercivité et leur aimantation à saturation. Deux expériences ont donc été réalisées : une mesure ZFC-FC et une courbe d'hystérésis (Figure 3-1). On rappelle que la première technique permet de remonter à la température de blocage qui est la température de transition entre un état ferromagnétique et un état superparamagnétique. Elle permet aussi de déterminer la constante d'anisotropie magnétique effective du matériau considéré. La seconde mesure permet de remonter au champ coercitif H_c , qui est le champ à appliquer pour ramener l'aimantation à zéro, l'aimantation à saturation M_s et l'aimantation rémanente M_R .

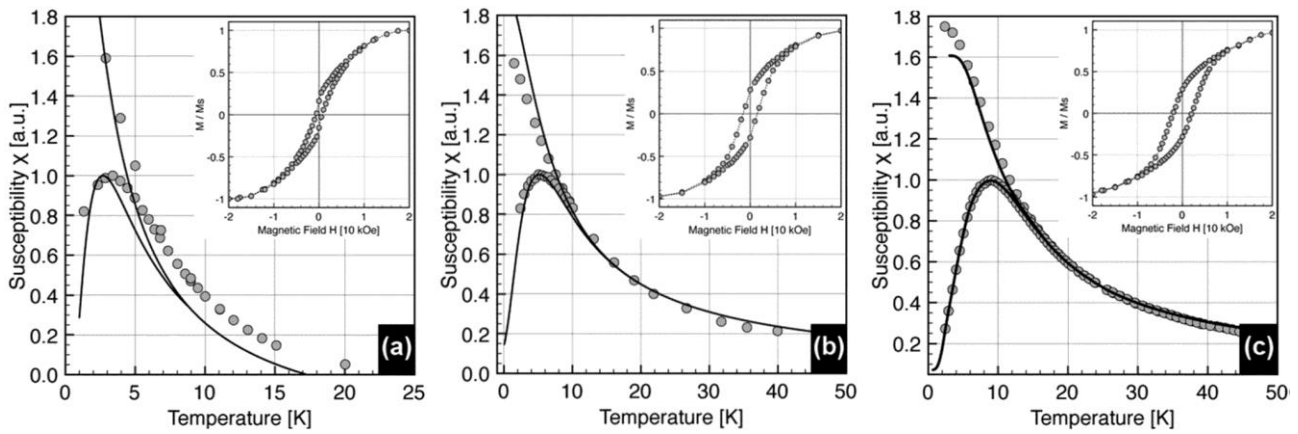


Figure 3-1 : Courbes ZFC-FC expérimentales (cercles) et théoriques (lignes) de nanoparticules de CoPt de (a) 2 nm, (b) 3 nm et (c) 4 nm. En insert, les courbes d'hystérésis associées à chaque taille⁶⁹.

Diamètre moyen	2 nm	3 nm	4 nm
Polydispersité (Σ)	0,15	0,11	0,9
Température de blocage	3,3	5,6	9,0
K_{eff} (10^5 J.m^{-3})	3,1	1,6	1,1
Champ coercitif H_c	700 Oe	1500 Oe	2000 Oe
M_R/M_S	0,15	0,28	0,30

Tableau 3-1 : Valeur mesurée de la température de blocage, la constante d'anisotropie magnéto-cristalline effective, le champ coercitif et du rapport M_R/M_S ^{8,69}.

Il a ainsi été déterminé les températures de blocage permettant alors d'estimer les constantes d'anisotropies magnétiques effectives K_{eff} . Nous rappelons (cf. Chapitre 1) qu'à la température de blocage T_B , le temps de relaxation τ d'un moment magnétique s'écrit en fonction de l'énergie thermique $k_B T_B$ et de l'énergie d'anisotropie magnétique $K_{\text{eff}} V$.

$$\tau = \tau_0 \times \exp(K_{\text{eff}} V / k_B T_B)$$

$$K_{\text{eff}} V = k_B T_B \ln(\tau / \tau_0)$$

Le temps de relaxation τ correspond au temps de mesure τ_m , valant 300 s et le pré-facteur exponentiel τ_0 est de l'ordre de 10^{-10} s ⁴⁶. Il a été montré que la température de blocage T_B était très basse et ne dépassait pas 9 K (Tableau 3-1). Cela explique les valeurs de K_{eff} qui sont bien plus basses que la valeur de K pour le CoPt dans la phase ordonnée $L1_0$ ($4,9 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ ²³⁷). Ces faibles valeurs s'expliquent par le faible ordre interatomique des nanoparticules qui sont dans une phase désordonnée A_1 . On constate aussi que plus le volume augmente, plus la température de blocage augmente. Ceci est attendu puisque, selon le modèle de Stoner-Wolfarth⁴⁵, la température de blocage est proportionnelle au volume. Or, quand le diamètre est multiplié par 2, soit un facteur 8 pour le volume, la valeur de T_B n'est que multipliée par 3. Cette non-linéarité traduit la contribution de l'anisotropie de surface (K_s) qui est proportionnel à l'inverse du diamètre.

Pour des nanoparticules de l'ordre de 2 nm, il y a 66 % des atomes en surface. Ces derniers ont un environnement différent des atomes centraux de la nanoparticule. Donc le champ cristallin n'est pas uniforme sur l'ensemble du nano-objet. L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline est alors modifiée. De plus, les molécules adsorbées en surface peuvent aussi modifier les spins en surface. Comme le pourcentage d'atomes en surface diminue avec l'augmentation de la taille (33 % des atomes sont en surface pour des nanoparticules de 4 nm), ces effets de surface sont moins présents. Ces deux raisons expliquent donc pourquoi il y a une non-linéarité de T_B avec le volume de la particule.

Pour chaque taille de nanoparticules, il a été modélisé les courbes ZFC-FC en utilisant un modèle développé par Gittleman *et al.*²³⁸. Il a alors été montré qu'il y avait une faible interaction dipolaire magnétique entre les nanoparticules de CoPt, justifiant alors pourquoi elle n'a pas été prise en compte dans la détermination de la constante d'anisotropie magnétique. De plus, ce modèle n'était pas en parfait accord avec les mesures obtenues pour des nanoparticules de 2 nm. Ceci a été expliqué par la non prise en compte de la morphologie (décaédrique, octaédrique,...) et le grand pourcentage d'atomes en surface (cf. paragraphe précédent) qui a un impact direct sur les propriétés magnétiques⁶⁹.

Un autre effet de la taille est notable sur les cycles d'hystérésis. Le cycle est d'autant plus ouvert que la taille augmente (Figure 3-1), ce qui se traduit par une augmentation de la valeur de H_C et de l'aimantation rémanente (Tableau 3-1). Cela est dû à l'augmentation de l'anisotropie de volume K_V lorsque la taille augmente. Comme nous l'avons vu plus haut, plus le volume est grand, plus l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline augmente et donc la température de blocage est grande. Le champ magnétique nécessaire pour retourner l'aimantation de nanoparticules de 4 nm doit être plus grand que celui appliqué pour les nanoparticules de 2 nm. De plus, la mesure se fait à 3 K, ce qui est très proche de la température de blocage des nanoparticules de 2 nm. On peut alors s'attendre à avoir des nanoparticules qui ne soient pas toutes bloquées, ce qui facilite la désaimantation de ces dernières et donc une faible valeur de H_C . Il a ainsi été expliqué que les nanocristaux n'étaient pas forcément tous dans un état ferromagnétique et ce, pour les trois tailles considérées (2 nm, 3 nm et 4 nm). Il y a un mélange de nanoparticules ferromagnétiques et superparamagnétiques. Cela induit alors des faibles valeurs de H_C , mais aussi une difficulté à atteindre l'aimantation à saturation M_S car il y a encore des nanoparticules superparamagnétiques⁸. De plus, les spins de surface sont aussi plus durs à aligner que les moments de cœur. Toutes ces raisons justifient le fait que nous ne voyons pas sur les cycles d'hystérésis une saturation de l'aimantation.

Donc après synthèse, les nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ désordonnées chimiquement, possédaient des propriétés magnétiques peu exploitables pour des applications dans l'enregistrement magnétique. Nous avons alors étudié les propriétés magnétiques des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$.

2) Propriétés magnétiques du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$

a) Mesures par magnétométrie

Nous avons étudié par VSM la réponse magnétique de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ de 2,5 nm. L'échantillon, qui consiste en un film micrométrique de nanoparticules déposées par

drop casting est placé dans une gélule, qui elle-même est située à l'extrémité de la canne du VSM (cf. Annexes). Comme dans l'étude réalisée plus haut, nous avons fait une courbe ZFC-FC où le champ appliqué est de 100 Oe et une courbe d'hystérésis à $T = 3$ K.

La courbe ZFC (Figure 3-2) présente un maximum pour une valeur de $T = 19,5$ K. Via les équations présentées au Chapitre 1, nous remontons à une valeur de K_{eff} de $9,5 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ en supposant que les interactions dipolaires magnétiques sont négligeables, comme pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ ⁶⁹. Celle-ci est inférieure à celle du $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ ordonnée $L1_0$ à l'état massif²³⁷ qui est de $4,9 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$. Cela confirme la structure désordonnée chimiquement A_1 du nanoalliage. Concernant la courbe d'hystérésis (Figure 3-2), nous observons une ouverture de cycle avec une valeur de champ coercitif H_C de l'ordre de 2900 Oe. Cette valeur est aussi très loin de la valeur obtenue pour la phase ordonnée (10 kOe)²³⁷. Nous voyons aussi qu'il n'y a pas de saturation pour les valeurs extrêmes du champ appliqué (± 50 kOe). Comme il a été observé dans le cas de la synthèse par TPLL, les moments magnétiques ne sont pas tous alignés traduisant des effets de surfaces non négligeables. De plus, nous constatons que la valeur est aussi 4 fois plus élevée que la valeur obtenue pour la synthèse par TPLL.

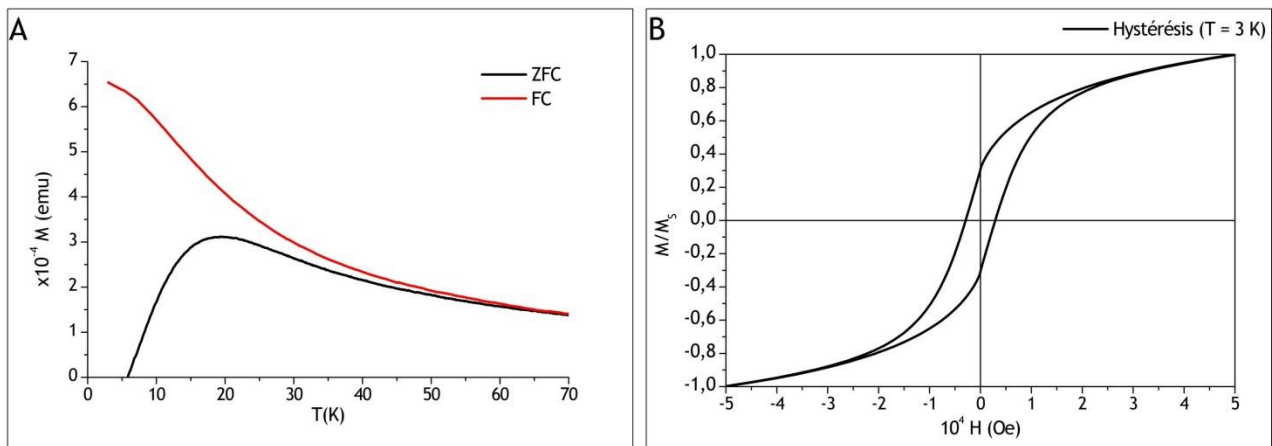


Figure 3-2 : Courbes (A) ZFC-FC à faible champ ($H = 100$ Oe) et (B) courbe d'hystérésis de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ obtenue à $T = 3$ K.

Les valeurs de T_B , de K_{eff} et H_C obtenues ici sont 4 fois plus grandes que celles obtenues par Demortière avec la synthèse par TPLL. La différence provient de l'échantillon. Comme nous l'avons vu précédemment, la synthèse polyol est une synthèse haute température, contrairement à la synthèse par TPLL qui est réalisée à température ambiante. Nous avons montré que structurellement, cela conduisait à des distributions de la nanocristallinité différentes. D'autre part, la nature des agents stabilisants change. Dans la synthèse polyol, en plus de l'oleylamine, il y a de l'acide oléique chimisorbée, alors que l'octylamine est physisorbée sur les nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$. Cela contribue à rendre la surface des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ plus sensible à des oxydations de surface. Donc, deux effets sont à prendre en compte, la nanocristallinité et les états de surface au regard de la nature de l'agent stabilisant.

Différentes études ont montré que la nanocristallinité influait sur les propriétés physiques (optiques^{48,240} et magnétiques^{239,241-243}). Par exemple, pour un alliage de $\text{Fe}_{12}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{88}$, il a été montré que l'aimantation à saturation M_s était multipliée par 10 lorsque l'on passe d'un alliage amorphe à un alliage cristallin. Quant au champ coercitif H_C , celui-ci est de l'ordre de 430 Oe pour la forme cristallisée et est nul pour l'alliage amorphe²⁴¹. D'autres études sur les alliages

de $\text{Fe-Cu-Nb-Si-B}^{239,242,243}$ (Figure 3-3) ont montré que le champ coercitif²⁴² et la constante d'anisotropie²⁴³ différaient selon la nanocristallinité. Aucune interprétation n'a cependant été avancée pour comprendre comment la cristallinité pouvait modifier les propriétés magnétiques.

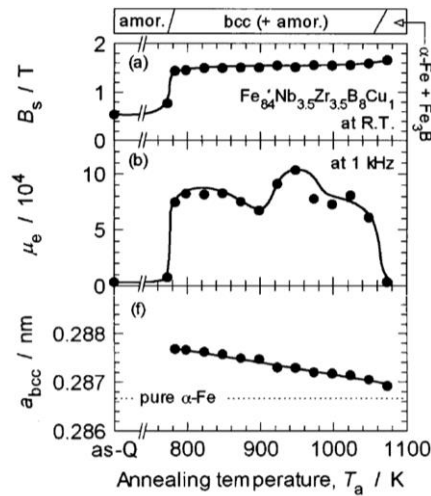


Figure 3-3 : Évolution (a) de l'aimantation à saturation (B_s), (b) de la perméabilité effective et (f) du paramètre de maille a_{bcc} de $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_{3.5}\text{Zr}_{3.5}\text{B}_8\text{Cu}_1$ en fonction de la température de recuit T_a (modifié d'après²³⁹).

Nous venons de montrer que selon le protocole expérimental, nous n'avons pas les mêmes propriétés magnétiques pour les nanoparticules de CoPt natives. La valeur de K_{eff} (à tailles comparables) varie donc selon la nanocristallinité, l'agent stabilisant accroché en surface et l'oxydation. Nous avons mis en évidence ce dernier point par une étude de la stabilité des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$, qui sont, pour rappel, synthétisées en atmosphère inerte.

b) Vieillessement des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$

Il n'est pas exclu que les modifications des propriétés magnétiques rapportées ci-dessus soient liées à des modifications de surface au cours du temps, ces nanocristaux étant sensibles au milieu environnant et notamment à l'oxydation du cobalt²⁴⁴. Nous avons donc étudié la stabilité sous air des nanocristaux obtenus *via* le procédé polyol et avons effectué des mesures magnétiques en conséquence. Afin de prévenir tout risque d'oxydation durant la synthèse des nanoparticules de CoPt , nous avons travaillé en milieu inerte (N_2). Puis après la synthèse, nous stockons les nanoparticules en boîte à gants, dans laquelle circule du diazote. Nous avons alors effectué un test de vieillissement. Cette expérience consiste à préparer deux dépôts sur silicium où l'un est conservé en boîte à gants et le second est laissé à l'air. À des temps donnés (0 jour, 24 jours et 38 jours), nous avons effectué des mesures magnétiques. Dans l'étude qui suit, la mesure montrée à $T = 0$ jour (J) pour les deux échantillons (à l'air et en boîte à gants) sont identiques et constitue le point de départ de notre étude.

Lorsque la solution est conservée en boîte à gants, les courbes ZFC-FC à $T = 0$ J et $T = 38$ J sont semblables (Figure 3-4-A). Pour les deux courbes, nous relevons des valeurs de T_B très proches (Figure 3-4-B). Concernant les courbes d'hystérésis, une très légère augmentation du champ coercitif a été observée. En revanche le rapport M_R/M_{Max} reste inchangé (ici, il n'y a pas d'aimantation à saturation, donc pas de M_s). Finalement, nous pouvons affirmer qu'après 38 jours passés dans une atmosphère inerte, les nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ ont peu évolué et

sont donc stables. À noter qu'ici, les courbes obtenues à $T = 24 \text{ J}$ ne sont pas montrées car elles sont semblables à celles obtenues à $T = 38 \text{ J}$, facilitant la lecture des graphiques.

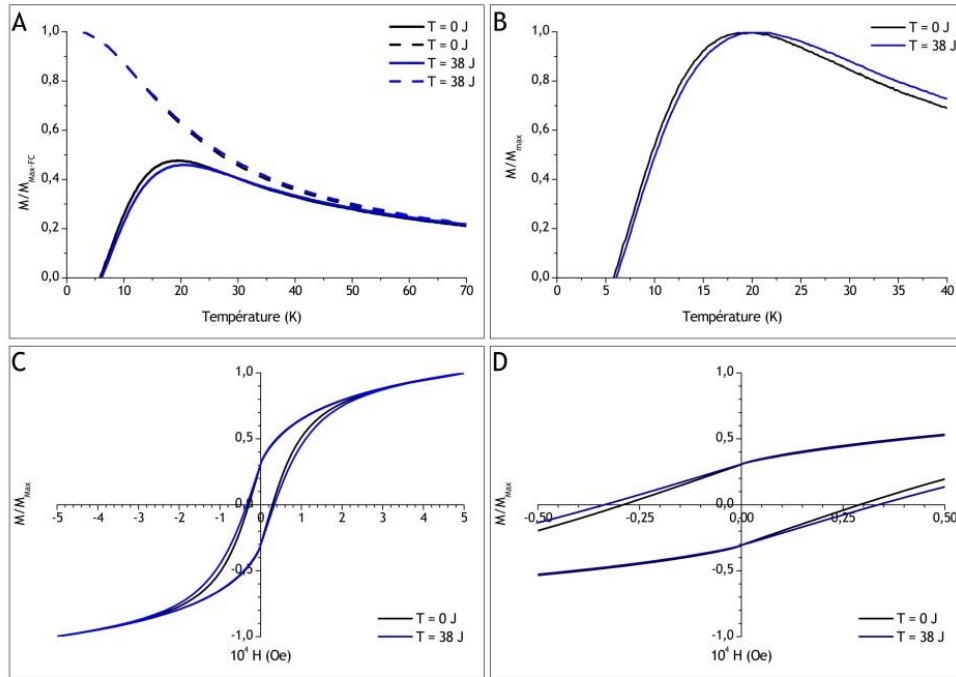


Figure 3-4 : Mesures magnétiques réalisées sur des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ conservées en milieu inerte à $T = 0 \text{ J}$ et $T = 38 \text{ J}$. Courbes (A) ZFC (trait plein), FC (pointillées) et (B) courbes ZFC normalisées; courbes (C) d'hystérésis et (D) courbes normalisées pour comparer les valeurs de H_C et M_R/M_{Max} .

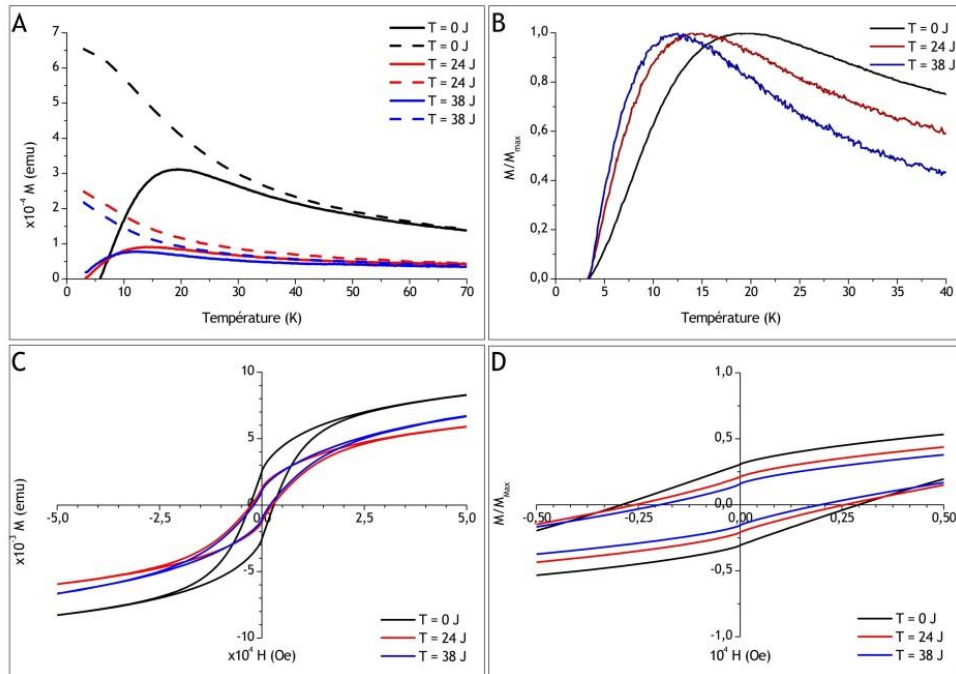


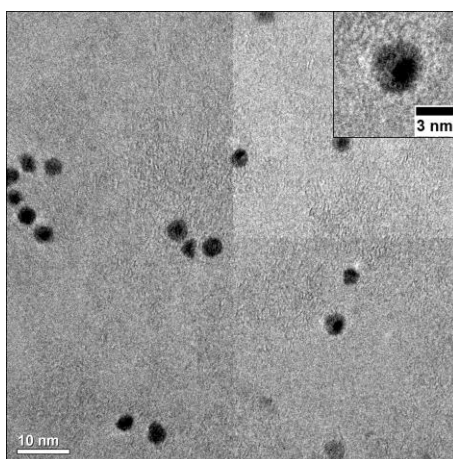
Figure 3-5 : Mesures magnétiques réalisées sur des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ conservées à l'air à $T = 0 \text{ J}$, $T = 24 \text{ J}$ et $T = 38 \text{ J}$. Courbes (A) ZFC (trait plein) et FC (pointillées) et (B) courbes ZFC normalisées; courbes (C) d'hystérésis et (D) courbes normalisées pour comparer les valeurs de H_C et M_R/M_{Max} .

	Grandeurs	0 J	24 J	38 J
Exposition au N_2	T_B	19,5	-	20,5
	H_C	0,29	-	0,34
	M_R/M_{Max}	0,31	-	0,31
Exposition à l'air	T_B	19,5	14	12,5
	H_C	0,29	0,26	0,20
	M_R/M_{Max}	0,31	0,21	0,15

Tableau 3-2 : Valeurs de T_B , H_C et M_R/M_{Max} selon les temps et types d'exposition.

La même étude ($T = 0 \text{ J}$, 24 J et 38 J) a été réalisée pour un échantillon conservé à l'air (Figure 3-5). Les courbes ZFC-FC (Figure 3-5-A) montrent que l'intensité du signal magnétique diminue avec le temps d'exposition à l'air. Cette diminution est très marquée sur la Figure 3-5-B où les courbes ZFC normalisée à 24 jours et 38 jours sont très bruitées. De même, nous pouvons voir que la température de blocage diminue. Elle passe de $19,5 \text{ K}$ à 14 K en 24 jours pour atteindre une valeur finale de $12,5 \text{ K}$ à 38 jours. Nous pouvons aussi distinguer un effet de l'exposition à l'air sur les courbes d'hystérésis (Figure 3-5-C), plus particulièrement sur le champ coercitif H_C et le rapport M_R/M_{Max} (Figure 3-5-D). Comme pour la température de blocage, ces deux grandeurs évoluent inversement au temps d'exposition (Tableau 3-2).

Le fait d'exposer les nanoparticules à l'air induit une modification des propriétés magnétiques. Il semble qu'il y ait une altération des nanoparticules. Le seul constituant de l'air connu susceptible d'induire des modifications est le dioxygène. Ce dernier peut réagir avec le cobalt^{194,245} et former des oxydes tels que le CoO ²⁴⁶⁻²⁴⁸ ou le Co_3O_4 ²⁴⁹. Dans le cas de nos nanoparticules, nous avons du cobalt et du platine qui sont positionnés aléatoirement au sein de la nanoparticule, au cœur comme à la surface. Nous pouvons alors imaginer une réaction entre les atomes de cobalt en surface et le dioxygène pour former du CoO par exemple. Nous aurions alors des nanoparticules CoO@CoPt cœur-coquilles.

Figure 3-6 : Cliché MET-HR de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{polyol}}$ laissées à l'air pendant plusieurs jours à l'air. Insert : zoom sur une nanoparticule oxydée.

En Figure 3-6 est présenté un cliché MET-HR de ces nanoparticules oxydées. Nous voyons clairement que le cœur a un contraste différent de la coquille. Cela suggère que la coquille est principalement du cobalt oxydé et le cœur est riche en platine. Nous sommes donc en présence

de nanoparticules de CoO@CoPt ou $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@CoPt}$ où le cœur est enrichi en platine. Cela pourrait donc indiquer un possible gradient de concentration entre le cœur et la surface, comme cela a déjà été observé sur des nanoalliages obtenus par voie physique¹⁰¹.

Dans cette configuration, nous avons un cœur superparamagnétique et une coquille antiferromagnétique²⁴⁸. Si la surface est modifiée pour devenir antiferromagnétique, où les moments s'annulent, alors le comportement magnétique adoptée est celui d'un matériau antiferromagnétique. Si tel est le cas, les nanoparticules ne présentent ni température de blocage, ni champ coercitif, ni aimantation rémanente²⁵⁰. Dans notre situation, nous pouvons considérer que l'ensemble de notre échantillon n'est pas totalement oxydée. Si tel était le cas, nous aurions au bout de 24 et 38 jours des valeurs de H_C , M_R/M_{Max} et T_B nulle. Nous n'avons cependant pas étudié plus en détail la cinétique d'oxydation des nanoparticules. En revanche, nous avons estimé qu'il fallait plusieurs heures pour observer un début d'oxydation des nanoparticules. En effet, lorsqu'une solution est préparée à l'air (pesée d'une masse de précipité, ajout des solvants et centrifugation) puis observé au MET, aucune coquille n'est observée.

Cette étude a permis de montrer à quel point l'environnement pouvait influencer la stabilité des nanoparticules. La simple présence de dioxygène induit la formation d'une coquille affectant alors la température de blocage, le champ coercitif et l'aimantation rémanente. De plus, comme attendu, pour les deux synthèses, nous avons des propriétés magnétiques peu intéressantes. Cela est principalement dû à l'obtention après synthèse de nanoparticules désordonnée chimiquement. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la mise en ordre des nanoparticules selon leur mode de synthèse et donc leur nanocristallinité. Cette oxydation partielle n'est pas à exclure dans les études préalablement entreprises au laboratoire et pourrait aussi partiellement expliquer la différence de propriétés magnétiques observées entre les synthèses par TPLL et le procédé polyol.

II) Mise en ordre chimique des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$

La mise en ordre chimique nécessite un recuit thermique des nanocristaux. Deux types de recuits ont été réalisés durant la thèse. Le premier est un recuit *ex situ*. Cela consiste à déposer sur un substrat des nanoparticules puis les recuire dans un four sous vide primaire (50 mbar). Cette méthode est en principe suffisante pour chauffer de manière contrôlée un substrat mais présentent certains défauts non négligeables qui seront présentés plus tard. La seconde méthode est un recuit *in situ* sous vide poussée fait *via* un porte échantillon chauffant de MET-HR. Les nanoparticules sont déposées sur une grille de MET et un suivi *in situ* du recuit est réalisé *via* un MET-HR. Cette méthode a l'avantage de permettre l'observation et le suivi *in situ* de la mise en ordre, marquée par un changement de distances interréticulaires mesurables par FFT.

1) Recuit *ex situ* de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$

a) Système et substrats utilisés

D'une grande simplicité et très prisée pour la synthèse des verres²⁵¹⁻²⁵³, des vitrocéramiques²⁵⁴⁻²⁵⁷ et des alliages^{225,226,228}, le recuit *via* un four reste une technique essentielle et incontournable, et ce même aujourd'hui. Les appareils actuels sont capables de chauffer à des températures très élevées (jusqu'à 1800°C au moins pour des alliages de PdPt par

exemple^{225,228}), mais surtout de contrôler la vitesse de montée et descente, qui sont des paramètres essentiels pour les matériaux²⁵⁸. Aussi, il est possible de contrôler l'atmosphère à l'intérieur du four pour éviter (ou non) les oxydations de certains métaux comme par exemple le cuivre²⁵⁹ ou l'argent¹⁴². Un contrôle de la pression peut être réalisé *via* l'utilisation de pompes. Nous sommes loin d'un four traditionnel mais ces différentes fonctionnalités sont nécessaires dans le cadre de ces travaux.

Les recuits de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ entourées d'octylamine ont été étudiés au laboratoire par Demortière^{8,69}. Ces travaux ont montré qu'il était difficile d'éviter la coalescence lorsque le recuit est fait à plus de 500°C . Les résultats obtenus ont constitué la base de notre étude portant sur la mise en ordre de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$. En premier lieu, nous avons besoin de définir des températures de travail et des éventuels plateaux ou rampes. Nous nous sommes basés sur le diagramme de phase du CoPt massif pour définir la température théorique de transition entre la phase A_1 et la phase ordonnée $L1_0$ (Figure 3-7). Dans notre cas, nous partons d'une phase A_1 et il faut donc chauffer au-delà de 825°C et refroidir pour observer une mise en ordre. Il a été montré *via* des résultats préliminaires et des études bibliographiques (Chapitre 1) que, pour des nanoparticules de CoPt, la température de transition A_1 vers $L1_0$ était inférieure à 825°C . Selon certains résultats théoriques, la phase désordonnée A_1 est un état métastable et il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à 825°C ¹⁰¹. En nous basant sur les études réalisées par Demortière^{8,69}, nous avons choisi de travailler à 700°C et avons fixé un plateau d'une heure à cette température.

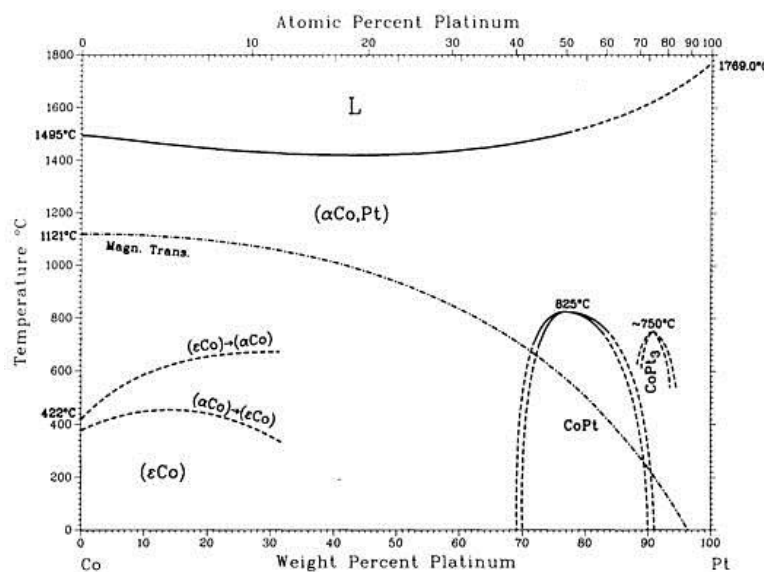


Figure 3-7 : Diagramme de phase de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ à l'état massif¹⁰⁰.

Ce qui reste moins évident est la vitesse de descente et la rampe de température utilisée. Cette cinétique de refroidissement, fondamentale pour la mise en ordre, est très rarement détaillée dans la littérature et reste donc très empirique. Pour assurer la mise en ordre, il est préférable d'avoir une descente très lente en température. Cela permet d'atteindre le minimum global d'énergie du système et d'avoir ainsi un système thermodynamiquement stable lors de la descente en température²⁶⁰. De plus, comme nous sommes en dessous de la température de transition, il est nécessaire d'assurer celle-ci en restant le plus longtemps possible à haute température. Nous avons alors choisi de refroidir lentement jusqu'à température ambiante. La des-

cente se fait très lentement entre 700°C et 400°C ($0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et est accélérée ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à température ambiante. La Figure 3-8 résume les différentes étapes constituant le recuit.

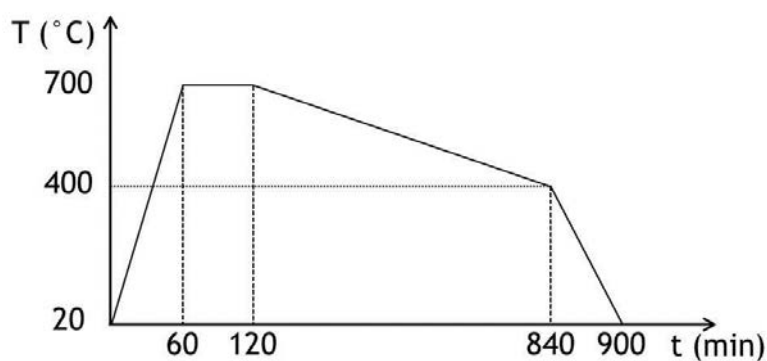


Figure 3-8 : Protocole de recuit utilisé.

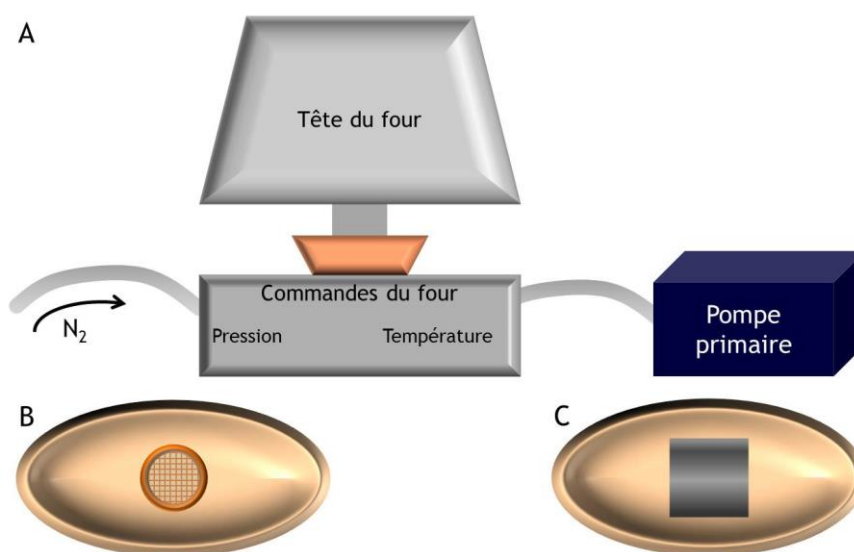


Figure 3-9 : (A) Montage expérimental pour le recuit à température, pression et atmosphère contrôlée dans un four ; creuset en alumine utilisé comme support pour recuire (B) une grille de MET ou (C) un substrat de graphite.

Le contrôle en température n'est pas suffisant pour ce type de recuit. Comme nous avons pu le voir précédemment, il est nécessaire d'éviter le contact avec l'oxygène. C'est pourquoi nous avons procédé au recuit sous atmosphère de diazote. Par ailleurs, comme montré en Figure 3-9, le système est relié à une pompe primaire permettant de purger le four. Ces deux précautions sont nécessaires pour limiter la présence d'oxygène. Enfin, nous avons utilisé deux substrats différents selon les observations voulues. Dans un premier temps, nous avons travaillé avec une grille de MET pour faire de la microscopie électronique à transmission. Dans un second temps, un substrat de graphite est utilisé. Ce dernier est privilégié dans l'optique d'une observation en MEB et faire des mesures magnétiques.

b) Étude sur grilles de MET

Dans un premier temps nous avons étudié le dépôt sur grilles de MET afin de caractériser les échantillons d'un point de vue structural. Différents types de grilles ont été testées : les grilles de cuivre, de nickel et de molybdène. L'expérience consiste à déposer des nanoparticules

sur une grille de MET, comme cela a été détaillée dans le chapitre 2. Celle-ci est ensuite placée dans un creuset en alumine. L'ensemble est placé dans le four (Figure 3-9) et le recuit débute alors. À cet instant-là, la pression diminue *via* la pompe primaire et un flux d'azote passe en continu pour limiter les risques d'oxydations. Cependant, cela n'est pas suffisant dans la mesure où les recuits n'ont pas été réussis dans tous les cas. En effet, très souvent, après recuit, nous avons observé une désagrégation partielle voire totale du substrat. Les grilles ont totalement brûlé à cause du dioxygène. Nous avons alors fait passer pendant 24 heures un flux d'azote dans l'enceinte du four puis démarrer le recuit. Dans ces conditions, seules les grilles de molybdène et de nickel étaient toujours exploitables. En effet, il y avait encore, mais en très faible quantité, un film de carbone amorphe sur la grille.

Nous avons observé en MET les grilles après recuit (Figure 3-10). Nous avons observé des nanoparticules dont le diamètre pouvait atteindre 40 nm et plus (Figure 3-10-C). Nous avons aussi constaté la présence de nanoparticules dont le diamètre moyen a été multiplié au moins par 3 (Figure 3-10-B) comparé aux nanoparticules avant recuit (Figure 3-10-A). Les nanoparticules ont donc grossi lors du traitement thermique. De plus, nous observons lors des microanalyses une hétérogénéité en composition. La teneur atomique en cobalt varie entre 25 % et 68 %.

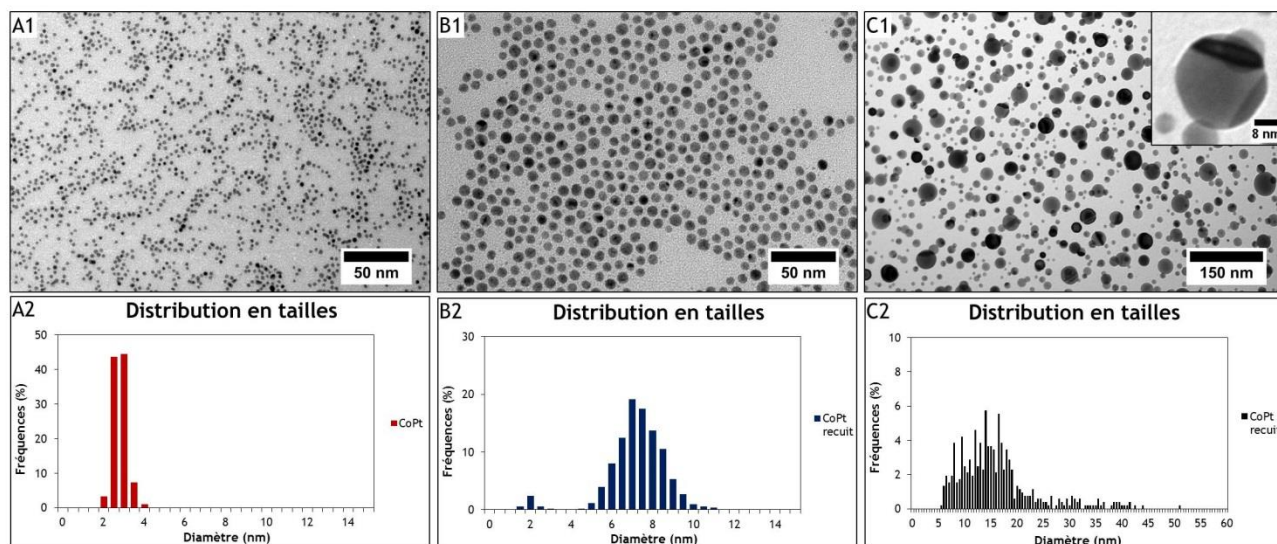


Figure 3-10 : Clichés MET (1) de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ (A) après synthèses et recuites dans une région contenant (B) des grosses nanoparticules et (C) des petites nanoparticules et (2) les histogrammes associées. En insert : zoom sur une nanoparticule présentant des facettes.

Dans des travaux similaires (avec du CoPt équiatomique de l'ordre de 2 nm non stabilisé), Alloyeau *et al.* ont observé une augmentation de la taille avec la température du recuit (Figure 3-11). Il a été déterminé *via* un MET-HR équipé d'un analyseur EDX²⁶¹ la composition en fonction de la taille. Il s'est avéré que les plus gros nano-objets avaient une teneur atomique en cobalt très élevée (Figure 3-12). Cela a été expliqué par la différence de vitesse d'évaporation des deux métaux (le cobalt s'évapore plus vite que le platine) et la plus grande mobilité du cobalt (prouvé expérimentalement^{261,262}). Cette variation de taille et de composition peut s'expliquer par le mûrissement d'Ostwald^{2,261}. C'est un phénomène où les atomes des petites nanoparticules s'évaporent puis diffusent vers les plus grosses nanoparticules²⁶. Cela est possible uniquement si le minimum d'énergie interfaciale totale du système est plus petit que celui de la nanoparticule seule. Ceci est très souvent observé dans les solutions colloïdales et/ou pendant les synthèses de nanoparticules^{2,263,264}. Or, il est nécessaire d'avoir des entités mobiles pour observer ce mûris-

sement sur un film. C'est donc le mûrissement d'Ostwald qui justifie ces deux observations. Néanmoins ces processus sont extrêmement complexes et difficilement modélisables comme le montre la coexistence de plusieurs populations sur la grille après recuit (Figure 3-10).

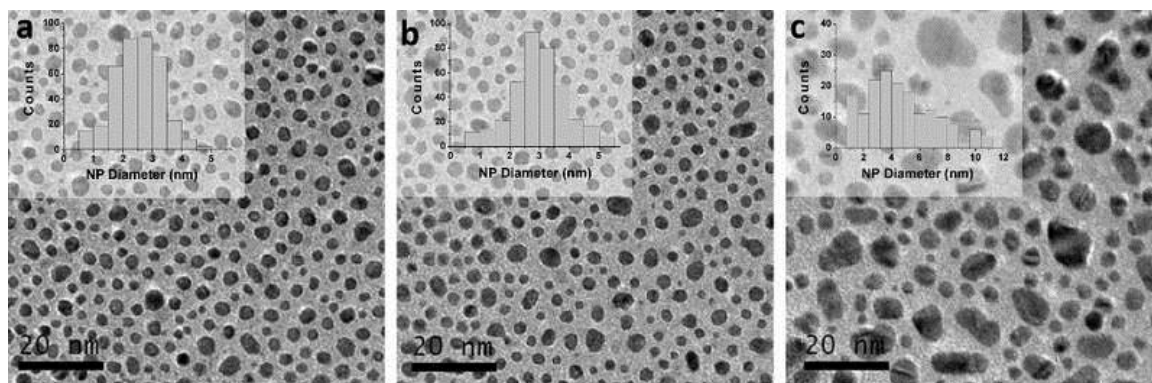


Figure 3-11 : Images MET de nanoparticules de CoPt (a) après synthèse, (b) après recuit à 650°C pendant 1 heure et (c) après recuit à 750°C pendant 1 heure. En insert sont présentés les histogrammes de taille pour chaque échantillon²⁶¹.

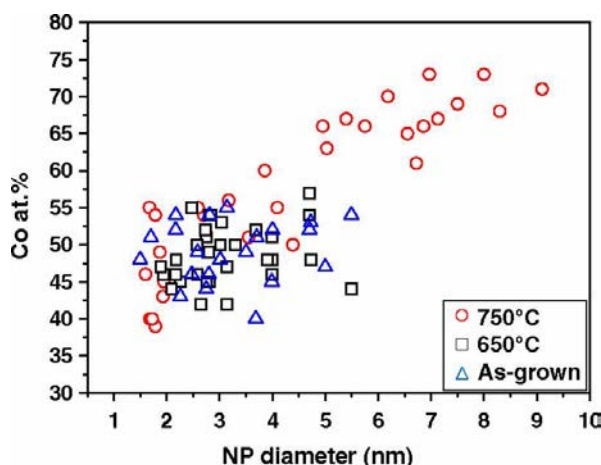


Figure 3-12 : Composition chimique de plusieurs nanoparticules en fonction de la taille. Les triangles correspondent aux nanoparticules après synthèse, les carrés aux nanoparticules après recuit à 650°C et les ronds aux nanoparticules après recuit à 750°C ²⁶¹.

Nos observations sont très similaires à celles obtenues par Alloyeau. Nous observons effectivement un grossissement des nanoparticules après recuit. En revanche, nous ne pouvons confirmer l'enrichissement en cobalt des nanoparticules car nous n'avons pas pu faire des analyses à l'échelle nanométrique. En effet, les microanalyses sont faites sur des volumes de l'ordre du μm^3 . Ceci étant, les analyses en EDX ont montré une hétérogénéité sur la grille de MET allant dans le même sens que les résultats d'Alloyeau *et al.*²⁶¹. La seule différence notable est la forme adoptée par les nanoparticules après recuit. Ici, nous obtenons des nanoparticules quasi-sphériques, voire facettées (Figure 3-10-C1), contrairement à Alloyeau *et al.* qui observe des nanoparticules sans forme distinctes. Deux possibilités sont envisageables.

La première concerne la méthode de fabrication qui diffère entre les deux synthèses. Nous avons fait une synthèse par voie chimique et il y a donc une stabilisation *via* l'acide oléique et l'oleylamine. Dans le cas de la synthèse faite par Alloyeau *et al.*, les nanoparticules sont formées par voie physique, il n'y a donc pas de stabilisant. Ceux-ci, adsorbés sur des plans préfé-

rentiels, peuvent bloquer la croissance selon ces mêmes plans lors du mûrissement d'Ostwald. Au vu de la température d'ébullition des deux agents stabilisants (acide oléique et oleylamine) qui est de l'ordre de 360°C ¹⁹⁴, ce phénomène se produirait alors lors de la montée. On retrouverait alors un comportement proche de celui observé pour les nanocubes de platine et l'empoisonnement des faces (100) par l'hydrogène. En revanche, ce serait un empoisonnement qui serait moins marqué car durant le recuit, la stabilisation est de moins en moins efficace. Les faces sont donc de moins en moins empoisonnées, facilitant le grossissement. La seconde possibilité concerne la descente en température. Dans notre cas, elle est très lente ce qui favorise un système thermodynamiquement stable. Nous avons vu que, d'un point de vue thermodynamique, la morphologie la plus stable était celle où l'énergie de surface était minimale, mais aussi où les surfaces sont les plus denses possibles^{2,50,52}. Les octaèdres tronqués répondent à ces critères et nous voyons sur le cliché MET des nanoparticules possédant des facettes typiques de cette famille. Nous ne pouvons cependant pas comparer la vitesse de refroidissement avec l'expérience menée par l'équipe d'Alloyeau car elle n'est pas précisée dans leur article.

D'autres groupes de chercheurs ont travaillé sur le recuit de nanoparticules de CoPt ²⁶⁵⁻²⁶⁷ et de Co ^{268,269} ainsi que sur le blocage du grossissement de celles-ci. Nous nous sommes basés sur ces travaux qui utilisent la synthèse par voie physique. Lors des synthèses, du carbone amorphe est évaporé et recouvrent les nano-objets. Expérimentalement, il est nécessaire et préférable d'avoir une densité surfacique en nanoparticules très faible. Cela permet d'augmenter la distance entre les nanoparticules et d'éviter la coalescence ainsi que le grossissement de celles-ci.

Nous avons alors évaporé un film de carbone, d'une épaisseur comprises entre 10 et 20 nm sur un film bidimensionnel de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$, déposé sur une grille de MET. En suivant le même protocole que précédemment (Figure 3-8), nous avons effectué un recuit puis caractérisé l'échantillon en MET (Figure 3-13-A). Les nanoparticules avaient alors des diamètres supérieurs au diamètre moyen initial, sans pour autant dépasser une taille de 10 nm, comme le confirme l'histogramme de taille en Figure 3-13-B. La membrane de carbone a permis de limiter le grossissement, bien que le diamètre moyen soit de 4,7 nm, ce qui représente le double de la taille initiale.

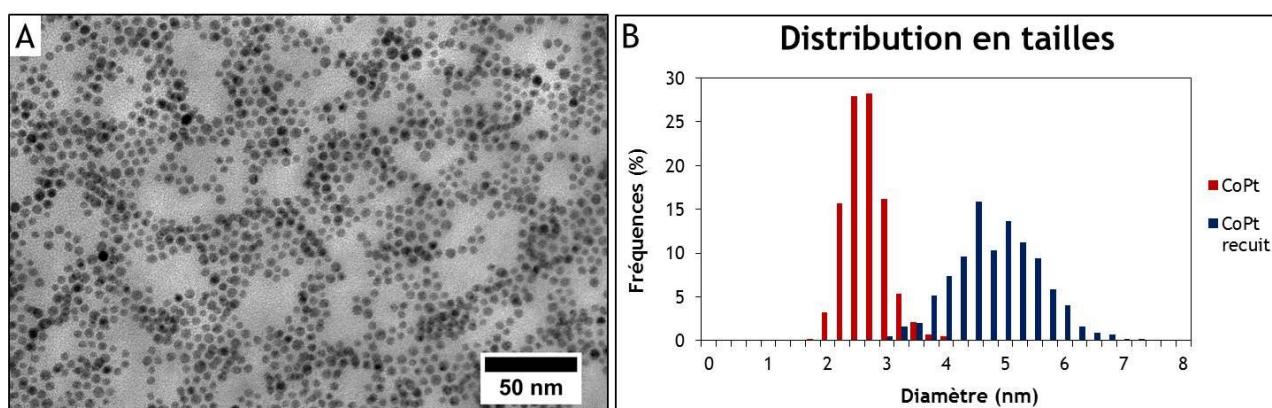


Figure 3-13 : (A) Images MET de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ recuit entre deux films de carbones amorphes et (B) distribution de tailles associée.

Cependant, nous avons obtenu après différentes analyses EDX des compositions larges et variées comme précédemment. Cela montre que le mûrissement d'Ostwald est limité mais que la diffusion des atomes de cobalt n'est pas estompée totalement par la membrane de carbone.

Dans la configuration utilisée ici, le film de carbone joue le rôle de couche posée sur un film bidimensionnel de nanoparticules à cause de la proximité des nano-objets, ne limitant pas la diffusion dans le plan. En diluant les nanoparticules sur la surface, le carbone évaporé aurait pu jouer le rôle de coquille et probablement limiter davantage le mûrissement d'Ostwald.

Ces deux expériences ont montré que la conservation de la composition était très délicate. Cela n'est pas suffisant pour des applications en magnétisme. En effet, il est nécessaire d'avoir des entités homogènes en taille, forme et composition, comme nous l'avons vu en début de chapitre. De plus, les diffractions électroniques montrent uniquement des anneaux de diffractions propres à la phase désordonnée chimiquement. C'est un résultat peu étonnant dans la mesure où c'est une mesure globale, qui se fait sur une région de l'échantillon contenant une grande population de nanoparticules (plus d'une centaine). Cette absence de phase $L1_0$ est probablement à relier à la très grande variabilité de compositions lors du recuit qui modifie les tailles des nanoparticules. Il a été montré que la mise en ordre chimique de nanoparticules de CoPt était influencée par la taille de celles-ci. Plus particulièrement, la mise en ordre chimique est d'autant plus facile que les nanoparticules sont petites¹⁰¹. Une seconde possibilité serait tout simplement qu'il n'y ait pas de mise en ordre chimique sur l'ensemble des nanoparticules.

L'un des principaux inconvénients de ce recuit est la conservation de la grille après le recuit. Comme nous l'avons précisé plus haut, à cause du dioxygène encore présent, le cuivre, le nickel ou le molybdène qui compose le substrat, peuvent réagir avec le dioxygène. La grille se désagrége lorsqu'on essaie de la prendre avec une pince MET. Ce phénomène se produit fréquemment (environ 8 fois sur 10). Lorsque la grille est encore entière, il n'y a qu'une très faible quantité de carbone amorphe exploitable, justifiant que nous n'ayons pas effectué d'étude par MET-HR. Nous avons alors changé le type de substrat et travaillé avec du graphite.

c) Étude sur graphite

Le fait de travailler avec du graphite nécessite de changer de techniques de caractérisation. Le MET n'est clairement pas adapté à une étude sur un substrat de HOPG. Il y aurait eu des adaptations à faire sur le porte-échantillon et il aurait fallu que l'épaisseur de l'échantillon soit suffisamment faible pour que le faisceau d'électrons puisse être transmis. Nous avons utilisé un MEB et un MEB avec un canon à effet champ. Ce dernier nous permet d'avoir une résolution de l'ordre de 1 nm. On le distinguera du MEB en le nommant MEB-HR (MEB Haute Résolution). Une goutte d'une solution de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ est déposée sur le substrat où la concentration est telle qu'une monocouche de nanoparticules est formée après dépôt. Une image en MEB-HR est montrée en Figure 3-14-A. Nous pouvons distinguer des groupes de nanoparticules qui sont espacées d'environ une dizaine de nanomètres. Cependant, contrairement aux images MET nous voyons des nanoparticules qui semblent être engluées dans un « gel ». Ce « gel » n'est en fait que les agents stabilisants (acide oléique et oleylamine) qui persiste après les nombreux lavages effectués. Étant très peu conducteur, ces molécules accumulent les charges électroniques rendant la visualisation plus délicate. Ceci est moins marqué en MET car les tensions d'accélération diffère d'un facteur proche de 7 (100 kV pour le MET et 15 kV pour le MEB-HR). Après avoir visualisé l'échantillon, nous avons fait le recuit sans et avec une membrane de carbone en suivant toujours le même protocole (Figure 3-8). Ensuite, nous avons observé les échantillons en MEB, afin de voir s'il y avait des coalescences visibles ou non et évaluer la composition des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ après recuit.

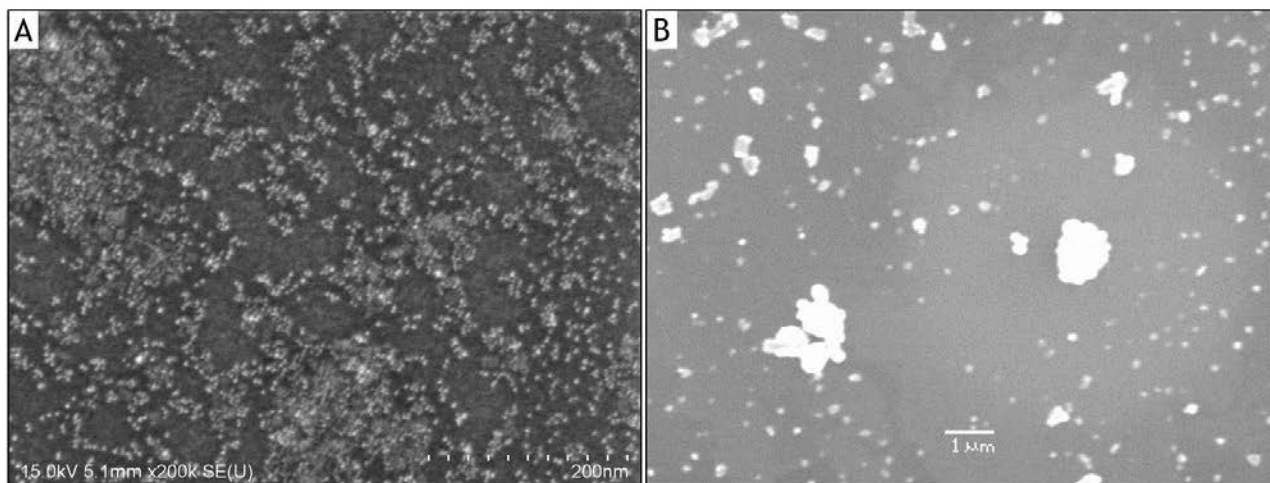


Figure 3-14 : (A) Cliché MEB-HR de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ avant recuit et (B) image MEB du même échantillon après recuit.

La Figure 3-14-B montre une image MEB d'un film de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ après recuit. Nous avons eu la surprise d'observer des objets micrométriques sans forme particulière. Des nanoparticules sphériques de tailles plus faibles (de l'ordre de 50 nm) auraient pu être majoritairement observées, comme précédemment, mais il n'en est rien. En revanche, il y a toujours une hétérogénéité en composition. Sur différentes régions, nous avons effectué des microanalyses et mesuré des teneurs en cobalt très variées. Plus particulièrement, nous avons pu déterminer que les plus gros objets étaient riches en cobalt, avec des teneurs pouvant atteindre une valeur de 68 %. Plus surprenant encore, même en présence d'une membrane de carbone par-dessus le film bidimensionnel, nous observons en MEB-HR des images très similaires à celle observée en Figure 3-14-B. Cela peut traduire la différence de mobilité des espèces selon la nature du substrat favorisant alors l'agrégation. Comparé au carbone amorphe, le graphite est bien moins rugueux, facilitant alors la mobilité des atomes de cobalt. Le substrat semble influencer la manière dont la coalescence et le grossissement se font. Plus particulièrement, la mobilité des atomes peut être différente selon le substrat^{270,271}. Il a été montré que l'énergie de diffusion du cobalt sur le graphite est d'environ 0,4 eV^{272,273} et qu'elle devrait être plus faible dans le cas du carbone amorphe²⁶¹. Cela pourrait alors expliquer pourquoi les agrégats sont de tailles différentes selon le substrat. En revanche, cela ne justifie pas la forme non définie des nanoparticules.

Comparé à l'expérience sur la grille de MET, le substrat est ici du graphite. La surface semble directement influencer les phénomènes mis en jeu, à savoir le mûrissement d'Ostwald et la diffusion des atomes de cobalt, ou en provoquer d'autres. La forme des nanoparticules laissent aussi penser qu'il y a eu une fusion des nanocristaux *via* une coalescence. Pour qu'il y ait une coalescence, il est nécessaire d'avoir une distance inter-particulaire petite, mais surtout que les ligands ne protègent plus les nanoparticules.

Deux hypothèses peuvent être émises. La première hypothèse concerne la coalescence de nanoparticules pendant ou après le mûrissement d'Ostwald. Elle devrait avoir lieu lorsque la température est assez élevée, i.e. lorsque les agents stabilisants ne sont plus en interaction avec les nanoalliages. La seconde possibilité est liée uniquement à un mûrissement d'Ostwald, mais qui serait bien plus important ici, à cause de la faible rugosité du graphite, engendrant une mobilité des atomes de cobalt et de platine plus importantes. Cela conduirait alors à des nanoparticules de formes moins contrôlées, comme il a été observé dans l'expérience d'Alloyeau *et*

*al.*²⁶¹, dont les diamètres sont bien plus grands. Ce phénomène nécessiterait alors une forte mobilité des entités mises en jeu car sur graphite, la mobilité du cobalt est plus grande que sur carbone amorphe. Encore une fois, il aurait été intéressant d'étudier l'effet de la densité surfacique sur les phénomènes de grossissement des nanoparticules. Par manque de temps nous ne l'avons pas fait.

Les recuits *ex situ* sont délicats à étudier car plusieurs phénomènes se produisent et les mécanismes de formation sont alors difficiles à comprendre et à interpréter. Nous avons alors fait un recuit *in situ* de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ pour comprendre comment le système évoluait.

2) Recuit *in situ* de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$

Cette étude expérimentale a été réalisée en collaboration avec Eli Sutter et Marco Cordeiro, au Center for Functional Nanomaterials, Brookhaven National Laboratory. L'expérience consiste à suivre en temps réel par MET-HR (JEOL 2100F) le recuit de nanoparticules déposées sur une grille de MET en nickel, recouverte de 3 à 5 feuillets de graphène. Celle-ci est placée sur un porte-échantillon chauffant. L'expérience a été faite entre la température ambiante et 700°C à une vitesse de 15°C par minute, à la montée comme à la descente. À différentes températures, des clichés MET-HR ont été pris dans différentes régions.

Nous avons en premier lieu réalisé une étude préliminaire afin d'observer la mise en ordre des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ à l'échelle de la nanoparticule. Le fait d'observer en MET-HR les nanoparticules nous permet d'avoir une information locale, *via* l'analyse des plans atomiques. Ceux-ci diffèrent entre la phase A_1 et la phase $L1_0$. La distance interréticulaire pour une nanoparticule désordonnée est de 2,1 Å et correspond au plan (111) de la structure cfc. En revanche, pour une nanoparticule ordonnée, il y a deux distances caractéristiques de la structure tétragonale et sont 3,68 Å (plan (001)) et 3,82 Å (plan (010))^{20,266,274}.

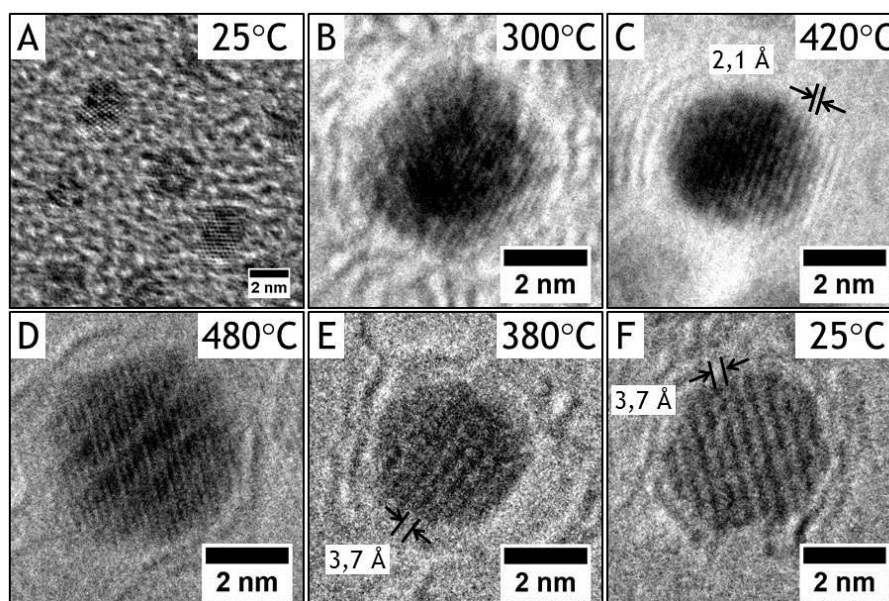


Figure 3-15 : Images MET-HR de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ pendant le recuit thermique lors de la montée à (A) 25°C, (B) 300°C et (C) 420°C puis lors de la descente à (D) 480°C, (E) 380°C et (F) 25°C.

La Figure 3-15 montre dans le cas du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{polyol}}$, l'évolution de la structure cristalline des nanocristaux lors du recuit *in situ*. Nous observons clairement la transition structurale lors du refroidissement. Celle-ci a été observée à partir de 380°C (Figure 3-15-E) lors de la descente en température et est présente jusqu'à la température ambiante (Figure 3-15-F). Cela est attendu car c'est un phénomène irréversible où il y a une transition d'un état métastable (la phase A_1) vers une phase thermodynamiquement stable. Le recuit sert principalement à donner de l'énergie au système pour induire une diffusion des atomes et rendre possible la mise en ordre¹⁰¹. Comme il a été précisé plus tôt, c'est par la différence de distance interréticulaire que la mise en ordre est visible. Cette différence est notable lorsque la température passe de 420°C (à la montée, Figure 3-15-C) à 380°C (descente en température, Figure 3-15-E).

Un second phénomène a été observé et est le grossissement des nanoparticules, mais qui est bien plus limité que dans les études *ex-situ*. Bien que le diamètre moyen reste assez constant lors du recuit, la polydispersité (Σ) fluctue beaucoup plus (Tableau 3-3). Il a été observé à certaines températures des nanoparticules ayant des diamètres pouvant atteindre 22 nm. Sur celles-ci, aucun plan atomique n'a cependant été observé. Aucune conclusion ne peut donc être tirée quant à la mise en ordre de ces nanoparticules. En effet, il y avait peu de nanoparticules vues durant l'étude. De plus, l'observation des plans atomiques n'est pas directe car il faut parfaitement régler la mise au point. Cela est primordial pour faire apparaître distinctement les plans et les faire correspondre avec les nanoparticules associées. Il faut de plus que la nanoparticule soit orientée selon une direction cristallographique où les plans atomiques peuvent être visibles (cf. Chapitre 1 et ⁴⁹).

	Montée en température			Descente en température		
	25°C	300°C	420°C	480°C	380°C	27°C
Diamètre moyen	2,5 nm	2,9 nm	3,0 nm	2,7 nm	2,8 nm	3,8 nm
Polydispersité (Σ)	13 %	19 %	26 %	40 %	18 %	36 %
Diamètre maximal	4,0 nm	4,8 nm	6,5 nm	22 nm	4,8 nm	10,5 nm

Tableau 3-3 : Diamètre moyen, polydispersité et valeur maximale du diamètre mesuré des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{polyol}}$ lors du recuit à la montée et à la descente.

Ces résultats confirment les observations faites précédemment sur les recuits *ex situ*. Les nanoparticules grossissent lors du recuit, cependant le mécanisme mis en jeu, qui est probablement un mûrissement d'Ostwald²⁶¹ n'a pas été observé directement. À noter que cette étude n'a pas été accompagnée d'analyse EDX. Cela aurait permis d'établir une correspondance entre la composition et la taille des nanocristaux.

Pour aller plus loin, nous avons modifié le protocole de recuit en procédant par plateaux. À chaque plateau, des clichés sont pris, afin d'identifier des nanoparticules ordonnées. La théorie prévoit que la température à laquelle la transition apparaît soit inférieure à celle obtenue pour le massif qui est de 825°C ^{100,101,124,274}. Nous voulions voir si la mise en ordre pouvait donc apparaître à plus basse température, comme cela est attendu, mais aussi lors de la montée en température. Ce type de transformation physique est assez délicat à observer car l'idéal est d'avoir à chaque instant la visualisation des plans atomiques. Or, en MET-HR, il y a beaucoup de dérives mécaniques²⁷⁵ qui peuvent être difficile à compenser. De plus, lors du recuit, il y a aussi de la

dérive thermique²⁷⁶. Ces deux dérives entraînent le mouvement de la grille vers une (ou plusieurs) directions, notamment selon l'axe perpendiculaire à celui de la grille. Il faudrait alors à chaque instant faire la mise au point, ce qui est expérimentalement très délicat à réaliser. Néanmoins, il a été possible de suivre l'évolution d'un ensemble de nanoparticules sur la grille de MET lors du recuit *in situ*. Pour cela, un recuit par plateau en 3 étapes a été effectué. Il y a un chauffage de la température ambiante jusqu'à 433 °C, puis jusqu'à 680 °C et une diminution jusqu'à 426 °C et à température ambiante. À ces trois températures (433 °C, 680 °C et 426 °C), la température est maintenue durant 15 minutes (Figure 3-16). C'est alors que plusieurs vidéos de plusieurs minutes sont enregistrées.

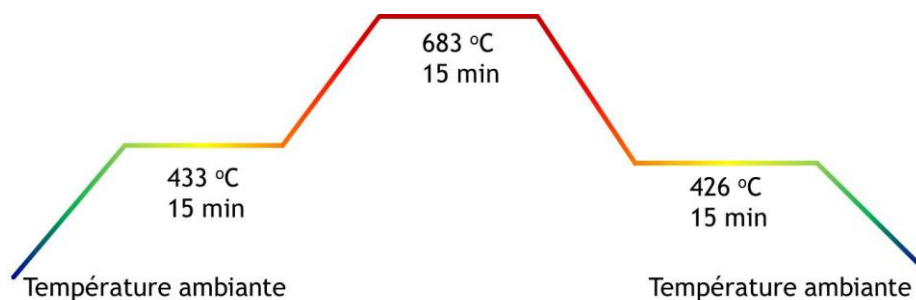


Figure 3-16 : Protocole de recuit *in situ* de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$.

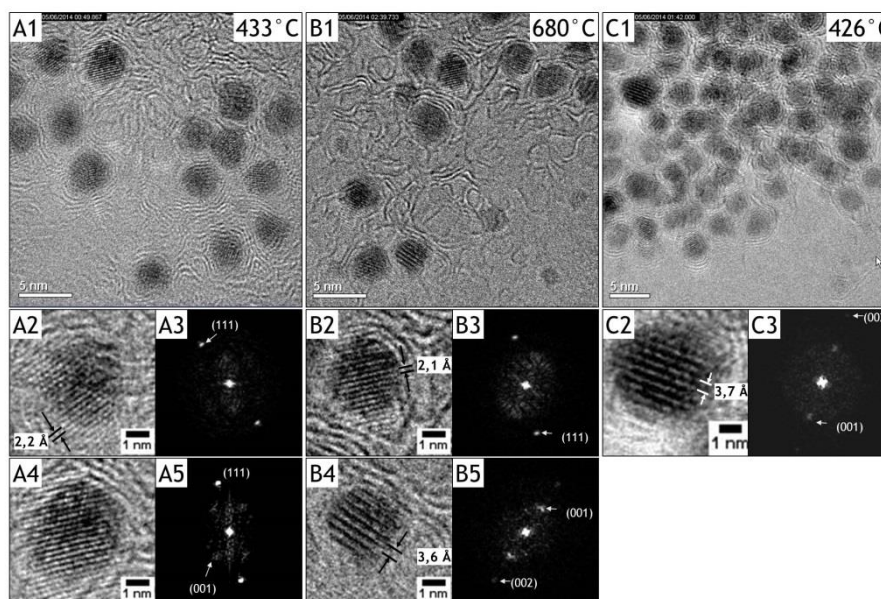


Figure 3-17 : Clichés MET-HR de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ pendant le recuit thermique à (A) 433 °C, (B) 680 °C lors de la montée et (C) 426 °C lors de la descente; (A2, A4, B2, B4 et C2) zoom sur des nanoparticules et (A3, A5, B3, B5 et C3) leurs FFT associées.

Les images MET-HR obtenues sont traitées par FFT pour déterminer la structure cristalline des différentes nanoparticules. Celle-ci est identifiée *via* la correspondance entre les réflexions mesurée et celles propres aux différentes structures attendues, i.e. une structure cfc et une structure tétragonale (Figure 3-17). À 433 °C (Figure 3-17-A1), nous observons les réflexions caractéristiques de la phase A_1 mais aussi de la phase $L1_0$, indiquant alors le début de la transition structurale. Cela montre que nous avons une mise en ordre qui débute lors de la montée aux alentours de 433 °C. De plus, nous avons observé des réflexions propres à la phase A_1 et $L1_0$ sur la même nanoparticule (Figure 3-17-A4). Cela semble indiquer que c'est un phénomène qui se produit progressivement au sein de la nanoparticule. Les vidéos prises ont montré que ce phéno-

mène se faisait de la surface vers l'intérieur des nanocristaux, ce qui est en accord avec la théorie²⁷⁴. Lorsque la température augmente jusqu'à 680°C (Figure 3-17-B), nous continuons à observer des nanoparticules ordonnées. La mise en ordre est donc bien observée pour une température en dessous de 825°C (température de la transition A_1 vers $L1_0$ pour le massif). En revanche, pour ces deux températures, elle n'est pas totale car nous retrouvons des nanoparticules qui sont toujours dans une phase désordonnée à 680°C , mais aussi à 426°C (Figure 3-17-C) et à température ambiante. Au vu du faible nombre de nanoparticules exploitables montrés sur les vidéos (très inférieur à 100 nanoparticules), aucune statistique n'a été faite quant à l'efficacité du recuit sur la mise en ordre. Il est à noter que l'observation d'une mise en ordre, dans cette gamme de température, a déjà été faite *via* différentes techniques comme la diffraction de neutrons²⁷⁷ et la diffraction des rayons X aux petits angles²⁶⁷.

Une autre expérience a consisté à étudier le mécanisme de grossissement des nanoparticules. En se basant sur l'expérience préliminaire, il a été déterminé qu'à 420°C , le diamètre maximale des nanoparticules passait de 4 nm à 6,5 nm, soit une augmentation de 2,5 nm de diamètre (Tableau 3-3). L'expérience a donc été centrée sur cette gamme de température. L'expérience consistait alors à faire une montée en température en 2 temps. La première montée se fait de la température ambiante jusqu'à 400°C (à 15°C par minute) puis une montée progressive (1°C par minute) est faite jusqu'à 520°C . Pendant cette seconde étape, plusieurs vidéos ont été prises sur différentes nanoparticules. L'idée est de déterminer si possible la manière dont les nanoparticules grossissent. L'inconvénient de cette méthode est le fait que ce grossissement n'est pas prévisible. De ce fait, il est difficile de choisir une zone à étudier.

Deux vidéos ont donc été prises sur deux nanoparticules différentes, nommées NP 1 (Figure 3-18) et NP 2 (Figure 3-19). Lors de la fin de la première montée, à 400°C , ces deux nano-objets avaient déjà un diamètre de l'ordre de 10 nm. Cela indique clairement que le grossissement commence avant 400°C . En revanche, les deux vidéos ont montré que NP 1 et NP 2 continuaient d'évoluer en taille. Dans un premier temps, les nanoparticules grossissent puis leurs diamètres diminuent (Figure 3-18, Figure 3-19 et Figure 3-20). Le fait qu'elles grossissent n'a rien d'étonnant car cela a été observé dans les expériences précédentes et dans la littérature²⁶¹. Cependant, le rétrécissement des nanoparticules est en général observé lors du mûrissement d'Ostwald pour des nanoparticules servant à faire grossir d'autres nanoparticules. Le fait que les diamètres de NP 1 et NP 2 décroissent est probablement relié à ce mûrissement et plus particulièrement au mûrissement d'Ostwald du platine. Mais ce n'est pas la seule possibilité. En effet, il a été observé qu'une irradiation lumineuse (*via* des pulses de lasers) peut causer la déformation et la diminution du diamètre moyen de nanoparticules de CoPt ²⁷⁸. Dans notre cas, ce serait le fait de conserver le faisceau électronique du MET-HR trop longtemps sur les nanoparticules. Par manque de temps, aucune expérience sur le recuit de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ n'a été faite en contrôlant l'intensité du faisceau. Aussi, nous noterons qu'aucune de ces deux nanoparticules n'étaient dans une phase ordonnée $L1_0$.

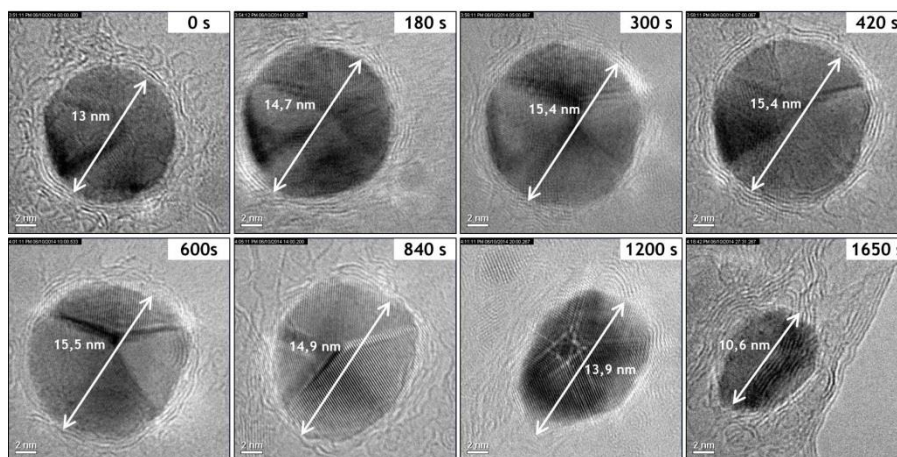


Figure 3-18 : Images MET-HR de NP 1 lors du recuit à différents instants.

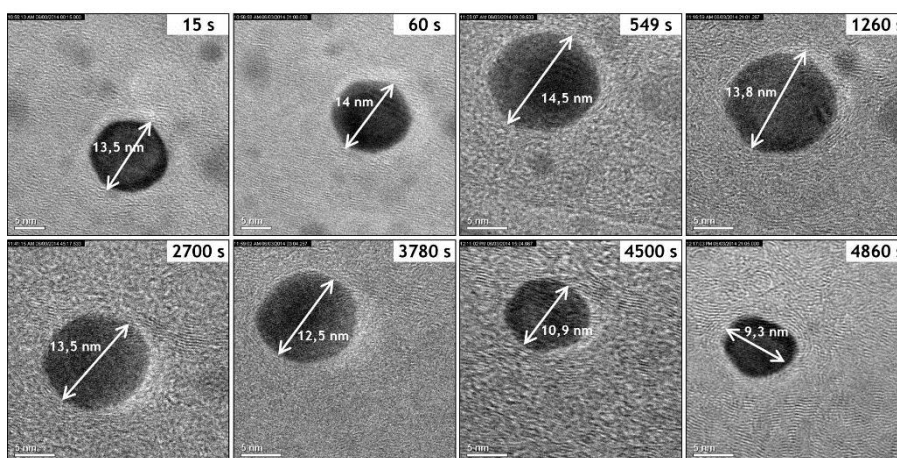


Figure 3-19 : Images MET-HR de NP 2 lors du recuit à différents instants.

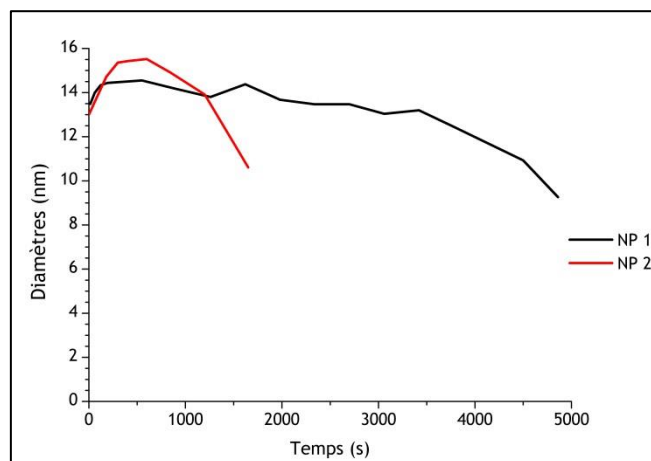


Figure 3-20 : Évolution du diamètre de NP 1 et NP 2 en fonction du temps lors du recuit.

Grâce à ces expériences, nous avons des certitudes sur certains aspects. Le premier point concerne la mise en ordre des nanoparticules. Celle-ci est observable lors de la montée, pour des températures de l'ordre de 400°C . Cependant, elle n'a été observée que pour des nanoparticules de l'ordre de 3 nm. Le second point est relatif au grossissement des nanoparticules (Tableau 3-3, Figure 3-18, Figure 3-19, Figure 3-20 et Figure 3-21). Ce phénomène semble être dû au mûrissement d'Ostwald avec une diffusion des atomes de cobalt, voire du platine. Durant les expériences, aucun déplacement d'atomes n'a pu être observé car le microscope n'est pas

assez résolutif. Aucune étude en composition n'a pu être réalisée *in situ* pour prouver qu'il y a une teneur en cobalt pour les grosses nanoparticules supérieure à celle des petits nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$.

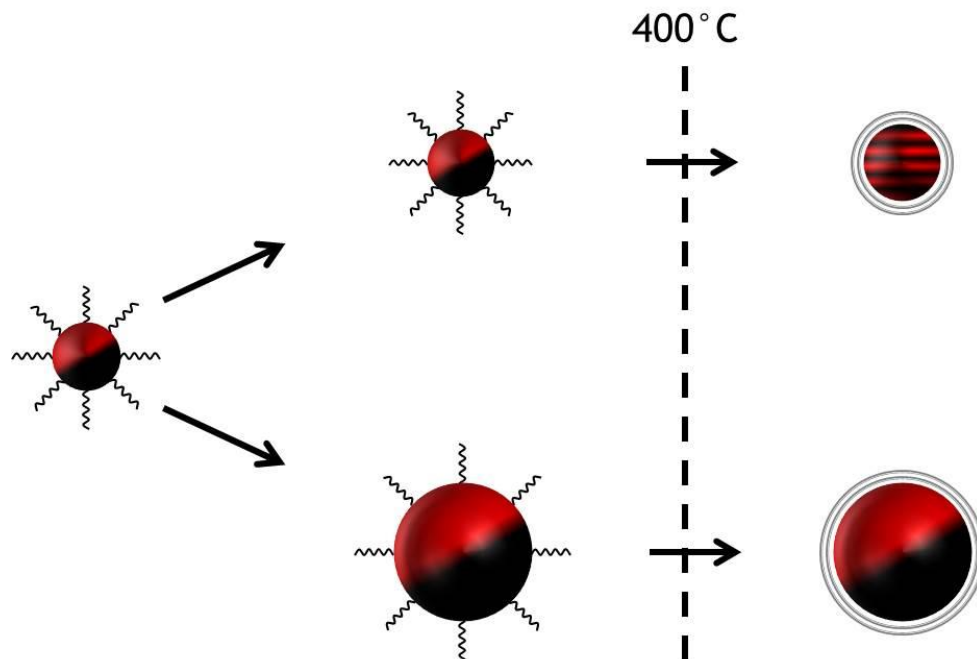


Figure 3-21 : Schéma bilan des phénomènes de mise en ordre avec conservation d'une taille similaire à celle des nanocristaux initiales (ligne du haut) et de grossissement dû au mûrissement d'Ostwald (ligne du bas). Le caractère désordonné est représentée par le mélange rouge et noir, les bandes rouges et noires (sphère en haut à droite) font références aux couches de cobalt (noires) et de platine (grises) et les anneaux gris aux agents stabilisant qui forme une coquille autour de la nanoparticule.

Conclusion

Bien que les tailles et les compositions soient similaires, nous avons observé des propriétés magnétiques du $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ très différentes selon la synthèse. Lorsqu'elles sont obtenues par TPLL, les nanocristaux de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ ont des valeurs de T_B , K_{eff} et H_C très faibles comparées à celles obtenues pour le $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$. Il y a d'une part, un effet de la nanocristallinité et d'autre part un effet de l'agent stabilisant sur les propriétés magnétiques. Il est possible dans le cas des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ qu'il y ait une oxydation en surface non détectable en MET-HR. Les études menées ici ont montré à quel point il était nécessaire de conserver les nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ à l'abri de l'oxygène. Si aucune précaution n'est prise, une couche d'oxydes anti-ferromagnétique se forme diminuant l'aimantation globale de l'échantillon. Les valeurs de T_B , K_{eff} et H_C sont alors modifiées. Enfin, nous avons des valeurs qui confirment bien que les nanoparticules sont désordonnées chimiquement et peuvent être ordonnées par le biais d'un recuit.

Basée sur les études menées par Demortière au laboratoire et celles de la littérature, nous avons établi un protocole *ex situ* pour recuire des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ déposées sur grilles de MET et graphite. Ces expériences ont montré qu'il y avait un mûrissement d'Ostwald provoquant une hétérogénéité en taille et en composition. C'est un phénomène qui, selon la rugosité du substrat, est plus ou moins important et limite l'observation de la phase ordonnée $L1_0$. Afin de mieux comprendre ce phénomène et surtout pour confirmer des résultats déjà obtenus sur la mise en ordre^{8,69,267,277}, nous avons effectué des recuits *in situ*. Ces études ont alors permis d'observer la mise en ordre 300°C en dessous de la température de transition A_1 - $L1_0$ attendu à l'état massif. De plus, nous avons démontré que le mûrissement d'Ostwald s'opère avant 400°C. Le seul moyen actuel pour limiter ce dernier est le dépôt d'un film de carbone. Aucune preuve n'a cependant pu être apportée quant à la conservation de la composition après recuit. Quel que soit le mode de recuit, nous observons une forte polydispersité en taille et composition. Nous avons alors tenté de limiter la diffusion du cobalt en diminuant la teneur initiale de celui-ci dans les nanoalliages.

Chapitre 4 : Propriétés magnétiques et mise en ordre de nanocristaux de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$

Comme nous l'avons vu, il est nécessaire de faire un recuit pour induire une mise en ordre des nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. Lors du recuit des nanocristaux de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$, l'énergie thermique fournie est utilisée pour induire deux phénomènes. Il y a d'une part la mise en ordre et d'autre part l'augmentation de la mobilité des atomes de cobalt entraînant le grossissement des nanoparticules. Afin de rendre la mise en ordre plus efficace, il faudrait alors limiter la diffusion des atomes de cobalt. Une idée serait de protéger les nanoparticules de CoPt avec une coquille de silice comme il a été fait avec d'autres nanoparticules magnétiques²⁷⁹⁻²⁸⁴, mais nous n'avons pas réussi. En revanche, sachant contrôler la composition des nanoparticules, nous avons synthétisé des nanoparticules riches en platine. Moins il y aura d'atomes de cobalt, plus faible sera la probabilité de voir de la diffusion et un mûrissement d'Ostwald. Nous avons alors synthétisé des nanoparticules de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$ via la synthèse par TPLL et le procédé polyol. Bien que la constante d'anisotropie magnéto-cristalline soit plus faible que celle de l'alliage équiatomique, cette composition reste tout de même fort intéressante pour des utilisations dans l'enregistrement magnétique. Nous avons alors réalisé une étude comparative des propriétés magnétiques et de la mise en ordre de nanoparticule synthétisée de deux manières différentes.

I) Étude des propriétés magnétiques de nanoparticules de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$

1) Préparation des échantillons

À l'état massif, le $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$ (ou CoPt_2) possède une constante d'anisotropie magnéto-cristalline inférieure à celle du CoPt^{237} (environ $2 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ contre $5 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$). Nous avons synthétisé des nanoparticules de CoPt_2 en utilisant les deux protocoles décrits précédemment (cf. Chapitre 2). La synthèse polyol a été utilisée et rien n'a été modifié par rapport au protocole décrit dans le Chapitre 2. Pour être dans les mêmes conditions d'environnement, nous avons effectué la synthèse par TPLL en boîte à gants. En effet, l'ajout de l'agent stabilisant (octylamine) et la réduction ont été réalisés en boîte à gants, sous atmosphère inerte de diazote et non pas à l'air. Via des microanalyses EDX, nous avons déterminé qu'il y avait 34 % de cobalt et 66 % de platine, estimée à $\pm 2 \%$ (noté par la suite $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$). Pour la synthèse polyol, il a été déterminé une teneur en cobalt de 32 % et donc une teneur en platine de 68 %, estimée à $\pm 0,8 \%$ (noté par la suite $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$).

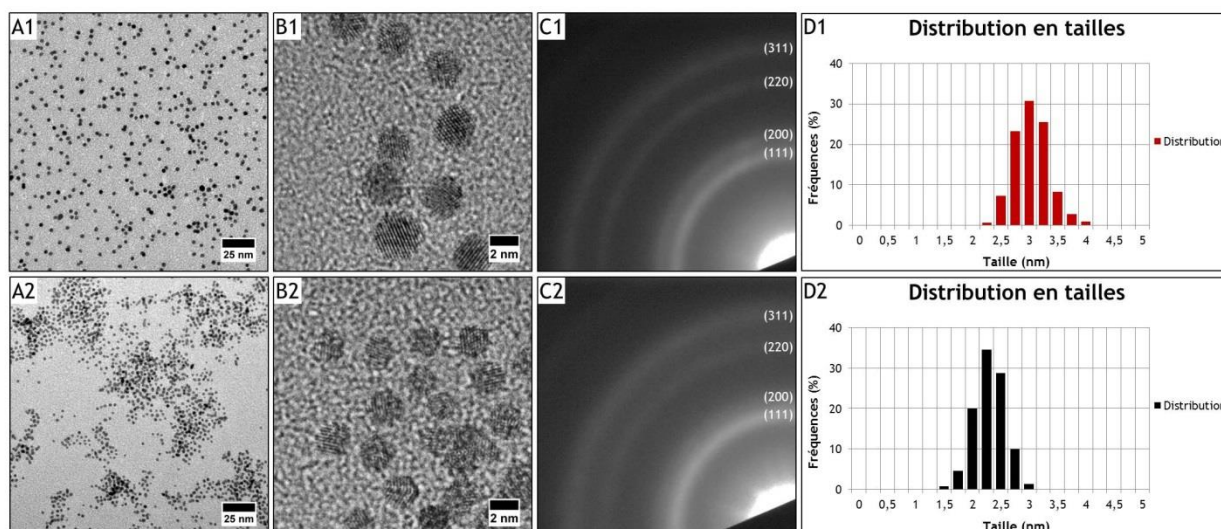


Figure 4-1 : Images (A) MET, (B) MET-HR, (C) cliché de diffraction électronique et (D) histogramme de taille de nanoparticules de (1) $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ et (2) $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}^{237}$.

La Figure 4-1 montre la caractérisation structurale par MET (Figure 4-1-A) et MET-HR (Figure 4-1-B) de ces nanoparticules. Pour la synthèse haute température, nous observons des nanoparticules bien dispersées sans organisation particulière, ce qui reflète les faibles interactions de van der Waals entre nanocristaux (cf. Chapitre 1). En revanche, les nanoparticules sont plus agrégées lorsqu'elles sont synthétisées par chimie douce. Elle reflète la différence d'agent stabilisant entre les deux nanoparticules. *Via* l'acide oléique, l'ancrage à la surface est bien meilleur dans le cas de la synthèse polyol puisque c'est une chimisorption, alors que dans le cas de la synthèse par TPLL, il y a une physisorption avec l'octylamine. Ce constat a souvent été fait lors des synthèses effectuées pendant le travail de thèse. Les diffractions électroniques (Figure 4-1-C) montrent des réflexions identiques pour les nanocristaux obtenus par les deux voies de synthèses. Celles-ci sont caractéristiques d'une phase désordonnée chimiquement (A_1). On dénote la présence de l'anneau correspondant au plan (111). Enfin, ici les diamètres moyens sont de 2,9 nm ($\pm 0,4$ nm) et de 2,2 nm ($\pm 0,3$ nm) pour la synthèse polyol et par TPLL respectivement (Figure 4-1-D). Comme pour les nanoparticules équiatomiques, nous avons caractérisé les propriétés magnétiques par VSM.

2) Caractérisations magnétiques

Pour caractériser les propriétés magnétiques de ces nano-objets par VSM, nous avons préparé deux films d'épaisseurs micrométriques par dépôt de goutte. Le premier film correspond aux nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ et le second correspond aux nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$. Chaque échantillon est donc étudié par VSM où une mesure ZFC-FC et de cycle d'hystérésis sont réalisés. Comme pour les études qui ont porté sur les nanoparticules $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$, les mesures ZFC-FC sont effectuées sous un champ de 100 Oe et les cycles d'hystérèse à une température de 3 K. Les courbes sont présentées en Figure 4-2. Afin de faciliter la lecture, chaque courbe ZFC est normalisée par rapport à l'aimantation maximale. Il en est de même pour les cycles d'hystérésis qui sont normalisée par rapport à l'aimantation maximale mesurée.

La Figure 4-2-A illustre les mesures ZFC pour les deux échantillons préparés. Nous avons mesuré une valeur de T_B de 15 K (Tableau 4-1) pour les nanoparticules synthétisées par le procédé polyol. Nous avons une valeur proche mais inférieure à celles obtenues pour les nanoparticules équiatomiques. Ceci va dans le même sens que la diminution de la constante d'anisotropie du CoPt_2 par rapport au CoPt à l'état massif. Concernant les nano-objets obtenus par chimie douce, la valeur de T_B est aussi de 15 K (Tableau 4-1). Cette valeur est 5 fois supérieure à celle obtenue pour le $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ ce qui, en revanche, est très inattendu. Cela reflète probablement l'influence de l'état de surface, i.e. l'oxydation en surface. Le fait que l'ajout de l'agent stabilisant et la réduction soient réalisées en boîte à gants semble jouer un rôle dans la réponse magnétique des objets étudiés. Ainsi, le fait de synthétiser et conserver à l'air les nanoparticules semble favoriser une oxydation en surface, qui est toujours délicate à détecter mais peut modifier la réponse magnétique.

Des courbes ZFC (Figure 4-2-A) nous pouvons estimer la constante d'anisotropie magnétique effective de ces deux échantillons (Tableau 4-1), toujours en négligeant les interactions dipolaires magnétiques⁶⁹. Elle est de $1,07 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ et de $4,7 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ pour $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$. Cette variation reflète l'importance des effets de surface sur les nanoparticules de 2,2 nm comparée à celle de 2,9 nm. Cette variation de la taille explique aussi la différence observée dans le cycle d'hystérésis où les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ ne

saturation pas (Figure 4-2-B). Le point le plus notable cependant est la variation de la largeur du pic de la ZFC qui là n'est pas à relier uniquement à ces effets de surface. La courbe rend compte de la distribution de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline. Dans un cas idéal de nanoparticules monodisperses, i.e. une taille unique, donc une seule énergie d'anisotropie magnétique K , l'aimantation évoluerait brutalement d'une valeur nulle vers un maximum, pour ensuite décroître rapidement (Figure 4-3-a)^{2,285,286}. Dans le cas contraire, l'aimantation augmenterait de manière moins drastique. L'un des paramètres qui influent sur cette énergie, et donc sur la courbe, est la polydispersité des nanoparticules. Plus il y a des nanoparticules de tailles différentes, plus la distribution de cette énergie sera grande car dépendante des dimensions des nanoparticules. Ainsi, plus la dispersion en taille augmente, plus la courbe ZFC sera élargie (Figure 4-3). Dans notre situation, les diamètres et polydispersités en taille pour les deux synthèses sont relativement proches. Cela n'est donc pas suffisant pour expliquer le fort écart observé.

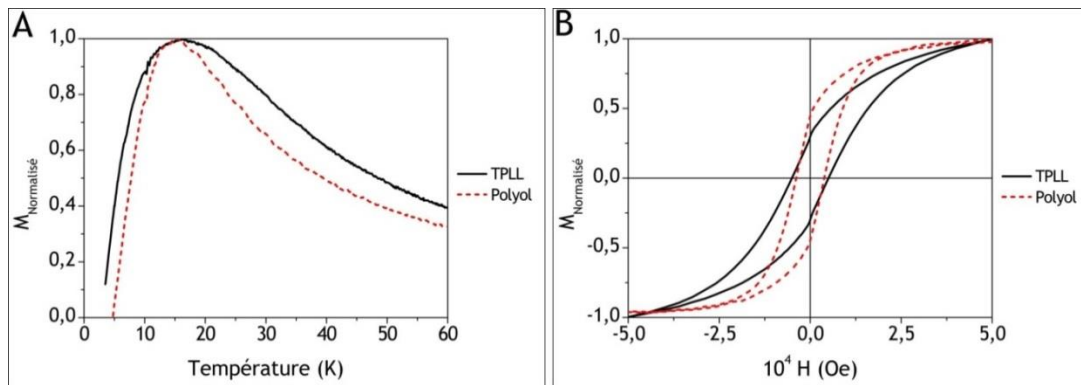


Figure 4-2 : (A) Courbes ZFC normalisées et (B) cycles d'hystérésis de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ et $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ ²³⁷.

	Diamètres moyens	Polydispersité (Σ)	T_B	K_{eff}	H_C	M_R/M_S
$(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$	2,2 nm	0,13	15 K	$1,07 \text{ MJ.m}^{-3}$	5 kOe	0,25
$(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$	2,9 nm	0,11	15 K	$0,47 \text{ MJ.m}^{-3}$	4 kOe	0,42

Tableau 4-1 : Diamètres moyens, polydispersités associées, température de blocage, constante d'anisotropie magnétique, champ coercitifs et aimantation rémanente normalisée pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ et $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ ²³⁷.

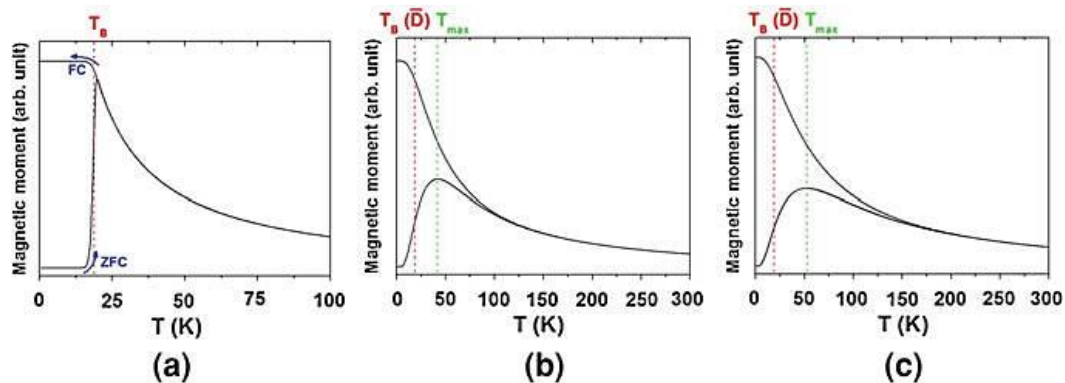


Figure 4-3 : (a) Courbes ZFC/FC théoriques de nanoparticules de diamètre 4 nm pour une valeur de K_{eff} de 200 kJ.m^{-3} , où T_B vaut 19 K et est reporté sur les figures (b) et (c) en tant que $T_B(D)$; courbes ZFC/FC théoriques pour un même diamètre mais une distribution de (b) 0,2 et (c) 0,25².

En revanche, l'anisotropie magnétique est dépendante de la nanocristallinité comme nous avons pu le voir au chapitre précédent et sur des alliages de $\text{Fe}_{12}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{88}$ ²⁴¹ et Fe-Cu-Nb-Si-B ^{239,242,243}. L'arrangement atomique diffère entre un monocristal, un polyèdres multi maclés et une nanoparticule amorphe. Donc l'énergie d'anisotropie magnétique n'est pas le même selon la morphologie. Nous avons alors étudié par MET-HR le polymorphisme des nanoparticules, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 4-2. Dans ce tableau sont répertoriés le pourcentage de nanoparticules monocristallines, multi maclés et non déterminés, i.e. celles dont on ne voyait pas de plans atomique ou forme distinctes. Dans cette dernière catégorie nous retrouvons des nanoparticules qui sont peu ou pas cristallisées durant la synthèse.

	Monocristaux (%)	Multi maclés (%)	Non déterminés (%)	Nombre d'échantillons
$(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$	21	23	56	525 nanoparticules
$(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$	33	31	36	236 nanoparticules

Tableau 4-2 : Distribution de la nanocristallinité pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ et $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ ²³⁷.

Dans le cas de la synthèse haute température, nous voyons que les pourcentages entre les trois catégories sont très proches. Toutefois, ce n'est pas la même tendance pour la synthèse basse température. En effet, nous pouvons voir que 56 % des nanoparticules restent indéterminés, contre 36 % pour la synthèse polyol. Cela va au-delà de la simple distribution statistique des particules mal orientées par rapport au faisceau électronique qui devrait être du même ordre de grandeur que dans la synthèse polyol. Nous supposons alors qu'il y a en fait la présence d'un grand nombre de nanoparticules quasi-amorphes. Cela peut alors justifier la différence observée dans les courbes ZFC (Figure 4-2-A). Nous avons mesuré aussi des valeurs de champs coercitifs différents (Figure 4-2-B et Tableau 4-1). Cela est en parfait accord avec la différence d'anisotropie induite par la différence de distribution de la nanocristallinité. En effet, il a été montré que le champ coercitif augmentait avec la constante d'anisotropie K_{eff} ²⁸⁷. Concernant l'aimantation rémanente, il n'y a pas d'aimantation à saturation pour les deux synthèses. Comme nous l'avons supposé dans le chapitre précédent, il faut prendre en compte le fait de la non saturation de l'aimantation des nanoparticules où les effets de surface sont plus importants, nous empêchant alors de déterminer précisément la valeur de M_s et donc la rémanence réduite M_R/M_s .

Cependant, il est possible de remonter à cette valeur en traçant $M = f(H^{-1})$ pour la courbe de première aimantation^{288,289}. Lorsque le champ appliqué est très grand il y en théorie une saturation. En traçant $M = f(H^{-1})$ pour des petites valeurs de H^{-1} , le moment magnétique évolue comme une droite $y = aH^{-1} + b$, avec a le coefficient directeur et b l'aimantation à saturation. Dans ces conditions, nous avons déterminé par extrapolation des valeurs de b , donc de M_s , afin remonter au rapport M_R/M_s . Nous pouvons voir que ce rapport pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ est plus grand que celui obtenue pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$. Ceci est aussi en accord avec le fort pourcentage de nanoparticules peu ou pas cristallins. Comme il a été montré pour l'alliage Fe-Cu-Nb-Si-B ²⁴³, le fait d'avoir des particules amorphes induit des valeurs d'aimantation très faibles comparées à celles obtenues pour des particules cristallisées.

Bien qu'il y ait des températures de blocage identiques, nous avons relevé une distribution d'énergie d'anisotropie magnétique différente qui s'explique par une différence de la polydispersité nanocristalline. Nous avons deux échantillons qui ont des propriétés magnétiques assez proches mais qui diffèrent principalement par la distribution de la nanocristallinité. Rarement vu dans la littérature, nous avons fait une étude comparative de la mise en ordre de ces deux nanoparticules. Pour étudier la mise en ordre de façon plus quantitative, nous avons effectué un recuit *in situ* en collaboration avec Eli Sutter et Marco Cordeiro (Brookhaven).

II) Mise en ordre des nanocristaux de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$

1) Nanoparticules synthétisées par la méthode TPLL

Nous avons pu réaliser une étude quantitative sur l'évolution structurale et sur la taille des nano-objets étudiés pour des composés de plus faible teneur en cobalt. Cette étude a pour but de vérifier qu'il y a bien conservation de la taille des nanoparticules lors du recuit, et donc un blocage du mûrissement d'Ostwald, mais aussi l'observation de la mise en ordre. Expérimentalement, la manière de préparer les échantillons est identique à celle utilisée pour le recuit du $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$. Quelques gouttes d'une solution de nanoparticules sont déposées sur une grille de nickel recouverte de plusieurs feuillets de graphène. Puis la grille est placée dans un porte-échantillon chauffant. Le recuit des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ consiste en une succession de montée en température et des plateaux de 30 minutes à 300 °C, 400 °C, 550 °C et 680 °C. La suite du protocole consiste à faire descendre la température avec des plateaux à 550 °C, 420 °C et 300 °C (Figure 4-4). Les clichés de MET-HR sont alors pris environ 15 minutes après avoir atteint un plateau. Ce temps d'attente est nécessaire pour ne plus être gêné par les dérives thermiques et mécaniques. *Via* les FFT, nous avons déduit la distance interréticulaire et ainsi la structure cristalline sur chaque nanoparticule. Des histogrammes de tailles ont été réalisés pour les deux échantillons (quand il n'y avait pas de coalescence), pour chacune des régions observées et températures. Le faisceau électronique du MET-HR est maintenu à une faible intensité (2 A.cm⁻²) de telles sortes à éviter des déformations structurales causé par celui-ci²⁹⁰. On rappelle aussi que les nanoparticules ont des diamètres moyens de 2,2 nm et 2,9 nm pour la synthèse par TPLL et le procédé polyol respectivement.

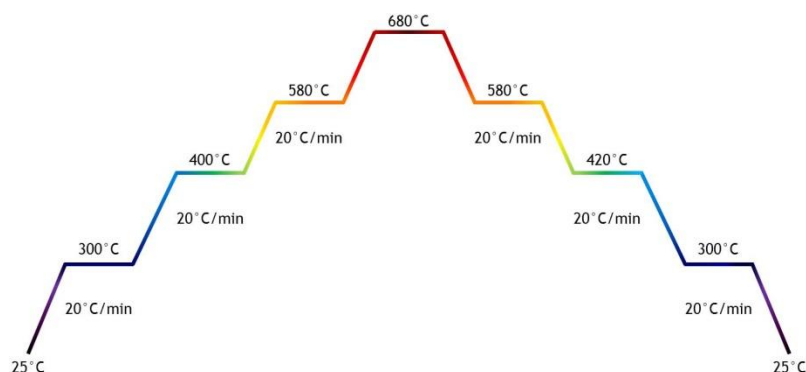


Figure 4-4 : Protocole de recuit utilisé pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$.

Lors du recuit des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$, nous avons observé un accroissement de la taille des nanoparticules. En revanche, ici c'est un phénomène de coalescence qui est mis en avant et apparaît dès 300 °C (Figure 4-5). Ce phénomène avait déjà été observé lors du recuit *ex*

situ de nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$ au laboratoire^{8,69}. Ce processus peut s'expliquer par la facile désorption des agents stabilisants lors de la montée en température. Lorsqu'elles ne sont plus protégées, les nanoparticules se rapprochent et fusionnent pour minimiser leurs énergies de surface²⁹¹. Puis, grâce à l'énergie thermique, les nanoparticules passent d'une forme vermiculaire à 300 °C vers une forme proche d'une sphère. Malgré ce phénomène de coalescence, nous avons réussi à étudier la mise en ordre.

Nous avons donc étudié le phénomène de mise en ordre lors du recuit à différentes températures. À 300 °C, aucune nanoparticule ordonnée chimiquement n'a été observée (Figure 4-5-A). Les nanoparticules bien orientées sous le faisceau présentent les réflexions caractéristiques de la phase A_1 . En revanche, certaines nanoparticules ont présenté des réflexions propres à la phase ordonnée chimiquement à 400 °C (Figure 4-5-B). Ceci a aussi été observé sur des domaines de nanoparticules qui ont coalescées (Figure 4-5-C). Ce phénomène se poursuit encore à 680 °C (Figure 4-5-D) et de la descente en température. Les images MET-HR à la descente ne sont pas montrées mais sont semblables à celles obtenues à 680 °C. Cela montre qu'il y a des nanoparticules contenant toujours un pourcentage d'atomes de cobalt non négligeable.

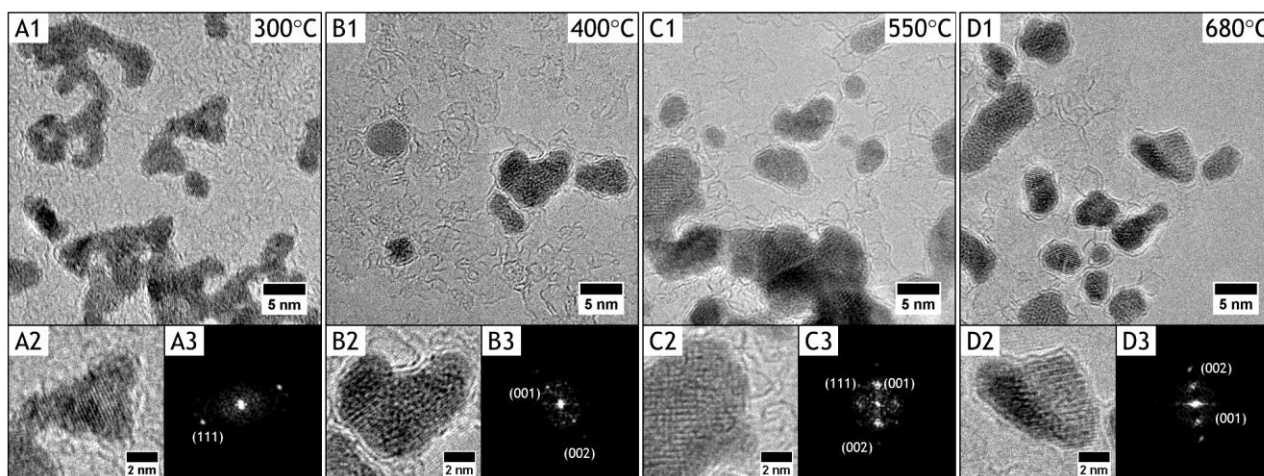


Figure 4-5 : Images MET-HR (1) de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ à différentes températures lors du recuit : (A) 300 °C ; (B) 400 °C ; (C) : 550 °C et (D) 680 °C. Pour chaque température, une image MET-HR d'une nanoparticule (2) et la FFT associée (3) sont présentées²³⁷.

Pour chaque température, nous avons fait une étude statistique sur l'efficacité du recuit sur la mise en ordre de ces nanoparticules (Tableau 4-3). Différents éléments ont été dénombrés : le nombre de nanoparticules totale, le nombre de nanocristaux exploitables (i.e. où les plans atomiques sont visibles) pouvant nous renseigner sur la phase des nano-objets (ordonnée ou désordonnée), dont les pourcentages sont aussi donnés. Il est important de noter que nous n'avons pas tenu compte de l'orientation des nano-objets dans les études statistiques réalisées pour les deux échantillons. Plus précisément, une nanoparticule ordonnée chimiquement peut être orientée de telle sorte que les réflexions mesurées, (111) notamment, soient celles de la phase désordonnée chimiquement A_1 . Comme nous avons accès à une seule orientation (nous n'avons pas fait pivoter le porte-échantillon pour observer d'autres orientations lors du traitement thermique), nous avons supposé alors que ces réflexions étaient caractéristiques de la phase A_1 . Dans ce cas-là, nous sous-estimons le nombre de nano-objets ordonnés chimiquement mais la tendance reste similaire.

Nous avons constaté que peu de nanoparticules étaient bien orientées sous le faisceau et donc exploitables. Malgré cela, nous avons été capables d'établir une statistique en nous basant sur les valeurs de d_{hkl} . Dans le Tableau 4-3 est répertorié les valeurs des distances interréticulaires, d_{hkl} , correspondant aux valeurs mesurées sur les FFT présentées en Figure 4-5-3. La valeur à 300 °C correspond bien à une distance interréticulaire caractéristique de la phase A_1 . À partir de 420 °C, nous avons commencé à mesurer des distances propres à une phase ordonnée. Comme il a été observé précédemment pour le $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ et $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{TPLL}}$, la mise en ordre est observé plus de 300 °C en dessous de la température déterminée *via* le diagramme de phase. Cette mise en ordre se poursuit et est observé lors de la montée et de la descente. Cependant, nous avons eu la surprise de ne pas retrouver la même quantité de nanoparticules ordonnées à 25 °C. Il peut y avoir un biais statistique car nous n'avons pas regardé les mêmes zones pour éviter la détérioration des nanoparticules sous l'irradiation du faisceau d'électron. De plus, nous n'avons pas noté d'évolution particulière de la distance interréticulaire sur les nanoparticules ordonnées, indiquant une mise en ordre de plus en plus importante lors de la montée en température. Cela peut s'expliquer par les incertitudes expérimentales lors de la mesure des distances interréticulaires inverses sur les FFT. Nous avons ici une imprécision de $\pm 0,1 \text{ \AA}$ dans la gamme de valeurs de d_{hkl} (environ 3,8 Å). Cependant, une autre cause de cette variation peut être une possible diffusion du cobalt. Plus précisément, selon le diagramme de phase (Figure 3-7) entre 36 % et 43 %, il y a une zone de biphasage entre la phase $L1_0$ et la phase $L1_2$. La diffusion du cobalt peut alors conduire à l'enrichissement de nanoparticules, coalescées ou non. La teneur en cobalt augmenterait favorisant la formation de nanoparticules qui peuvent s'ordonnées dans la phase $L1_0$. Cette phase possède une réflexion caractéristique dont la distance interréticulaire d_{001} correspond à une valeur de 3,68 Å²⁹². De plus, la composition initiale est estimée à $\pm 2\%$, où la teneur en cobalt variait entre 32 % et 36 %. Une microanalyse de la composition sur une nanoparticule aurait pu éclaircir ce point.

Température	300 °C	400 °C	550 °C	680 °C	550 °C	420 °C	300 °C	25 °C
Nanoparticules étudiées	517	557	259	107	76	34	40	17
Nanoparticules exploitables	51	101	99	30	52	26	30	15
d_{hkl} (Å)	2,28	3,60	3,84	3,63				
Nanoparticules désordonnées (%)	100	97	79	87	60	81	73	80
Nanoparticules ordonnées (%)	0	3	21	13	40	19	27	20

Tableau 4-3 : Statistique sur l'évolution structurale lors du recuit de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$. Le nombre de nanoparticules étudiées et celles exploitables, ainsi que le pourcentage de nanocristaux dans la phase désordonnée ou non sont présentés. Les valeurs de d_{hkl} correspondent à celle obtenues sur les FFT en Figure 4-5²³⁷.

Pour la synthèse par TPLL, nous avons clairement une évolution non contrôlée de la taille, de la forme et de la mise en ordre des nanoparticules. Il y a un effet de l'agent stabilisant (octylamine) qui ne protège plus les nanoparticules lors de la montée en température. L'octylamine,

n'étant que faiblement lié à la nanoparticule, ne joue plus le rôle de stabilisant facilitant alors la coalescence. Un recuit similaire a été réalisé sur les nanocristaux de même composition mais synthétisés par la méthode polyol.

2) Nanoparticules synthétisées par le procédé polyol

La manière de procéder est rigoureusement la même. La seule différence est que le plateau à 400°C a été fait 20°C plus haut. Comme précédemment, à chaque plateau de température, une succession d'images ont été prises sur différentes régions de la grille.

En Figure 4-6 sont présentées des images MET-HR à 300°C (Figure 4-6-A), 420°C (Figure 4-6-B), 550°C (Figure 4-6-C) et 680°C (Figure 4-6-D). Quel que soit la température et que ce soit à la montée ou à la descente, aucune coalescence de nanoparticules n'a été observée, contrairement au cas précédent. Il est arrivé de voir deux nanoparticules fusionnées entre elles, donnant lieu à une nanoparticule allongée, mais c'est un phénomène relativement rare. À chaque température, nous avons mesuré le diamètre des nanoparticules afin de suivre l'évolution de la polydispersité et du diamètre moyen (Tableau 4-4). Durant le recuit, le diamètre moyen a très peu augmenté. Il passe de 2,9 nm à 3,3 nm au maximum. Quant à la polydispersité (Σ), elle reste très proche de 13 % tout au long du recuit. Même si les observations ont été réalisées sur des zones différentes, pour éviter la dégradation de l'échantillon, nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de coalescence. Cela s'explique principalement par la plus grande stabilité de l'acide oléique et l'oleylamine qui ont des températures d'ébullitions de l'ordre de 360°C ¹⁹⁴. De plus, nous observons une coquille entourant les nanoparticules (Figure 4-5 et Figure 4-6). Celle-ci résulte probablement de transformations physico-chimiques des agents stabilisants. Nous pouvons voir aussi que la forme n'a pas évolué avec la température. Nous avons donc des nanoparticules qui ne sont pas altérées morphologiquement. Les nano-objets de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ semblent être, *a priori*, de bons candidats pour être utilisés en tant que nanocristaux pour l'enregistrement magnétique. En revanche, il faut s'assurer de la mise en ordre chimique lors de ce recuit.

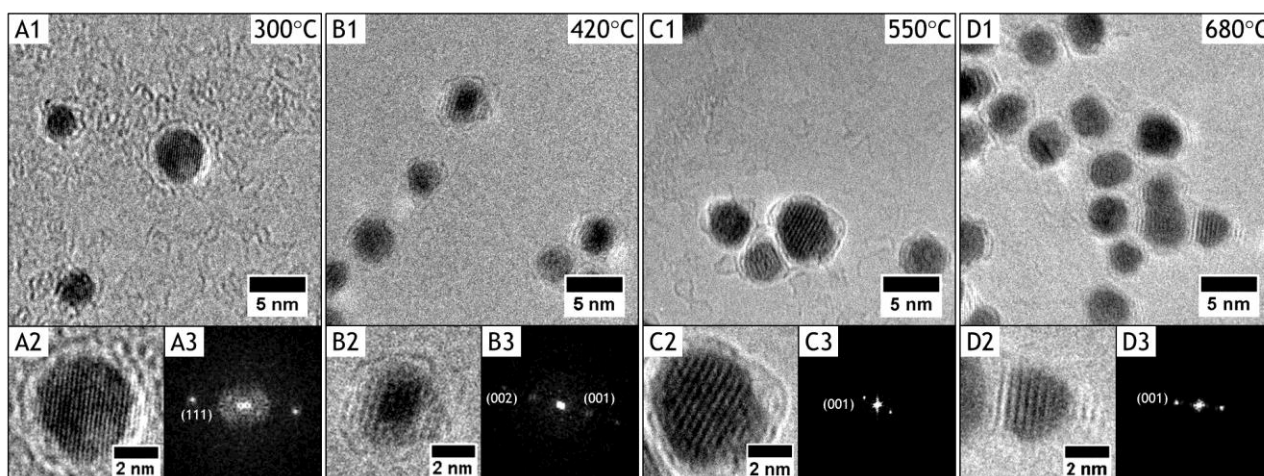


Figure 4-6 : Images MET-HR (1) de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ à différentes températures lors du recuit : (A) 300°C ; (B) 420°C ; (C) 550°C et (D) 680°C . Pour chaque température, une image MET-HR d'une nanoparticule (2) et la FFT associée (3) sont présentées²³⁷.

	25°C	300°C	420°C	550°C	680°C	550°C	420°C	300°C	25°C
D_{Moyen}	2,9 nm	2,7 nm	3,0 nm	3,3 nm	3,2 nm	3,0 nm	3,1 nm	3,1 nm	3,2 nm
Σ	0,11	0,12	0,17	0,15	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13
D_{Maximal}	4,0 nm	3,8 nm	5,8 nm	6,0 nm	4,5 nm	4,5 nm	4,5 nm	4,5 nm	4,8 nm

Tableau 4-4 : Diamètre moyen (noté D_{Moyen}), polydispersité (Σ) et diamètre maximal (D_{Maximal}) des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ durant le recuit.

À 300°C (Figure 4-6-A), aucun changement structural caractéristique de la mise en ordre n'est observé. Par contre, à 420°C (Figure 4-6-B), la mise en ordre débute et se poursuit à 550°C (Figure 4-6-C) et à 680°C (Figure 4-6-D). Comme pour la synthèse par TPLL, nous ne montrons pas les clichés MET-HR lors de la descente en température car ceux-ci sont semblables à ceux observés à 680°C. Comme précédemment, nous observons une mise en ordre à une température bien inférieure à celle attendue par le diagramme de phase à l'état massif. Nous avons aussi réalisé une analyse statistique similaire à celle réalisée pour la mise en ordre des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ (Tableau 4-5). Ici, nous avons un pourcentage de nanoparticules exploitables très faibles (au maximum 20 %) que nous expliquons mal. Néanmoins il y a suffisamment de nanocristaux exploitables pour réaliser une étude semi-quantitative sur l'évolution structurale. Considérant l'évolution de la distance interréticulaire, on retrouve des distances caractéristiques de la phase A_1 à 300°C. Au-delà de cette température, nous voyons apparaître des réflexions propres à une phase ordonnée chimiquement. En effet, nous avons observé des valeurs de d_{hkl} compris entre 3,6 Å et 3,9 Å. Selon les valeurs du tableau, elles semblent augmenter avec la température, comme le prévoit la littérature²⁶⁷, ce qui indiquerait une mise en ordre progressive avec l'élévation de la température. Comme le traduit l'évolution du nombre de nanoparticules ordonnées chimiquement, il semble donc y avoir une évolution continue vers la phase ordonnée des nanocristaux. Il faut cependant rester prudent car, comme précédemment, nous n'avons pas examiné les mêmes zones durant le recuit et donc suivi les mêmes nanoparticules.

Température	300°C	420°C	550°C	680°C	550°C	420°C	300°C	25°C
Nanoparticules étudiées	1542	1896	1015	612	406	572	193	262
Nanoparticules exploitables	161	161	191	77	51	75	24	42
d_{hkl} (Å)	2,14	3,85	3,86	3,90				
Nanoparticules désordonnées (%)	100	83	59	43	47	48	67	67
Nanoparticules ordonnées (%)	0	17	41	57	53	52	33	33

Tableau 4-5 : Statistique sur l'évolution structurale lors du recuit de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$. Le nombre de nanoparticules étudiées et celles exploitables, ainsi que le pourcentage de nanocristaux dans la phase désordonnée ou non sont présentés. Les valeurs de d_{hkl} correspondent à celle obtenues sur les FFT en Figure 4-6²³⁷.

Les deux synthèses présentent des similitudes quant à la mise en ordre : elle débute approximativement à 400°C et quel que soit la température, nous observons toujours la présence de nanoparticules désordonnées. Bien que nous ayons des nanoparticules qui ont des compositions et des tailles très proches, il y a cependant des différences notables, notamment l'efficacité de la mise en ordre et l'absence de coalescence.

3) Comparaison des recuits *in situ*

Par rapport à la littérature, nous avons pu voir qu'il était très délicat de comparer l'effet du recuit sur des nanoparticules de CoPt . Si nous nous référons au tableau regroupant différentes études de recuit de CoPt et les protocoles de recuit utilisés^{34,65-67,104-124,236,293}, nous pouvons voir que deux études ne peuvent être comparées car à chaque fois il y a au moins deux paramètres qui changent (la taille, la configuration des nanoparticules initiales, les agents stabilisants, le protocole et l'atmosphère du recuit). Ici, seule la méthode de synthèse change. Les tailles et les compositions sont proches. Sachant cela, nous avons alors comparé l'effet du recuit sur la mise en ordre selon la synthèse.

Nous avons tracé le pourcentage de nanoparticules ordonnées en fonction de la température (Figure 4-7). Nous ne montrons ici que la montée en température car lors de la descente, nous avons moins de données. Globalement, le pourcentage de nanoparticules ordonnées augmente avec la température. Cela s'avère normal dans la mesure où plus la température augmente, plus il y a de l'énergie thermique fournie au système rendant la diffusion intraparticulaire grande. Cela engendre alors une plus grande facilité de mise en ordre, ce qui est thermodynamiquement plus favorable. En revanche, quel que soit la température, nous pouvons voir que le pourcentage de nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ ordonnées chimiquement est toujours plus faible que celui obtenu pour les nano-objets de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$. De plus, nous pouvons voir que les évolutions diffèrent. Dans le cas des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$, nous avons une évolution linéaire, tandis que pour la synthèse par TPLL, il y a un comportement non monotone.

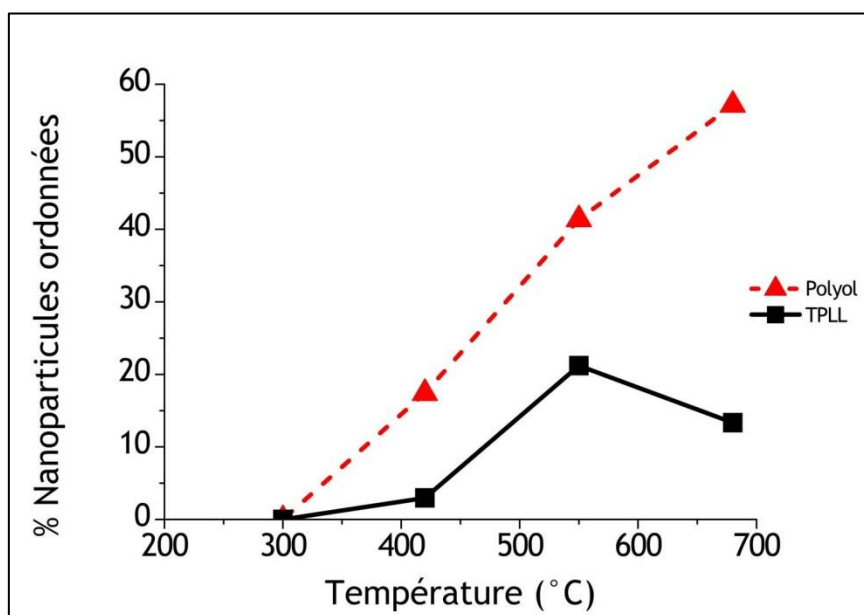


Figure 4-7 : Evolution du pourcentage de nanoparticules ordonnées chimiquement avec la température lors du recuit.

Au vu des similitudes en tailles et compositions des nanoparticules, nous pourrions nous attendre à avoir des pourcentages similaires. Cependant, ce n'est clairement pas le cas. Il faut donc s'attarder sur les différences entre les deux procédés de synthèses pouvant engendrer des comportements différents sur le phénomène de mise en ordre. La première différence qui a déjà été présentée plus haut concerne les agents stabilisants entourant les nanoparticules. Le fait d'avoir de l'octylamine, au lieu de l'acide oléique, fragilise le caractère protecteur de l'agent stabilisant lors de la montée en température. Comme leurs températures d'ébullitions^{194,245} et l'interaction avec le cœur métallique diffèrent, la désorption et donc l'évaporation de l'octylamine sera plus facile que celle de l'acide oléique et de l'oleylamine. Cela conduit donc à la coalescence et donc à une augmentation de la taille des nanoparticules. Or, il a été montré que la taille influençait la température à laquelle la mise en ordre apparaissait²⁷⁴. Comme la coalescence induit un grossissement des nanoparticules, la mise en ordre n'apparaît que plus tardivement.

Expérimentalement, nous avons observé une mise en ordre sur des nanoparticules individuelle (Figure 4-5-B1 et Figure 4-5-D1) mais aussi localement (quelques nm^2) sur des nanoparticules coalescées (Figure 4-5-C1). Le fait que ce soit local signifie que chaque domaine se comporte différemment face au recuit. Or, nous pouvons considérer que chaque domaine d'une nanoparticule coalescée représente une nanoparticule (qui a fusionnée avec d'autres par coalescence). Donc, un effet ou caractère propre à chaque nanoparticule joue directement sur l'efficacité du recuit. Ici, c'est la distribution de la nanocristallinité qui est donc la seconde différence notable entre les deux synthèses.

Ce facteur a déjà joué un rôle dans la différence de propriétés magnétiques et plus particulièrement dans la différence de la distribution de l'énergie d'anisotropie magnétique. Cette différence a une importance considérable dans la mesure où la mise en ordre est dépendante de la nanocristallinité^{101,267}. Il a été montré par la théorie et expérimentalement par diffraction de rayons X aux petits angles à incidence rasante (plus connu en anglais sous l'acronyme GISAXS) que selon la nanocristallinité, la mise en ordre pouvait se faire en plusieurs étapes (Figure 4-8). Lorsque la nanoparticule est icosaédrique ou amorphe, elle se réarrange de telle sorte à devenir décaédrique puis monocristalline. Cette transition morphologique est accompagnée d'une légère augmentation du diamètre. En ayant un monocristal désordonné chimiquement, il est alors possible d'observer une transition vers la phase ordonnée. Le point essentiel à noter dans cette étude est la nécessité pour un décaèdre de passer par une morphologie octaédrique (un monocristal) désordonné avant de pouvoir observer une mise en ordre chimique.

Ce point essentiel est parfaitement illustré avec notre étude. Dans le cas de la synthèse par TPLL, plus de la moitié des nanoparticules ne sont pas des monocristaux, dont plus de 50 % sont peu ou pas cristallisées (Tableau 4-2). En revanche, dans le cas du procédé polyol, il y a beaucoup plus de monocristaux (environ 33 %) et moins de nanoparticules mal cristallisées (36 % contre 56 % pour la synthèse par TPLL). Ainsi, un grand taux de nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ se verra donc toujours dans une phase désordonnée à haute température, du fait de la transition morphologique nécessaire avant la mise en ordre. Plus précisément, l'énergie thermique, utilisée pour induire une mise en ordre, sert dans le cas des icosaèdres et décaèdres à modifier la morphologie de telle sorte à avoir des monocristaux (Figure 4-9).

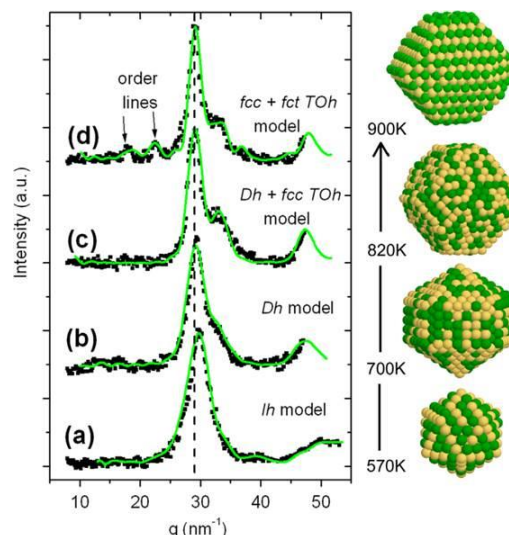


Figure 4-8 : Spectres de diffraction de rayons X aux petits angles à incidence rasante de CoPt mesurés (courbes en pointillées) lors d'un recuit et calculées théoriquement pour différentes cristallinités (Ih : icosaèdre, Dh : décaèdre, fcc TOh : octaèdre tronqué cubiques à faces centrées, fct TOh : octaèdre tronqué tétragonal faces centrées) (courbe vertes) à (a) 297°C, (b) 427°C, (c) 547°C et (d) 627°C. Une représentation de la morphologie de la nanoparticule est montrée pour chaque courbes (sphères vertes : platine ; sphères jaunes : cobalt)²⁶⁷.

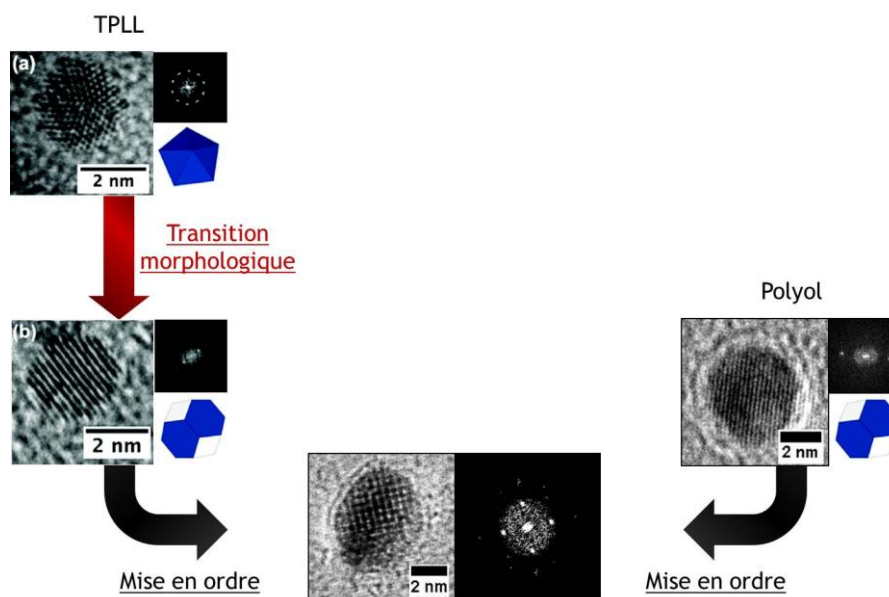


Figure 4-9 : Schéma du mécanisme de mise en ordre prédominant selon la synthèse des nanocristaux de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$ (image inspirée de celle de Demortière⁶⁹).

De plus, dans le cas du recuit des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$, il y a de la coalescence, entraînant la formation de joints de grains et donc de défauts. Cela a pour conséquence de ralentir la mise en ordre. Il faut alors fournir une énergie supplémentaire pour avoir des nanocristaux. Ce phénomène est moins présent pour le procédé polyol, au vu de la plus grande proportion de monocristaux initiaux, mais aussi par le fait qu'il n'y a pas de coalescence. Certes, il y aura aussi des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ qui vont subir des transitions morphologiques, mais en moins grande quantité que pour les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$.

Nous aurions pu nous attendre à ce que le pourcentage de nanoparticules ordonnées tende vers 100 % pour les deux synthèses. Selon le raisonnement établi ci-haut, les nanoparticules $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$ serait ordonné totalement avant les nanoparticules $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$. Mais, quel que soit la température, nous voyons toujours la présence de nanoparticules désordonnées A_1 . Cela montre clairement que le protocole de recuit n'est pas suffisant pour induire une totale mise en ordre. Certes, nous observons des nanocristaux ordonnés, mais cela ne dépasse pas 60 %. Il serait alors nécessaire de refaire une expérience similaire en montant la température jusqu'à 800°C voire 900°C. Dans ces conditions et selon le diagramme de phase à l'état massif, nous serions dans une phase où toutes les nanoparticules seraient désordonnées chimiquement. Lors de la descente, nous devrions alors, en principe, obtenir des nanocristaux qui sont tous ordonnées chimiquement (s'il n'y a pas de coalescence au-delà de cette température). Cependant, au vu du protocole utilisé pour déterminer le diagramme de phase du CoPt à l'état massif (cf. Chapitre 1 et ^{98,99}), il faudrait rester plusieurs jours à hautes températures pour s'assurer que nous conservons la phase ordonnée. Clairement, d'autres expériences sont à réaliser pour améliorer le taux de mise en ordre des nanocristaux. Aussi, afin de mettre bien plus en avant l'influence de la nanocristallinité, il serait fortement recommandé de réaliser la même étude où les nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ sont entourées d'oleylamine et d'acide oléique. Nous ne serions plus gênés par la coalescence et pourrions alors étudier plus précisément l'effet de la nanocristallinité.

Conclusion

Comme pour les études magnétiques réalisées au chapitre précédent, nous avons observé des différences du comportement magnétique entre les deux nano-objets synthétisés par les deux voies de synthèse. Les constantes d'anisotropie magnétique diffèrent d'un facteur 2 entre les deux synthèses. Aussi, nous avons dénoté une différence dans la largeur des pics de ZFC qui s'explique par une différence de nanocristallinité. De même, nous avons mis en exergue cet effet sur la mise en ordre. Bien que ce phénomène soit visible dès 400°C pour les deux synthèses, une coalescence des nanoparticules de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{TPLL}}$ a lieu, comme dans le cas des nanoparticules équiatomiques^{8,69}. De plus, une mise en ordre distincte et claire a été observée à 420°C . Inattendu au vu du diagramme de phase à l'état massif, mais peu étonnant quand nous savons que la phase désordonnée obtenue après synthèse est métastable¹⁰¹. En effet, un apport d'énergie *via* le recuit est nécessaire pour induire la mise en ordre. En revanche, ce n'est pas suffisant à cause des différentes cristallinités observées pour des nanoparticules de l'ordre de 2 nm. Comme nous l'avons vu, il est nécessaire d'avoir des monocristaux pour faciliter la mise en ordre. Concernant les décaèdres, souvent majoritaires pour des tailles de 2 nm et certains matériaux comme le platine⁵², une transition morphologique est nécessaire avant d'observer une mise en ordre chimique.

Bien que l'homogénéité en composition reste à confirmer, les résultats sont encourageants car, nous montrons ici que, nous avons une mise en ordre avec une conservation de la taille et de la forme. Mais ce n'est pas suffisant pour l'enregistrement magnétique car il y a toujours des nanoparticules dans une phase désordonnée après recuit. Un affinement du protocole de recuit doit être apporté pour améliorer l'efficacité du recuit. Par manque de temps, nous n'avons pas continué d'avantage les recherches sur ce sujet. Nous nous sommes davantage concentrés sur la possibilité de contrôler la distance inter-particulaire en utilisant des réseaux bidimensionnels poreux.

Chapitre 5 : Assemblages dirigés

Les chapitres précédents ont permis de montrer qu'il était possible de synthétiser des nanoparticules magnétiques de tailles et formes contrôlées. De plus, dans le cas de nanoparticules magnétiques de CoPt_2 , il y a une conservation de ces 2 caractéristiques après recuit. L'utilisation de ces nanocristaux semble être possible pour l'enregistrement magnétique. Cependant, sans un contrôle de l'organisation des nanoparticules et plus particulièrement de la distance inter-particulaire, il est difficile d'envisager une application pour les disques durs notamment. En effet, nous rappelons que la distance inter-particulaire fluctue fortement dans le cas de nanoparticules de 3 nm du fait des interactions de van der Waals de faibles intensités, comparées aux interactions entre nano-objets de plus grandes tailles (cf. Chapitre 1). Une solution est alors d'utiliser une monocouche nanoporeuse (tamis moléculaire) de telle sorte à avoir un système hôte-invité pour piéger et contrôler finement et régulièrement la position des nanoparticules.

Nous avons présenté au Chapitre 1 différents systèmes qui forment des réseaux nanoporeux. Pour étudier l'influence de ce réseau sur l'organisation des nanoparticules, nous avons voulu travailler avec des tamis moléculaires qui possèdent différentes organisations et des paramètres de maille différents. De plus, nous avons fondé notre choix sur un système tamis moléculaire-nanoparticules qui puisse être caractérisé facilement, i.e. avec une résolution permettant de distinguer chaque nanoparticule et les molécules constituant le tamis moléculaire. En d'autres termes, il fallait des conditions d'observation les moins lourdes possibles. Une caractérisation à l'air *via* un STM fait partie des méthodes les plus simples, bien qu'elle requiert un substrat conducteur. Pour ce dernier, le graphite est un choix idéal car c'est un substrat conducteur et ne nécessite pas de travailler sous ultravide (à l'inverse du silicium qui s'oxyde très vite en surface formant une couche isolante²⁹⁴).

Notre choix s'est alors porté sur l'utilisation de molécules dérivées du tristilbène (TSB), dont l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM) et plus particulièrement l'équipe du Pr Attias (équipe Polymère) ont une parfaite connaissance de leurs synthèses et mise en œuvre. Les collaborations entre cette équipe et celle du D^r Charra du Laboratoire d'Électronique et nano-Photonique Organique (LEPO) ont permis d'observer, comprendre et développer l'auto-assemblage de telles molécules sur graphite^{10-15,295}. Nous nous sommes donc basés sur ces systèmes auto-assemblés pour essayer d'induire une auto-organisation des nanoparticules.

De plus, d'autres molécules de cette même famille (que nous nommerons « 2-Clip » pour des raisons qui apparaîtront plus tard) forment des réseaux bidimensionnels^{127,128,181,296-299}, mais peuvent être fonctionnalisées^{127,128,181,297-299}. Cette particularité permet alors d'ajouter un groupement chimique susceptible de jouer le rôle d'accroche. Nous aurions alors un système qui présenterait des groupements liants répartis de manière régulière sur la surface.

I) Auto-assemblage par procédé « clip moléculaire »

Des travaux antérieurs ont portés sur l'auto-assemblage de ces molécules sur graphite^{10-15,127,128,181,295-299}. Dans cette partie, nous allons principalement introduire ces travaux et compléter par ce qui a été fait durant le travail de thèse.

1) Méthode

Que ce soit avant ou pendant le travail de thèse, les caractérisations ont été faites principalement sur un microscope à effet tunnel (STM), dont le principe physique est détaillé en Annexes. Rappelons simplement qu'une pointe conductrice (ici en $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$) balaye la surface d'un échantillon conducteur. Dans le montage utilisé, le substrat est maintenu par un ressort et c'est par ce dernier que la tension ($V_{\text{éch}}$) est appliquée à l'échantillon (Figure 5-1). Quant aux observations, elles ont été faites principalement à l'interface liquide-solide sur HOPG. Cette méthode d'observation et de caractérisation présente des avantages non négligeables. Le premier avantage concerne la facilité et rapidité de mise en marche du système. Comparé à un système sous ultravide, où il faut attendre souvent plusieurs heures pour introduire un échantillon et faire le vide, ici la mise en place du système ne dure que quelques minutes.

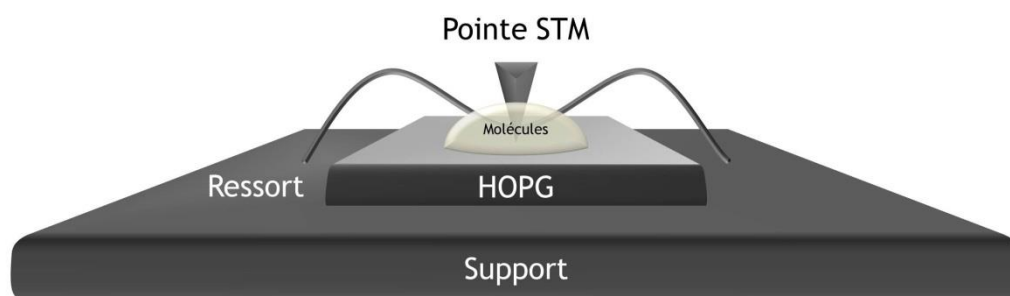


Figure 5-1 : Montage expérimental de caractérisation par STM à l'interface liquide-solide de molécules déposés sur HOPG.

Le second avantage de ce système est l'utilisation d'un solvant dans lequel est immergée la pointe jusqu'au contact avec l'interface entre la solution et le solide conducteur. Bien choisi, ce solvant permet une isolation vis-à-vis de l'environnement extérieur et évite le contact avec l'eau présente dans l'atmosphère. Cependant certaines conditions sont à remplir. Il faut en premier lieu utiliser un solvant qui soit peu polaire, pour éviter toute conduction ionique susceptible de fausser la mesure du courant tunnel direct entre la pointe et le substrat. Il faut aussi que le solvant soit visqueux et peu volatil pour, d'une part, conserver constante la concentration de la molécule étudiée pendant la durée de la mesure et, d'autre part, préserver la surface exposée au solvant. Il faut aussi que le solvant présente une grande rigidité diélectrique, c'est-à-dire qu'il tolère les forts champs électriques sans risque de décharge. Enfin, il doit être chimiquement inerte vis-à-vis de la pointe comme des molécules étudiées. Les solvants de choix sont les alcanes à longues chaînes (décane, dodécane et tétradécane) et dérivés tels que le phénylocane. Ce dernier a été choisi car il a été montré que le décane, le dodécane et le tétradécane perturbaient la formation du tamis moléculaire.

La procédure d'acquisition était systématiquement la suivante. Avant d'ajouter la solution et après avoir fixé la pointe et le substrat nu et fraîchement clivé, la pointe était amenée une première fois au contact tunnel afin de vérifier l'état de surface du substrat et la qualité de la pointe sur plusieurs balayages successifs. L'observation du réseau du graphite validait cette étape initiale. En cas d'échec, la pointe était recoupée et l'échantillon clivé à nouveau. On déposait ensuite un volume d'environ 10 μL de la solution en utilisant une micropipette, au plus proche de la pointe STM sans la heurter. La solution mouillante sur le substrat s'étend alors jusqu'à la jonction pointe-échantillon. De plus, par capillarité, nous pouvions voir se former un

ménisque de sorte que l'extrémité de la pointe était totalement immergée. En revanche, une partie de la solution demeurait entre le substrat et le ressort. Les concentrations molaires utilisées, de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹, étaient généralement supérieures aux concentrations strictement nécessaires à la formation d'une monocouche (environ 10^{-6} M pour 10 µl de solution répartie sur 1 cm² de surface).

Cette méthode de mesure à l'interface liquide-solide est donc adaptée au système étudié. Les méthodes d'ultravide auraient notamment demandé un dépôt par sublimation avec un risque important de dégradation de ces molécules à forte masse moléculaire. En revanche, une difficulté est le contrôle précis de la quantité de matière présente sous la pointe. Nous allons maintenant rappeler les études menées sur l'auto-assemblage de tristilbène.

2) Réseaux à base de tristilbène portant 3 clips

a) Réseaux de TSB-3,5-C_n

Les molécules de tristilbènes sont composées d'un benzène possédant trois groupements benzéniques liés entre eux par un éthylène pour former la molécule présentée en Figure 5-2-A. Cependant, pour observer un auto-assemblage poreux de ces molécules, il a été montré qu'il fallait ajouter en périphérie des chaînes alkyles sur des positions déterminées des cycles aromatiques. Ces chaînes carbonées permettent une interdigitation des molécules entre elles (Figure 5-2-B, C). On parle alors de procédé « clip-moléculaire » car les molécules adsorbées sur le substrat vont littéralement se clipper les unes aux autres. Deux réseaux peuvent alors être observés, indépendamment ou simultanément suivant les conditions cinétiques et thermodynamiques¹⁵. Le premier est un réseau compact. Le second est quant à lui un réseau nid d'abeilles poreux (Figure 5-2-D). Quel que soit le réseau, les chaînes alkyles respectent le modèle de Groszek^{159,160,300}.

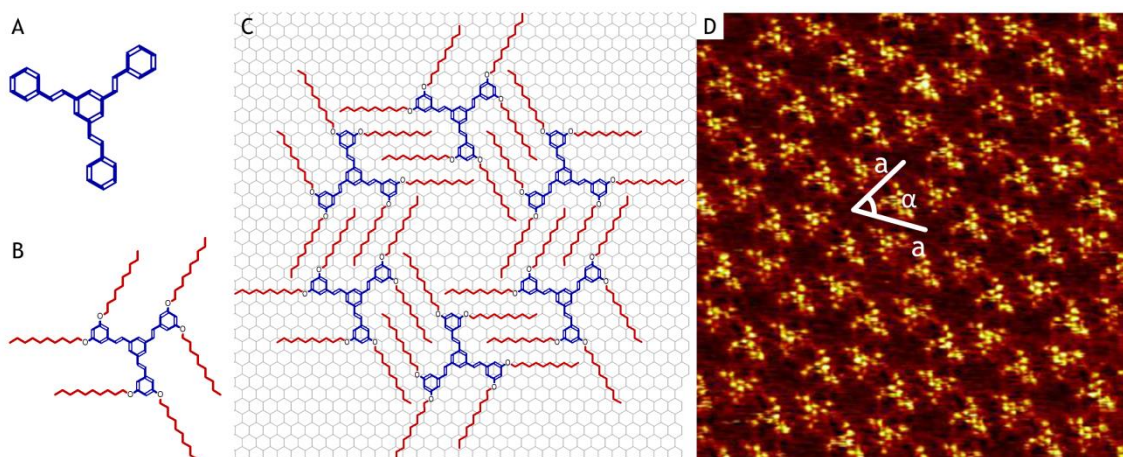


Figure 5-2 : Molécules de (A) TSB, de (B) TSB-3,5-C₁₀, (C) modèle de l'auto-assemblage et (D) image STM (20×20 nm²) obtenue à l'interface liquide-solide ($a = 3,6$ nm et $\alpha = 60^\circ$ (d'après ¹²⁷)).

Différentes molécules de TSB-3,5 (cette notation fait référence à la position des chaînes alkyles sur les 3 benzènes périphériques) ont été synthétisées avec des longueurs de chaînes carbonées périphériques différentes. Elles pouvaient être constituées de 8, 10, 12 ou 14 atomes de carbone (noté alors C_n avec n égal à 8, 10, 12 ou 14). Il a été montré expérimentalement par STM que, quelle que soit la longueur de ces chaînes, un auto-assemblage se faisait (Figure 5-3).

Bien que pour des valeurs de n de 8, 10 et 12 la visualisation d'un assemblage soit aisée, les conditions thermodynamiques étaient plus strictes pour une valeur de $n = 14$. Néanmoins, des réseaux en nid d'abeilles ont été observés pour chaque longueur de chaîne, les paramètres de mailles variant avec celle-ci. En effet, la distance centre-à-centre entre pores voisins passe de 3,3 nm à 4,5 nm, pour n allant de 8 à 14 respectivement (Figure 5-3). Il en est de même pour la surface libre à l'intérieur des pores qui passe de 1,1 nm² pour $n = 8$ à 5 nm² lorsque $n = 14$ (Figure 5-4).

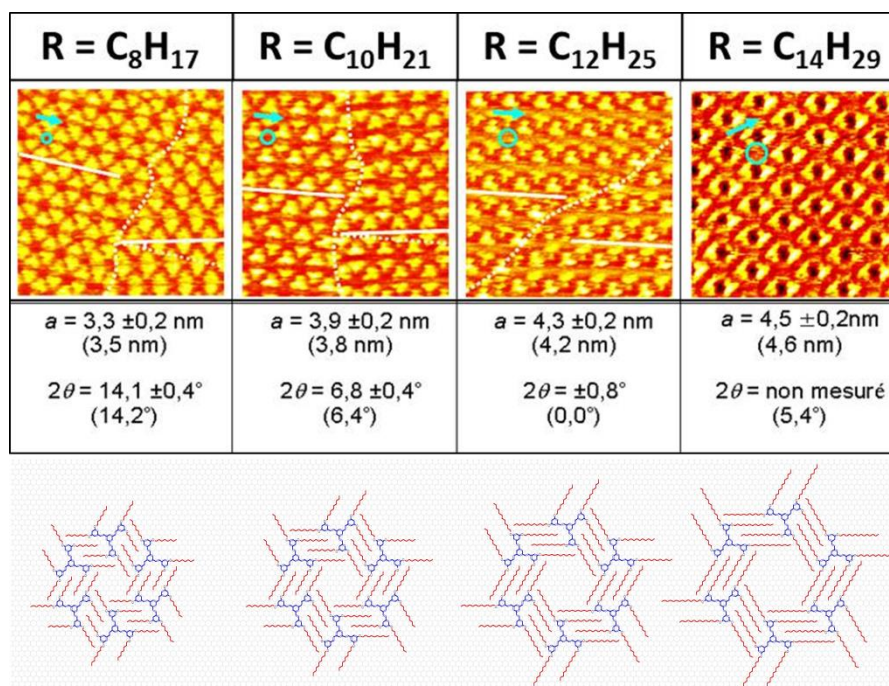


Figure 5-3 : Image STM (ligne du haut), paramètres de maille a (ligne du milieu) et modèle (ligne du bas) de l'auto-assemblage de TSB-3,5- C_8 , TSB-3,5- C_{10} , TSB-3,5- C_{12} et TSB-3,5- C_{14} (d'après ^{10,13}).

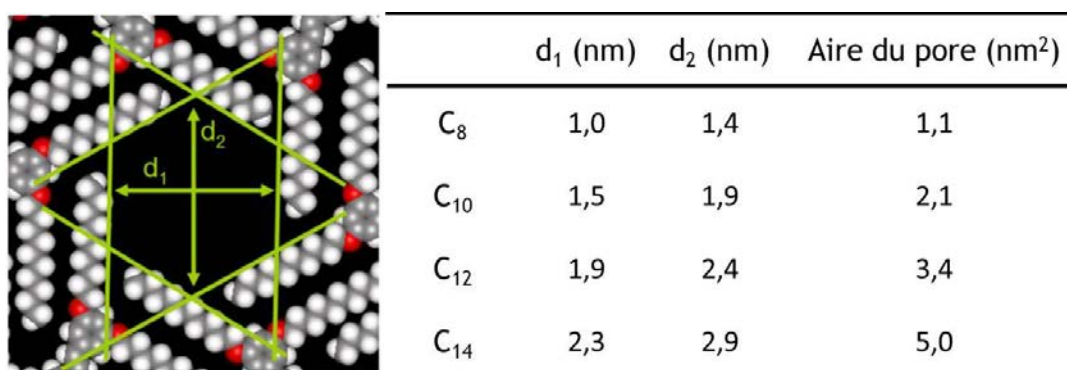


Figure 5-4 : Modèle d'un pore caractérisé par les distances d_1 et d_2 qui évolue en fonction de la longueur de chaîne (d'après ¹⁰).

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, il est nécessaire que le tamis moléculaire puisse s'organiser sur de larges distances. Il a été étudié pour les molécules de TSB-3,5- C_{12} et TSB-3,5- C_{14} comment il était possible d'optimiser, d'une part, la formation préférentielle du réseau en nid d'abeilles et d'autre part, l'obtention de larges domaines.

b) Étude thermodynamique et cinétique

Un système à l'équilibre minimise son énergie libre. Dans le cas d'une physisorption de molécules, le système le plus stable est celui où l'énergie libre d'adsorption par unité de surface est la plus petite possible¹³¹. C'est ce qui a été montré expérimentalement par les D^r Arrigoni et D^r Bellec^{13,15}. Elles ont démontré que la coexistence de domaines compacts et nid d'abeilles observée pour des concentrations comprises entre $10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 5-5) ne s'explique que par des blocages cinétiques.

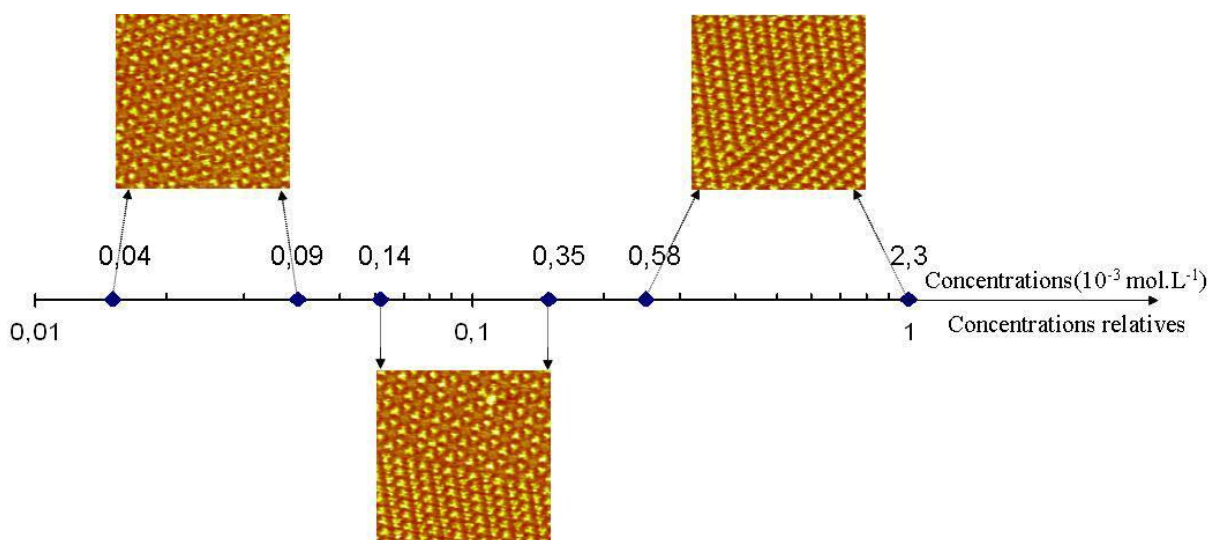


Figure 5-5 : Images STM ($29 \times 29 \text{ nm}^2$, $I = 20 \text{ pA}$ $V_{\text{éch}} = -888 \text{ mV}$) représentatives des observations réalisées lors du dépôt des solutions à 12°C et après plusieurs heures à 57°C (d'après ¹³).

En appliquant des techniques de dépôt permettant de s'affranchir de ces blocages cinétiques, il a été possible de réaliser des auto-assemblages contrôlés seulement par la thermodynamique. Un changement de phase abrupt est alors obtenu pour une concentration critique précise de la solution de TSB-3,5-C₁₂. Des résultats très similaires à ceux-ci ont été obtenus pour les TSB-3,5-C₁₄. La seule différence réside dans la valeur de cette concentration critique (Figure 5-6).

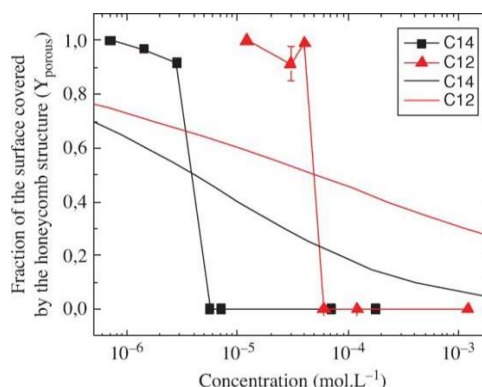


Figure 5-6 : Fraction de la surface recouverte par un réseau nid d'abeilles pour les TSB-3,5-C₁₂ et TSB-3,5-C₁₄ représentée en fonction de la concentration, mesurée expérimentalement (triangle et carré). Ces résultats expérimentaux diffèrent clairement d'un comportement de type loi d'action de masse répondant au modèle de Lei *et al.*³⁰¹ (courbes noires et rouges) mais montrent des variations abruptes du type changement de phase (d'après ¹⁵).

Alors que la transition de phase a lieu pour une concentration de l'ordre de $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ avec les TSB-3,5- C_{12} , elle est 10 à 100 fois plus faible avec les TSB-3,5- C_{14} . Or, pour une concentration aussi faible, il y a compétition, pour l'adsorption en surface, entre les molécules de TSB-3,5- C_{14} et certaines impuretés présentes dans le solvant commercial, utilisé sans purification supplémentaire. Cela a pour conséquence, d'une part, une plus grande difficulté à observer les réseaux poreux de TSB-3,5- C_{14} , d'autre part, une limite de longueur de chaîne carbonée à ne pas dépasser. Il s'agit donc d'une limitation importante en regard de l'application visée. En effet, il est plus favorable d'avoir un espacement entre pores grand nécessitant alors d'avoir des plus longues chaînes alkyles en périphérie des TSB-3,5.

La détermination des conditions de dépôt permettant d'obtenir des systèmes auto-assemblés dans leur état d'équilibre thermodynamique a nécessité une étude très détaillée.

Cette étude a été réalisée sur des TSB-3,5- C_{12} où la concentration était de $6,1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 5-7). Déposé sur un substrat HOPG à une température de 22°C (la température est contrôlée *via* un Peltier), les molécules forment à la fois des réseaux compacts et des réseaux poreux. Quel que soit le réseau, les domaines formés sont très petits. Ce phénomène est encore plus accentué lorsque le dépôt est réalisé à 12°C où il y a principalement des molécules qui s'auto-assemblent sans réelle organisation. À l'inverse, plus la température, à laquelle le dépôt est fait est grand, plus il y a formation de larges domaines de réseaux nanoporeux. Par exemple, un dépôt de TSB-3,5- C_{12} a été réalisé à 22°C (toujours à la même concentration), puis la température est portée à 57°C et conservée pendant 1 heure *via* le même Peltier qui a servi précédemment. Dans ces conditions, les molécules s'auto-assemblent selon un réseau compact présent sur de larges domaines.

Une autre expérience a été réalisée où le dépôt a été fait à 57°C et laissé pendant 1 heure à cette température. Dans ces conditions, le réseau poreux était omniprésent comme il a été vu plus haut. Puis après plusieurs impulsions de 5 V, il a été observé sur le même échantillon un changement de réseau. Les molécules s'auto-assemblaient alors selon un réseau compact. Ces deux expériences ont alors montré que le réseau poreux n'était pas le réseau thermodynamiquement stable car lors de la montée à 57°C , il est plus favorable de former le réseau compact. Aussi, la formation du réseau poreux à des hautes températures est justifiée par un blocage cinétique, empêchant alors la formation du réseau thermodynamiquement stable.

D'une manière générale, ces phénomènes s'expliquent parfaitement par une formation du réseau de type nucléation-croissance suivi d'une évolution de type mûrissement d'Ostwald^{13,15}. Plus précisément, lorsque des molécules sont déposées sur une surface, il y a 4 phénomènes successifs qui induisent la formation d'un auto-assemblage. Il y a d'abord l'adsorption des molécules à la surface, puis la diffusion de ces dernières. Ensuite, il y a l'étape de nucléation, où les germes sont formés et enfin la croissance. Dans cette dernière étape de formation, les germes grossissent grâce à l'interdigitation des molécules présentes à proximité. La dernière étape, beaucoup plus lente, est le mûrissement. Une fois la surface entièrement couverte, les observations en temps réel ont montré que le mûrissement du système ne se fait qu'au niveau des jonctions entre domaines vers les états thermodynamiquement plus stables. Deux déplacements de parois de domaine ont été observés. Dans le premier cas, les parois entre domaines de type différent se déplacent progressivement vers le type le moins stable thermodynamiquement, celui-ci étant déterminé par la concentration de la solution. Dans le second cas, les parois entre do-

maines du type le plus stable, dont le coût énergétique est important et n'est pas compensé par un apport entropique significatif comme les molécules en solution, se déplacent ou se combinent de façon à minimiser leur longueur.

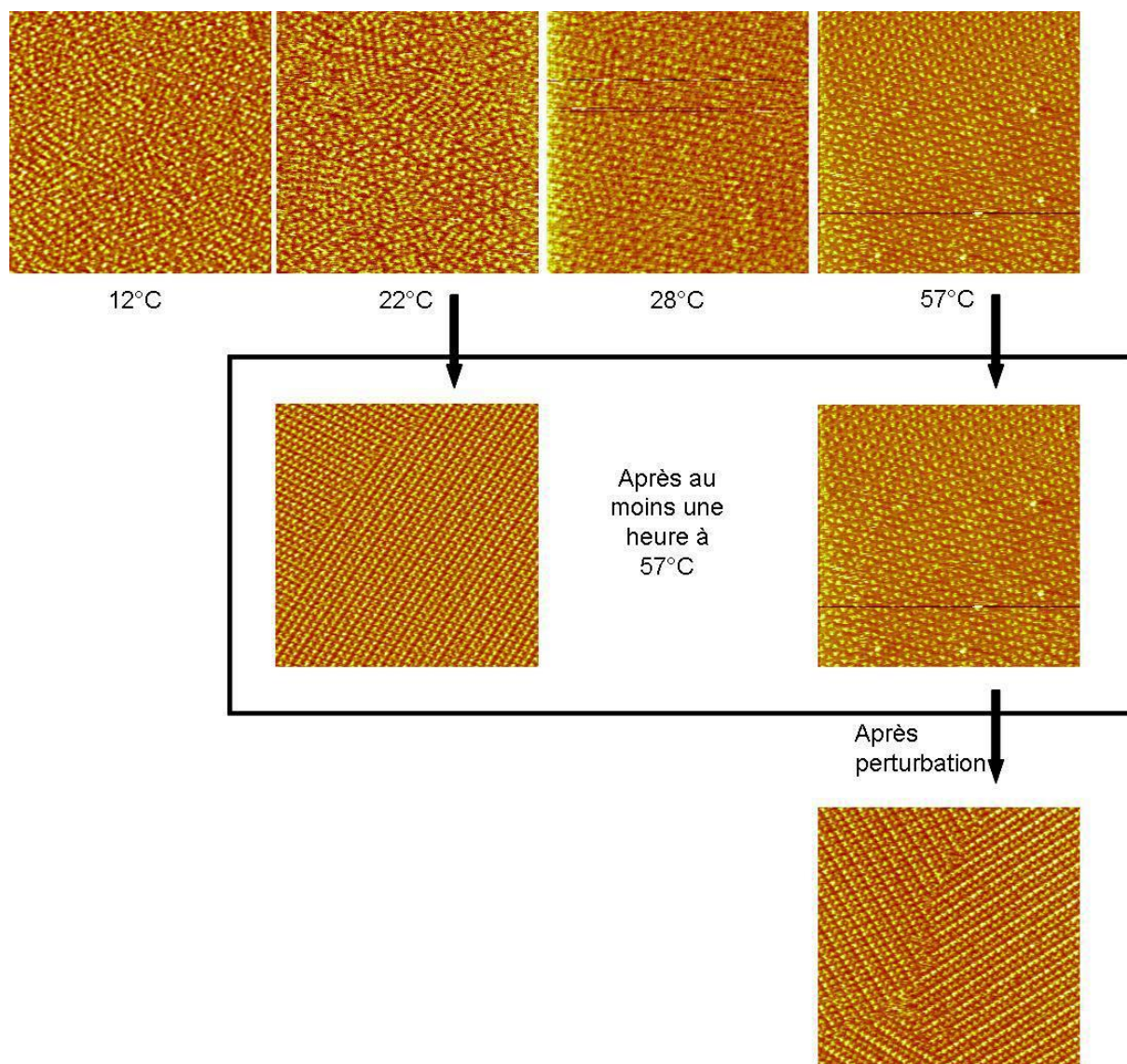


Figure 5-7 : Effet de la température de la surface lors du dépôt pour une concentration donnée. Images STM représentatives ($77 \times 77 \text{ nm}^2$, $I = 20 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -888 \text{ mV}$) (d'après ¹³).

Ainsi, l'évolution vers l'état thermodynamiquement stable est catalysée par les parois entre domaines et, bien sûr, accélérée par les températures plus élevées. La solution adoptée est donc de former la monocouche à froid, de façon à former un maximum de parois entre domaines par le mécanisme de nucléation-croissance, puis d'échauffer le système pour accélérer encore son évolution vers l'état thermodynamiquement stable.

Ces différentes expériences réalisées avant la thèse ont permis de savoir comment former les différents réseaux, et ce pour les différentes longueurs de chaînes. Aussi, il a été montré qu'il fallait se mettre dans des conditions particulières pour observer des larges domaines de réseaux poreux ou compacts de TSB-3,5- C_{12} , qui sont applicables aussi au TSB-3,5- C_{10} et au TSB-3,5- C_{14} . Les TSB-3,5- C_n ne sont pas les seules molécules à avoir été étudiées et à posséder deux réseaux différents. C'est notamment le cas des molécules basées sur deux clips à 180° (la famille des TSB étant basée sur trois clips orientés à 120°).

3) Réseaux à base de molécules portant 2 clips

a) Réseau linéaire de molécules 2-Clip

Les molécules 2-Clip sont constituées d'un cœur aromatique et de plusieurs chaînes alkyles périphériques qui vont aussi intervenir dans l'auto-assemblage *via* le procédé clip. Avec des molécules 2-Clip où 10 atomes de carbones constituent la chaîne alkyle (noté alors 2-Clip-C₁₀), il est aussi observé deux types de réseaux : un réseau dit compact et un réseau linéaire poreux (Figure 5-8). Encore une fois, selon la concentration, il est observé préférentiellement un réseau linéaire poreux, lorsque la concentration est faible (de l'ordre de 10⁻⁴ mol.L⁻¹) et un réseau compact quand la concentration est élevée (de l'ordre de 10⁻² mol.L⁻¹).

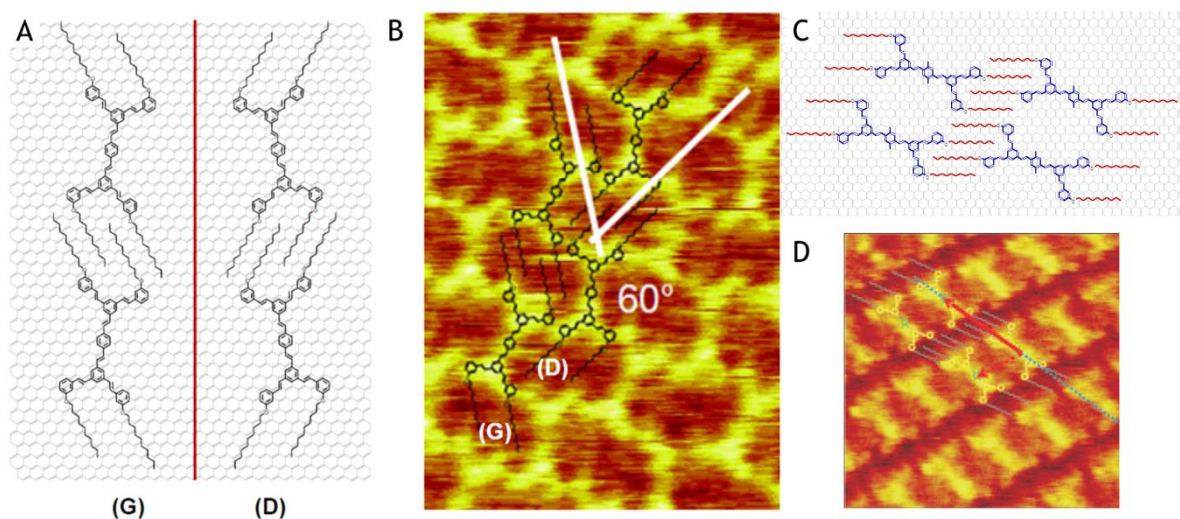


Figure 5-8 : (A) Modèle des deux énantiomères composant le réseau compact observé en (B) image STM; (C) modèle du réseau linéaire et (D) image STM (12,5 x 12,5 nm², I = 55 pA et V_{éch} = -1550 mV) d'un auto-assemblage linéaire de 2-Clip-C₁₀ (d'après ¹²⁷).

Durant la thèse, A. Six, doctorante au LCP, a synthétisé des molécules 2-Clip-C₁₂ et 2-Clip-C₁₄ (Figure 5-9). Tout comme pour les TSB-3,5, il a été observé, dans le cas du réseau poreux, une variation du paramètre de maille lorsque la longueur des chaînes carbonées varient. Lorsque n passe de 10 à 14, la plus grande distance pores à pores passe de 3,9 nm à 4,4 nm la plus petite restant inchangée à 2,1 nm, la dimension des pores étant légèrement inférieure à cette dernière. Il est donc possible d'y insérer des objets de même taille et de contrôler leur espacement dans une direction en ajustant la longueur de chaîne alkyle. Ce n'était pas le cas pour les TSB-3,5-C_n où la taille des pores variait en fonction de la valeur de n.

Cependant, un phénomène observé dans le cas des TSB n'avait jamais été discuté dans le cas des molécules 2-Clip dans les études précédentes : il s'agit de l'inversion du clip depuis une interdigitation entre molécules que nous noterons ici bas-haut (Figure 5-10-A) - modèle généralement proposé - vers une configuration dite haut-bas (Figure 5-10-B) qui est aussi envisageable. Dans le cas des molécules de TSB-3,5, cette inversion conduit à une forte diminution de densité, c'est-à-dire une forte augmentation de la taille des pores, qui réduit la stabilité du système¹³. En revanche, dans le cas des molécules 2-Clip, le modèle de Groszek conduit à un réseau linéaire poreux, où la surface de la maille élémentaire est quasi-identique à celle calculée pour la configuration bas-haut. En effet, les aires sont respectivement de 7,86 nm² et 7,92 nm² pour les mo-

lécules 2-Clip-C₁₄. Cette configuration a été observée particulièrement pour les molécules 2-Clip-C₁₄ mais toujours en présence de la configuration bas-haut. Pour les molécules 2-Clip-C₁₀, cette configuration est observée lors de la formation de réseau compact (Figure 5-8-B). En revanche, cela n'a pas été répertorié pour les molécules 2-Clip-C₁₂.

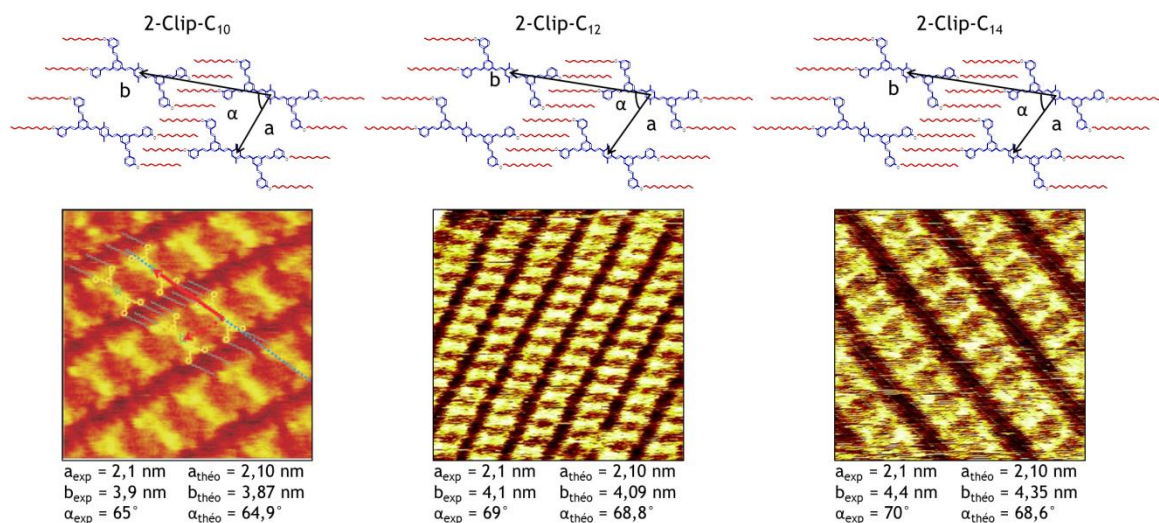


Figure 5-9 : Modèles, paramètres de maille a , b et α mesurés et déterminée théoriquement et images STM de molécules 2-Clip-C₁₀ ($12,5 \times 12,5 \text{ nm}^2$, $I = 55 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1550 \text{ mV}^{181}$), 2-Clip-C₁₂ ($22,5 \times 22,5 \text{ nm}^2$, $I = 11 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1200 \text{ mV}$) et 2-Clip-C₁₄ ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $I = 55 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = 680 \text{ mV}$) auto-assemblées sur HOPG.

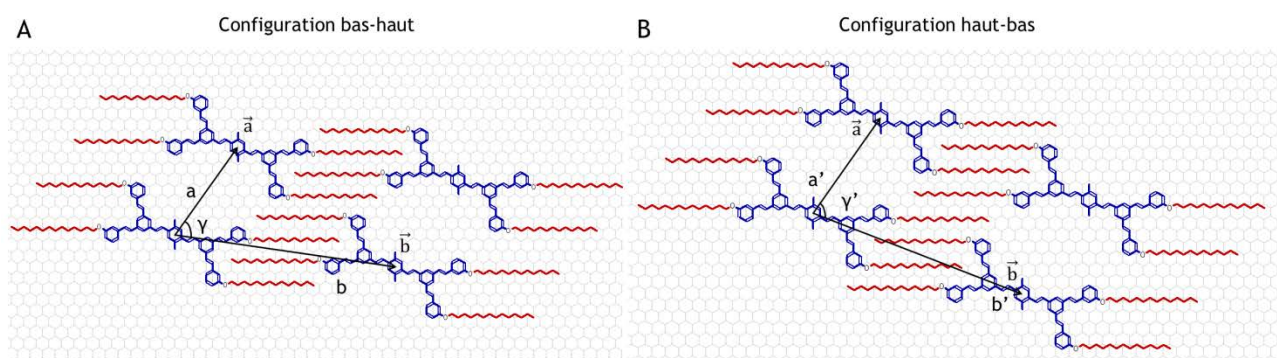


Figure 5-10 : Modèle de la (A) configuration bas-haut ($a = 2,10 \text{ nm}$, $b = 4,35 \text{ nm}$ et $\gamma = 68,6^\circ$) et de la (C) configuration haut-bas ($a' = 2,10 \text{ nm}$, $b' = 4,09 \text{ nm}$ et $\gamma' = 75,0^\circ$).

Comme dans le cas des TSB détaillé plus haut, cette coexistence s'explique par le phénomène de nucléation-croissance initial, suivi d'un blocage cinétique¹⁵. Nous pouvons supposer que durant l'étape de nucléation, les molécules s'assemblent entre elles à la surface du HOPG selon le procédé clip. Il est fort probable que ce soit à cette étape que se détermine la configuration bas-haut ou haut-bas. A densité équivalente, le changement entre les deux domaines ne s'accompagne pas d'un changement entropique lié aux molécules arrivant en solution. Le système le plus stable est donc celui où l'énergie d'adsorption par unité de surface est le plus petit possible¹³¹.

L'observation détaillée des deux structures montre une légère différence d'empilement des chaînes alkyles. Une meilleure stabilisation par empilement pourrait expliquer la prépondérance de la forme bas-haut. Expérimentalement, la forme haut-bas apparaît en tant que dé-

fauts. Plus précisément, il y a deux types de défauts qui peuvent conduire à l'observation de cette configuration. Le premier type est la jonction de deux domaines. Un décalage entre les domaines peut accidentellement correspondre à une configuration haut-bas, qui se formera alors spontanément entre les deux domaines. Le second défaut consiste en l'insertion d'une molécule dans le réseau, induisant alors le même décalage (Figure 5-11).

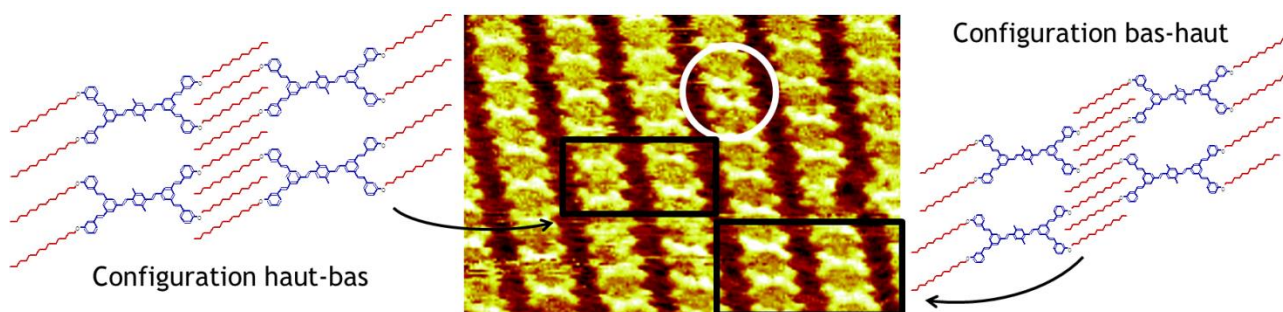


Figure 5-11 : Image STM de 2-Clip-C₁₄ avec observation des configurations haut-bas (rectangle de gauche), bas-haut (rectangle de droite) et d'une insertion de molécules (cercle blanc).

Par ailleurs, un réseau compact est toujours présent mais la manière dont les chaînes alkyles s'arrangent n'est pas la même selon la longueur de celles-ci. Dans le cas de molécules 2-Clip-C₁₀, elles se placent littéralement en dessous des groupements aromatiques de la molécule voisine. En revanche, pour les molécules 2-Clip-C₁₄, la longueur des chaînes carbonées est trop grande pour s'insérer dans la même configuration que précédemment. Dans ce cas-là, nous n'avons pas réussi à déterminer la position exacte de ces chaînes.

Tout comme les TSB-3,5, les molécules 2-Clip-C_n présentent différents réseaux observables selon la concentration. Cependant, les molécules 2-Clip-C_n présentent un avantage : elles peuvent être fonctionnalisées pour former des molécules tridimensionnelles, dites à étages.

b) Molécules 2-Clip à étages

Rares sont les systèmes auto-organisés possédant des fonctions d'accrochage régulièrement réparties. Néanmoins, les molécules 2-Clips à étages font parties de ces systèmes. Par le biais d'une fonctionnalisation du cycle benzénique central par un voire deux étages cyclophane, il a été possible d'ajouter diverses fonctions et molécules chimiques sans encombrement stérique entre elles. C'est pourquoi, avec ou sans cyclophane, les réseaux observés ont des paramètres de mailles identiques (Figure 5-12).

Plus surprenant est la conservation de la maille et de ces paramètres, lorsque des groupements chimiques sont greffés sur l'extrémité du cyclophane (1 étage). En particulier lorsque les molécules greffées sont volumineuses, comme par exemple des polythiophènes avec des chaînes octyles en extrémité (Figure 5-13). Au vu de la structure linéaire de cet étage, l'absence d'encombrement stérique s'explique par une structure parallèle les uns aux autres. D'autres molécules telles que des dérivés de pyridine ou de ferrocènes ont aussi été greffées sans effet sur les paramètres de maille.

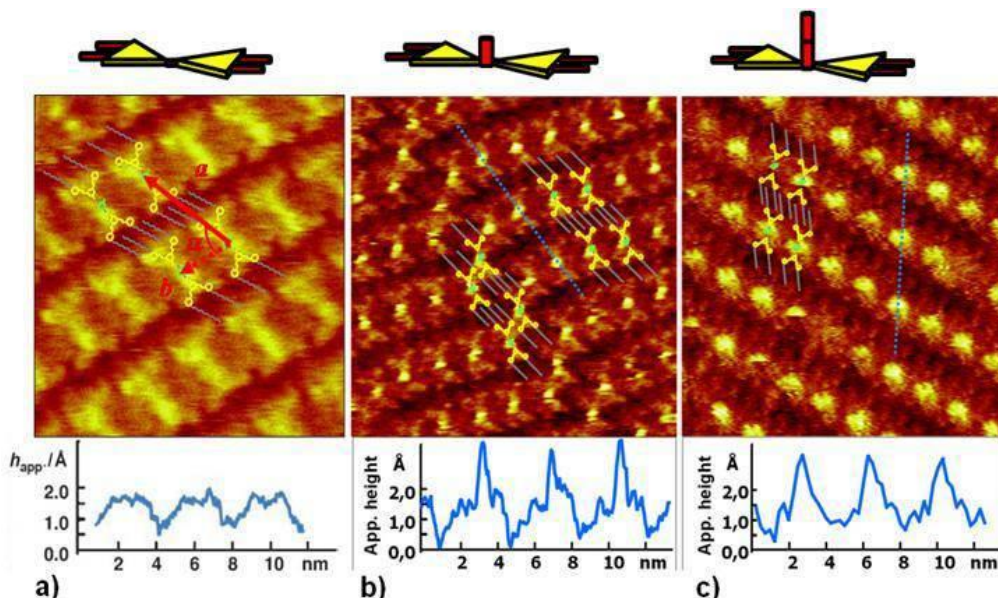


Figure 5-12 : Images STM, modèles associés et hauteurs apparentes le long d'un assemblage linéaire (ligne bleue en pointillé) de (a) 2-Clip- C_{10} , (b) 2-Clip- C_{10} avec un cyclophane et (c) 2-Clip- C_{10} avec deux cyclophanes. Les images ont été obtenues à l'interface phényloctane/HOPG. Conditions : (a) $12,5 \times 12,5 \text{ nm}^2$, concentration $c \approx 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_t = 55 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1,55 \text{ V}$; (b) $20,5 \times 20,5 \text{ nm}^2$, $c \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_t = 12 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -0,95 \text{ V}$; (c) $19 \times 19 \text{ nm}^2$, $c \approx 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_t = 14 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = 0,60 \text{ V}$ ^{127,181,299}.

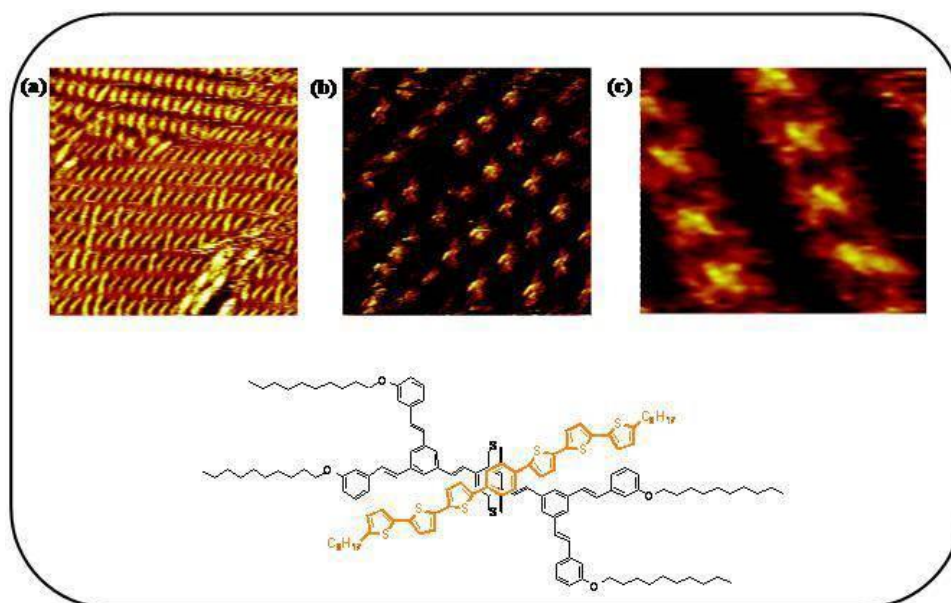


Figure 5-13 : Images STM de molécules 2-Clip étages avec un polythiophène à l'interface liquide-solide. Conditions : (a) $I = 7 \text{ pA}$, $V_{\text{éch}} = -1140 \text{ mV}$, $56 \times 56 \text{ nm}^2$; (b) $I = 10 \text{ pA}$, $V_{\text{éch}} = -1210 \text{ mV}$, $19 \times 19 \text{ nm}^2$; (c) $I = 10 \text{ pA}$, $V_{\text{éch}} = -1310 \text{ mV}$, $9 \times 15 \text{ nm}^2$ (d'après ²⁹⁹).

Ce savoir-faire pourra être utilisé pour notre projet pour faciliter l'assemblage dirigé. Deux études distinctes ont été menées conjointement avec A. Six : d'une part, l'utilisation des tamis moléculaires déjà existants (TSB-3,5 et 2-Clip) pour induire un auto-assemblage, d'autre part, la synthèse de nouvelles molécules 2-Clip et leurs auto-assemblages sur HOPG (thèse d'A. Six). Ces nouvelles molécules devaient posséder une fonction susceptible de faciliter le contrôle positionnel des nanoparticules. La conception, la synthèse et l'assemblage de ces molécules a été réalisée dans la thèse d'A. Six. Le présent travail étant consacré à l'assemblage dirigé de nanoparti-

cules, le rôle possible de ces molécules dans l'élaboration de réseaux de nanoparticule a été étudié.

II) Utilisation des TSB pour l'assemblage dirigé de nanoparticules

1) Dépôt à l'interface liquide-solide

a) Méthode par co-adsorption

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, des réseaux poreux ont déjà été utilisés pour piéger des molécules planes^{10-12,174} (comme le coronène ou l'hexabenzocoronène) et de C_{60} ^{175,178}, qui est une molécule bien plus volumineuse. Dans le cas des TSB-3,5- C_{10} , il a été montré qu'il était possible de piéger des molécules de coronène, hexabenzocoronène (Figure 5-14), benzo[*rst*]perylène et benzo[*rst*]pentaphène^{10,12}. La manière de déposer ces molécules pour observer leur piégeage est très simple. Après avoir déposé les molécules de TSB-3,5- C_{10} et s'être assuré par STM que l'auto-assemblage est fait, une solution de molécules susceptibles d'être piégées (10^{-7} mol.L⁻¹) est préparé dans du phenyloctane. Puis comme pour les molécules de TSB-3,5- C_{10} , un volume d'environ 10 μ L est prélevé et ajouté à la solution initiale de TSB-3,5- C_{10} rendant possible une co-adsorption des deux espèces, la structure nano-poreuse de la première étant cinétiquement bloquée. L'un des paramètres très important à contrôler est la concentration. Plus elle est importante, plus il sera probable d'observer un dépôt de molécules dans les pores. La faible interaction entre molécules piégées maintenues séparées par le réseau conduit cette fois-ci à un comportement de type loi d'action de masse.

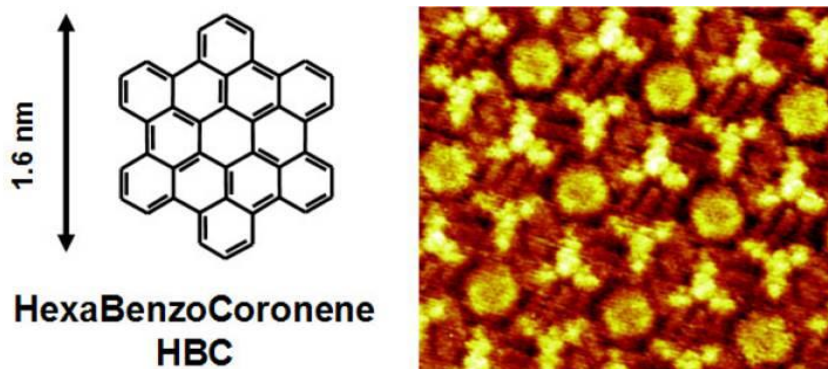


Figure 5-14 : Molécule de hexabenzocoronène piégée dans un réseau de TSB-3,5- C_{10} (d'après ¹⁰).

Cette méthode a donc été utilisée en vue d'un assemblage dirigé de nanoparticules. Par rapport aux différentes molécules déjà synthétisée par le LCP, nous avons choisi de travailler avec les TSB-3,5- C_{12} . Il y a deux raisons principales à ce choix. D'une part, la taille des pores convient bien au diamètre des nanoparticules. Le diamètre moyen de ces derniers est d'environ 2 nm (Figure 5-15). D'autre part, il a été montré comment la formation de larges domaines poreux était favorisée. Concernant les nano-objets, il a été principalement utilisé des nanoparticules de platine. Bien que l'objectif soit un assemblage de nanoparticules magnétiques pour des utilisations dans les disques durs, nous n'avons pas utilisé les nanocristaux de CoPt synthétisées par le procédé polyol, à cause de la large quantité d'agents stabilisants difficiles à retirer et très peu conducteurs. Nous avons préféré travailler avec les nanoparticules de platine synthétisées par TPLL, plus faciles à laver, et néanmoins adaptées en tant que système modèle. Des

tests préliminaires avaient été réalisés avant le début de la thèse avec ces mêmes nanoparticules.

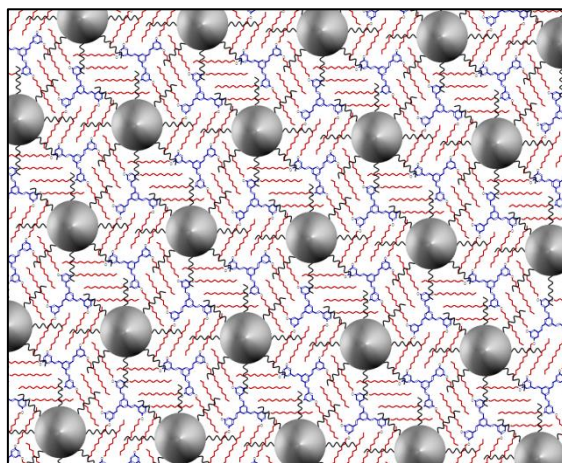


Figure 5-15 : Modèle idéalisé où les nanoparticules sont piégées dans les pores du tamis formés par les TSB-3,5-C₁₂ (l'échelle est respectée avec un diamètre du cœur métallique de 2 nm).

Ces tests préliminaires ont été réalisés par l'équipe de F. Charra lors du stage de B. Pauquet. Le test consistait à utiliser le même protocole que celui utilisé pour le dépôt des molécules invitées dans le réseau poreux de TSB-3,5-C₁₀. Un volume de 10 μL d'une solution de TSB-3,5-C₁₂ à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ est déposé de la manière décrite plus haut. Cette solution est issue d'une solution mère où quelques cristaux de la molécule sont dilués dans du phényloctane. Puis, grâce à un spectre UV-Visible et connaissant la valeur du coefficient d'extinction molaire ($\epsilon = 4,9 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 310 nm^{15}), la concentration de la solution mère a été déterminée. Une ou plusieurs dilutions sont alors faites pour arriver à une solution dont la concentration est proche de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Après avoir préparé la solution, l'auto-assemblage qui en résulte est observé en STM. Comme attendu, le réseau nanoporeux a été observé (Figure 5-16-A).

Ensuite, quelques microlitres d'une solution de nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂, dont la concentration atomique était de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, ont été déposés sur le substrat, près de la pointe. Quelques instants après, aucune nanoparticule n'était observée par STM. En revanche, le tamis moléculaire était toujours présent. Le système a alors été laissé plusieurs heures afin de laisser du temps aux nanoparticules de sédimenter. Après ce temps d'attente, des nano-objets conducteurs ont été détectés dans les pores du tamis moléculaire (Figure 5-16-B). Afin de déterminer s'il s'agissait des nanoparticules de platine, différentes comparaisons ont été effectuées. La première concernait la hauteur des nano-objets. Les hauteurs apparentes en STM étaient comprises entre 1,4 nm et 2 nm (Figure 5-16-C), en accord avec les tailles des nanoparticules mesurées après synthèses. Le second aspect concerne la distance entre nano-objets. De l'ordre de 4 nm, elle coïncide parfaitement avec le réseau poreux. Des motifs secondaires hexagonaux cohérents avec le réseau de molécules apparaissent d'ailleurs entre les nano-objets principaux. L'hypothèse d'un effet de Moiré a pu être exclue. En effet, les motifs de Moiré s'étendent toujours sur de larges domaines, seulement limités par les terrasses de graphite. Or, comme illustré sur la Figure 5-16-B, des domaines bien délimités apparaissent sur une même terrasse. Enfin, ces nano-objets apparaissant seulement après addition de la solution de nanoparticules, ils ont très probablement été apportés par celle-ci.

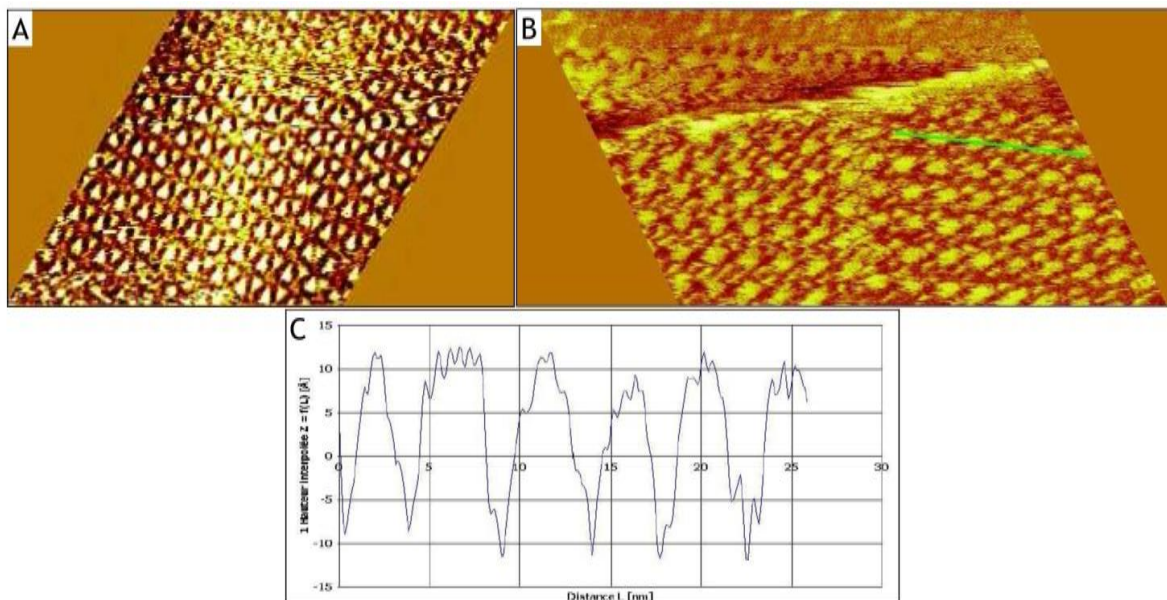


Figure 5-16 : Images STM (A) avant le dépôt des nanoparticules et (B) après le dépôt des nanoparticules. (C) Profil réalisé sur la figure B (trait vert) La déformation des images provient de la correction de la dérive thermique, très importante dans ce cas.

Les nano-objets observés lors de ces expériences préliminaires semblent donc compatibles avec l'auto-assemblage dirigé des nanoparticules. Cependant, cette expérience s'est très vite avérée très peu reproductible. En effet, ce résultat n'a finalement été observé que deux fois sur plus d'une trentaine d'essais réalisés avec les mêmes nanoparticules entourées des mêmes agents stabilisant, sans que les paramètres contrôlant cette formation ne soient établis. Dans la majorité des cas, le taux de remplissage ne dépassait pas 10 % (Figure 5-17).

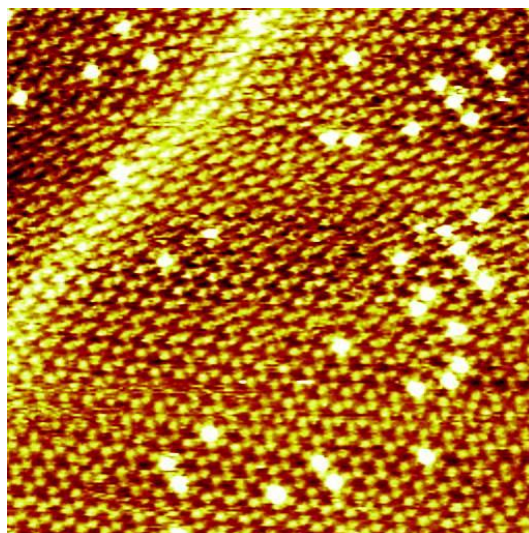


Figure 5-17 : Image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I = 52 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1605 \text{ mV}$) obtenue après sédimentation des nanoparticules sur le réseau nid d'abeilles formés par les TSB-3,5- C_{12} observé à l'interface liquide-solide.

Afin d'éliminer la possibilité que les particules, recouverte d'un agent stabilisant d'oleylamine électriquement isolant, soient repoussées par le balayage de la pointe STM, des expériences dites de fenêtrages (« windowing ») ont été réalisées : après avoir balayé une zone de $60 \times 60 \text{ nm}^2$, une plus grande zone a été imagée. La première zone n'est pas apparue modi-

fiée, ce qui infirme cette hypothèse d'interaction mécanique entre pointe et échantillon. Cette expérience a été réalisée à plusieurs reprises, avec parfois des difficultés à conserver une bonne résolution (Figure 5-18). Un autre phénomène, concernant cette fois le tamis moléculaire, pourrait être en cause.

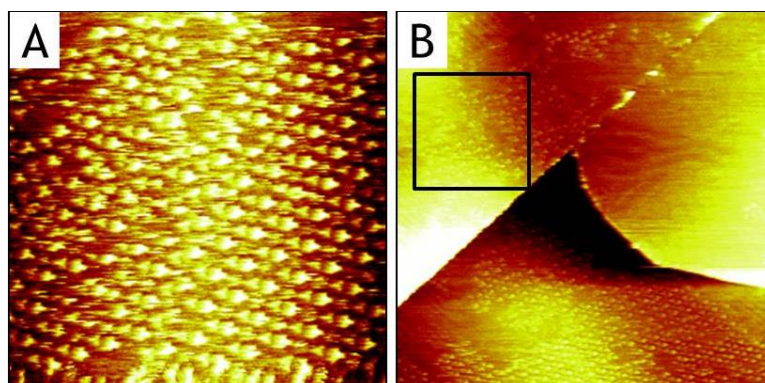


Figure 5-18 : Images STM durant l'expérience de fenêtrage : (A) $60 \times 60 \text{ nm}^2$, $I = 98 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -350 \text{ mV}$; (B) $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $I = 98 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -350 \text{ mV}$ (le carré noir représente l'image (A)).

b) Étude par AFM à l'interface liquide-solide

Nous pouvons remarquer que la structure des molécules de TSB-3,5 est identique à celle des molécules formant des mésophases cristal liquides discotiques. Ces mésophases présentent un ordre intermédiaire entre l'état solide cristallin, parfaitement organisé, et l'état liquide, où les molécules sont désordonnées. L'une des propriétés des cristaux liquides est l'ordre partiel des molécules qui peut être orientationnel à grande distance et parfois positionnel à une ou deux dimensions, les autres dimensions orientationnelles ou positionnelles présentant un désordre dynamique^{13,302-304}. Bien que les TSB-3,5 ne présentent pas de mésophases cristal liquide en volume, la situation peut être différente aux interfaces, où certains degrés de liberté sont contraints. Il est alors envisageable d'avoir localement un empilement dynamique de molécules partiellement ordonnées. Afin de tester cette hypothèse, le comportement mécanique des molécules de TSB-3,5- C_{12} a été étudié par AFM en phase liquide déposé dans les mêmes conditions qu'en STM par L. Pham-Van au CEA/LEPO.

Cette caractérisation s'affranchit de la conductivité des molécules car ici, ce sont des forces de répulsion ou d'attraction qui sont mises en jeu en place d'un courant tunnel. À partir du moment où une force est détectée à l'apex de la pointe AFM, l'électronique de contrôle de l'AFM réagira. Ce type d'expérience a déjà été réalisé pour étudier des molécules d'hexadécane adsorbées sur une surface de HOPG³⁰⁵. Il a été montré qu'il y avait au moins 4 couches de molécules superposées, chacune organisée en une structure lamellaire. Dans le cas des molécules de TSB-3,5- C_{12} , des expériences très récentes ont montrées que, pour des concentrations de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, la première couche solide a été détectée à plusieurs nanomètres de la surface. Cela indique la présence de plusieurs couches de molécules de TSB-3,5- C_{12} , de solvant, ou combinées. La hauteur estimée entre couches étant d'environ $3,7 \text{ \AA}$, la hauteur totale mesurée correspond à 4-6 couches successives. Si nous revenons à notre expérience, pour une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, les molécules, présentes dans les $10 \text{ }\mu\text{l}$ déposés, sont suffisamment nombreuses pour former plusieurs couches. Étant donné que ces dernières sont électriquement isolantes, il y a très probablement un enfoncement de la pointe STM jusqu'à la couche en con-

tact avec le substrat conducteur et c'est cette dernière, par ailleurs la mieux organisée, qui est imagée (Figure 5-19).

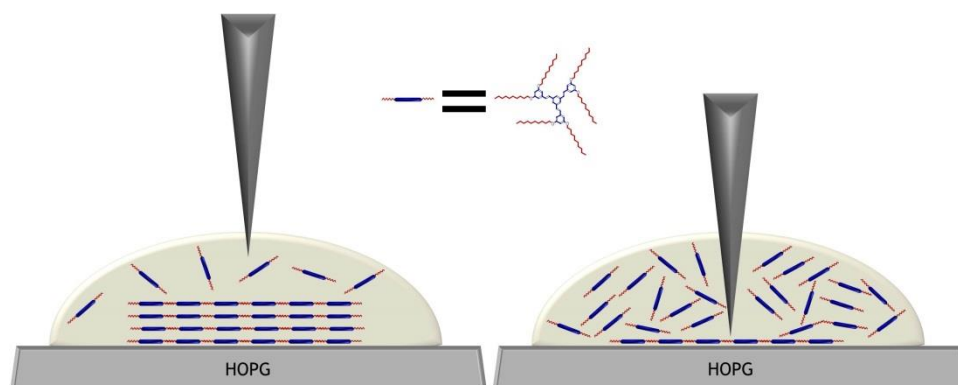


Figure 5-19 : Schéma du phénomène du balayage de la pointe détruisant la structure en couche lamellaire de TSB-3,5-C₁₂.

Lorsque les nanoparticules sont déposées, l'accès aux pores de la couche observée en STM sera donc entravé par ces couches de molécules, au contraire des molécules bidimensionnelles telles que coronène et hexabenzocoronène qui pourront plus facilement s'y frayer un passage. De plus, comme la pointe STM va venir s'enfoncer dans ces couches successives, il y aura probablement un balayage des molécules des couches supérieures et des éventuelles nanoparticules s'y trouvant. À cette échelle, prédire comment le système nanométrique réagit face au balayage mécanique est difficile et nous ne savons pas exactement ce qu'il s'y passe. De plus, nous travaillons dans un solvant très visqueux^{194,306}, ralentissant probablement le mouvement des molécules et des nanoparticules.

Bien qu'un assemblage dirigé ait été observé sporadiquement, cette méthode de dépôt présente une contrainte de reproductibilité importante. Cette contrainte est principalement attribuée à la formation de couches multiples de molécules superposées. Nous avons alors recherché les moyens de forcer les nanoparticules à rentrer à travers cette multicouche. Pour cela, nous avons tenté d'exploiter le caractère conducteur du cœur métallique des nanoparticules ainsi que les forces électrostatiques.

2) Effet couronne

a) Principe de l'expérience

Afin de former un assemblage, nous avons recherché un moyen de forcer la traversée de cette multicouche. L'idée est d'induire une force suffisante pour diriger les nanoparticules vers la surface au travers des couches moléculaires successives. Parmi les forces susceptibles d'être utilisées figurent des interactions de contact, magnétiques et électriques. Les interactions par contact nécessiteraient l'introduction d'autres nano-objets ce qui semble difficilement concevable. Les forces magnétiques seraient applicables sur des objets pouvant présenter une aimantation tels que le cobalt, mais ce n'est pas le cas du platine. Restent les forces électriques. Il a été décrit dans la littérature une manière d'induire le mouvement d'objets polaires, polarisables ou chargés *via* des champs électriques intenses. Une manière de réaliser de tels champs sur des couches minces ou ultraminces est basée sur l'effet couronne, appelé aussi effet corona³⁰⁷⁻³¹⁰.

L'effet couronne est un phénomène physique où une pointe portée à un fort potentiel électrique produit une ionisation d'un fluide environnant³⁰⁷⁻³¹⁰. Si la tension appliquée est positive, des cations sont formés et inversement, si la tension est négative ce sont des anions. Si une couche isolante est placée entre la pointe et la contre-électrode, alors les ions formés se déplaceront le long des lignes de champs créées, pour se déposer à la surface de l'isolant créant un champ électrique intense à l'intérieur de celui-ci. Ce phénomène a notamment déjà été utilisé pour orienter des molécules organiques polaires ou polarisables dans des couches de polymères pour des applications en optique non-linéaire (« corona poling »)³¹⁰.

Pour utiliser cet effet et pour contrôler le positionnement des nanoparticules dans les pores, nous avons utilisé un montage élaboré par l'équipe du D^r Charra pour des applications de « corona poling ». Les éléments nécessaires pour ce montage sont une pointe métallique, un générateur de tension ajustable (0-10 kV), un support conducteur et un substrat de travail également conducteur (ici le graphite). Une pointe métallique fixe reliée au générateur de tension est séparé d'une distance d'environ 1,5 cm du support sur lequel est posé le substrat. Après avoir déposé 10 μL d'une solution à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de TSB-3,5- C_{12} , nous avons ajouté 10 minutes plus tard 10 μL d'une solution à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration atomique) de nanoparticules de platine (Figure 5-20). Ce temps d'attente est sensé nous assurer que les molécules sont adsorbées et s'auto-assemblent pour former une matrice nanoporeuse. Pour les deux solutions, le solvant était le phenyloctane. Dès que la solution de nanoparticules est déposée, la tension est portée progressivement à 5 kV en une dizaine de secondes. Elle est maintenue durant 5 minutes, puis arrêtée progressivement. Après cela, l'échantillon est tout de suite caractérisé par STM.

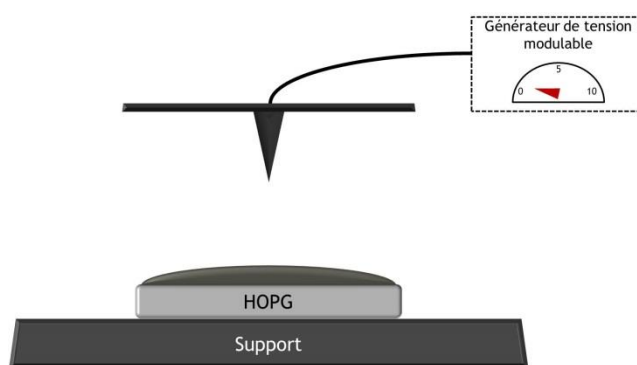


Figure 5-20 : Schéma du montage de l'expérience corona.

L'idée initiale était que certains des ions formés transfèrent leurs charges aux particules métalliques, ces dernières, chargées à leur tour, étant alors dirigées vers la surface de graphite, au potentiel électrique opposé (Figure 5-21). Les interactions électriques provoquées seraient suffisantes pour passer au travers de la multicouche.

Cependant un phénomène physique non anticipé s'est produit durant cette expérience. Lorsque la tension est portée à 5 kV, la forme de la goutte évolue pendant l'expérience. Initialement, la goutte recouvre la totalité du substrat avec un angle de contact faible correspondant à un bon coefficient de mouillage (Figure 5-22-A). Dès que la tension est augmentée à 5 kV, le solvant se creuse sous la pointe et est repoussé vers les bords du substrat (Figure 5-22-B). Ce phénomène s'accroît de plus en plus avec le temps. De plus, en reproduisant la même expérience et à une tension de 10 kV, le solvant est repoussé plus rapidement vers les rebords du graphite. Les mêmes phénomènes se produisent avec le solvant seul. Aussi, après ces expé-

riences, le solvant reste toujours près des rebords. Seul un film nanométrique est présent au centre de l'échantillon.

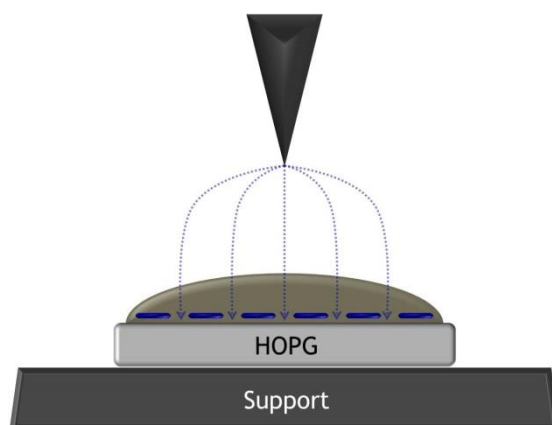


Figure 5-21 : Schéma du montage de l'expérience corona avec des lignes de champs induite par la génération de la tension.

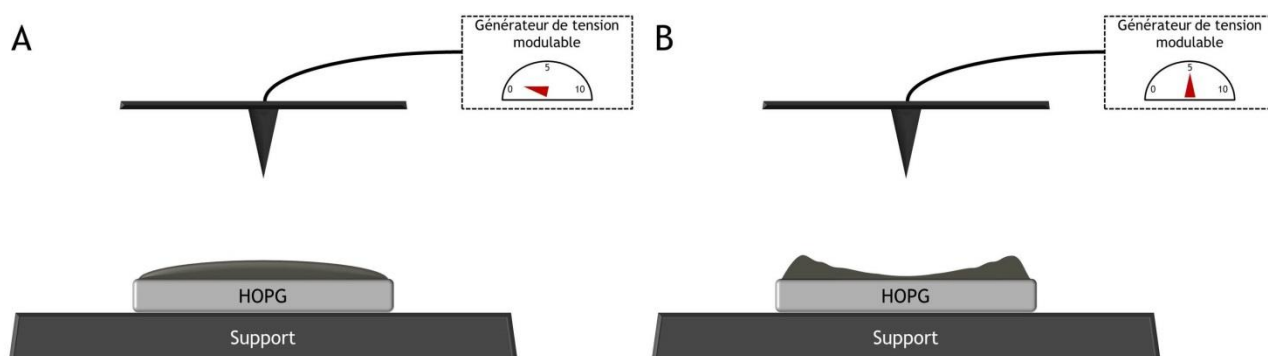


Figure 5-22 : Schéma du phénomène de répulsion du solvant vers les rebords du substrat (A) avant et (B) après l'application de la tension à 5 kV.

Ce phénomène peut s'interpréter par des forces électrostatiques. En effet, comme dans le cas du « corona poling », les ions se déposent sur la surface de l'isolant. Mais ici, ce dernier est liquide. Les forces électrostatiques que subissent les charges accumulées à sa surface induisent une compression du solvant qui se retrouve alors repoussé vers les rebords du substrat. Cette compression peut être estimée en calculant la force appliquée sur la surface de l'échantillon. Un volume de 10 μL est déposé sur une surface de 1 cm^2 . L'épaisseur de la solution est donc de 100 μm . Sur cette même épaisseur, le champ qui résulte est donc de $5 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$. Il en découle alors une densité de charge surfacique σ proche de $5 \times 10^{-4} \text{ C.m}^{-2}$. La force surfacique, qui est le produit de la densité surfacique et du champ électrique, est donc de $2,5 \times 10^4 \text{ N.m}^{-2}$, soit une pression de $2,5 \times 10^4 \text{ Pa}$. Cette forte pression, qui est du même ordre de grandeur que la pression atmosphérique, justifie alors la compression observée.

Afin de valider ce constat, nous avons reproduit les mêmes expériences en remplaçant le phényloctane par de l'eau ou de l'éthanol. Dans les mêmes conditions que précédemment (5 kV pendant 5 minutes ou 10 kV pendant 5 minutes), la goutte n'évolue pas dans le temps. La faible conductivité intrinsèque de ces liquides auto-ionisés est suffisante pour évacuer la charge de surface, ce qui explique pourquoi le solvant ne se retrouve pas repoussé vers les rebords. En

évacuant le surplus de solution, ce phénomène peut s'avérer positif pour le dépôt de nanoparticules.

Comme nous l'avons précisé plus haut, après l'expérience couronne une caractérisation a été faite par STM.

b) Caractérisation des dépôts

Après avoir réalisé cette expérience, une fine couche liquide est toujours présente. La visualisation en STM se fait alors quasiment à l'interface liquide-solide. Après quelques balayages de la pointe, nous avons pu observer le réseau moléculaire de TSB-3,5- C_{12} (semblable à la Figure 5-23-A). Nous pouvons voir que le réseau possède plusieurs domaines. Ceci est dû au fait que le dépôt des molécules a été réalisé à température ambiante, formant ainsi des réseaux compacts et poreux, l'objectif étant de vérifier où les nanoparticules se positionnaient préférentiellement. Au fur et à mesure des balayages, nous avons vu apparaître des nano-objets placés dans les pores du tamis moléculaire (Figure 5-23-B).

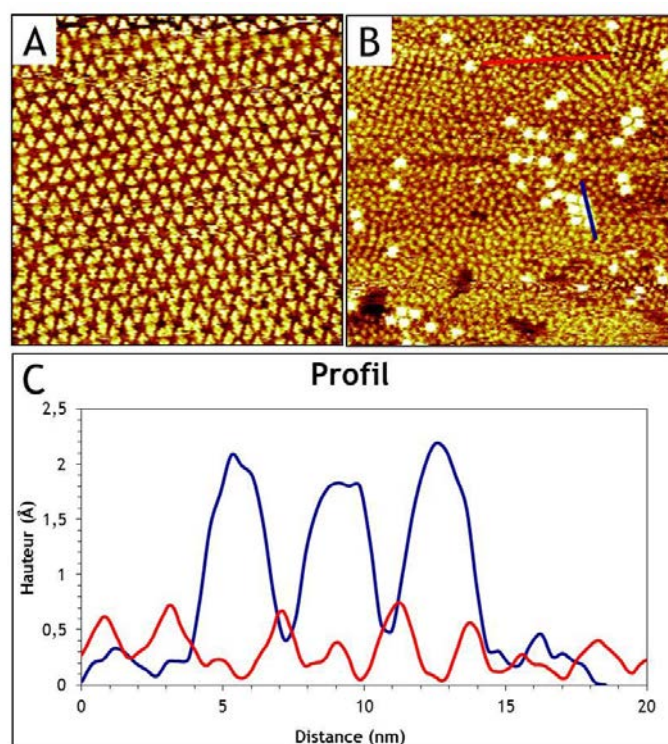


Figure 5-23 : Images STM (A) du tamis moléculaire formé par les TSB-3,5- C_{12} ($70 \times 70 \text{ nm}^2$; $I = 25 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -2000 \text{ mV}$) et (B) après l'expérience corona ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I = 28 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1227 \text{ mV}$); (C) profil du tamis moléculaire avec (trait bleu) et sans nanoparticules (trait rouge).

Le profil obtenu montre que la hauteur de ces objets est de l'ordre de 2 Å , mais aussi que la hauteur des molécules est d'environ $0,5 \text{ Å}$ (Figure 5-23-C). Au contraire de l'AFM, la hauteur apparente mesurée en STM dépend de la densité locale d'états au niveau de Fermi^{10,137} et ne représente donc pas directement une hauteur réelle. Il a d'ailleurs été montré que pour des nanoparticules d'or observées en STM, la hauteur mesurée pouvait être dix fois inférieure à la hauteur réelle¹⁷¹. Cependant, nous trouvons des valeurs différentes de celles mesurées après une expérience par sédimentation. Dans ces expériences-là, la hauteur mesurée était bien plus

proche des valeurs théoriques, soit environ 2 nm pour les nanoparticules et 3,5 Å pour les molécules de TSB-3,5-C₁₂ (Figure 5-24).

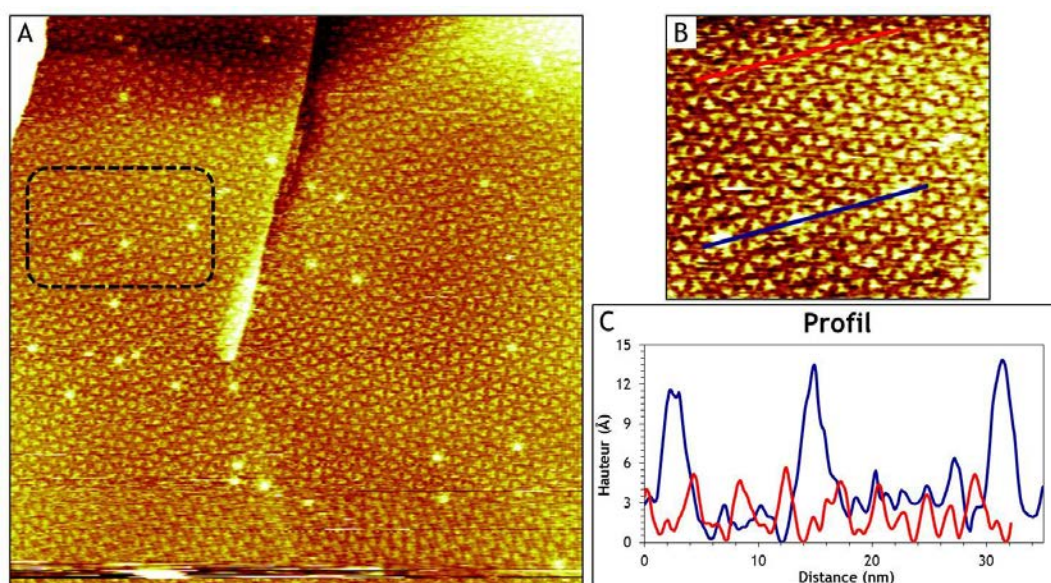


Figure 5-24 : Images (A) STM de TSB-3,5-C₁₂ et de nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂ déposé par sédimentation sur HOPG (140 × 140 nm²; I = 19 pA et V_{éch} = -1571 mV) et (B) zoom sur la zone entourée de l'image A. (C) Profil du tamis (trait rouge) et des nanoparticules piégées (trait bleu) correspondant à la figure B.

Cela semble indiquer qu'après l'expérience corona, les propriétés de conduction électrique du système, telles que mesurées par le STM, sont altérées. L'implantation d'espèces ioniques pourrait être à l'origine de ce changement.

Afin de confirmer la présence de nanoparticules, nous avons effectué une caractérisation par AFM (Bruker modèle 3100) sur le même échantillon (Figure 5-25-A et Figure 5-25-B). Contrairement au cas du STM, la résolution latérale de l'AFM est insuffisante pour discerner des particules individuelles. On observe cependant des îlots de plusieurs dizaines de nanomètres. Nous avons une résolution sub-nanométrique sur la hauteur de ces îlots. La hauteur mesurée est uniforme sur un îlot et d'environ 5 nm quel que soit l'îlot choisi (Figure 5-25-C). Ceci est proche de la taille des nanoparticules en considérant le cœur métallique et l'oleylamine (environ 4,4 nm) posées sur une monocouche de molécules de TSB-3,5-C₁₂ où la hauteur est d'environ 3,7 Å.

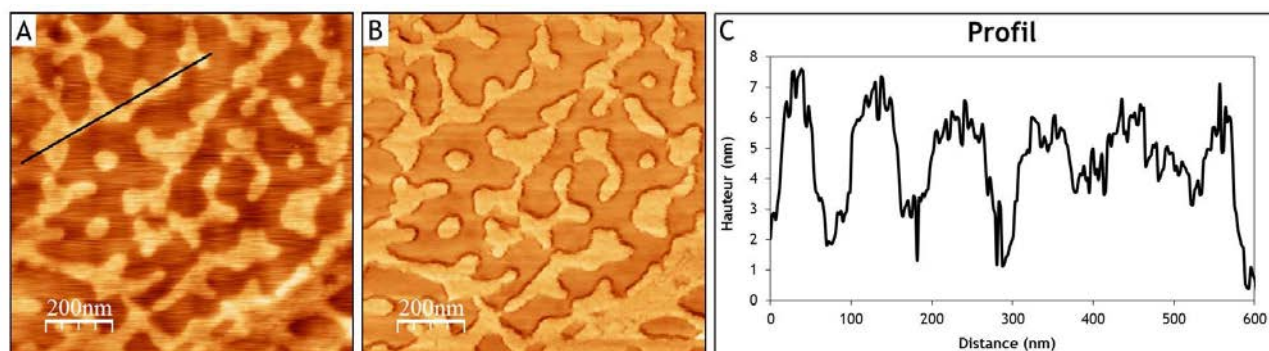


Figure 5-25 : Images AFM (A) en topographie (fréquence) et (B) en pertes (phase) d'un échantillon de nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂ déposées via l'expérience corona. En (C), le profil en hauteur correspondant au trait noir sur l'image (A).

De plus, les images indiquent un changement de phase, et donc de coefficient de friction de la pointe sur l'échantillon, entre la surface et les îlots observés. Cela indique un changement de la nature du matériau³¹¹, compatible avec le passage du tamis moléculaire au niveau bas à la couche d'agent stabilisant au niveau haut. Cette interprétation a été confirmée par une contre-expérience qui consistait à refaire la même expérience mais sans nanoparticules. Dans ces conditions, aucun îlot n'a été observé et le tamis moléculaire était observable.

Durant les balayages, nous avons été surpris d'observer l'apparition et la disparition de ces nano-objets durant plusieurs scans successifs (Figure 5-26). Au vu de ce phénomène, nous avons supposé qu'il y avait une diffusion des nanoparticules vers le solvant et/ou de pores à pores à température ambiante. Pour que cela puisse se faire, il faut que les énergies d'adsorption soient assez faibles pour voir une désorption puis une ré-adsorption ailleurs. Les énergies d'adsorption et de barrière de diffusion du platine sur graphène ont été calculées par la théorie de la densité fonctionnelle. Il a été montré que l'énergie de barrière de diffusion était plus faible que l'énergie d'adsorption (environ 0,2 eV contre 1,5 eV²⁷³). Cela indique que les nanoparticules peuvent diffuser tout en restant confinées en surface. Il a aussi été montré que les interactions entre le platine et le graphène sont très faibles^{312,313} devant $k_B T$, ce qui est compatible avec une diffusion brownienne des nanoparticules de platine à température ambiante. Ce phénomène a aussi été vu pour le piégeage de coronène dans les TSB-3,5-C₁₂^{10,11}. Dans ce dernier cas, il est en revanche difficile de préciser le mécanisme de cette diffusion.

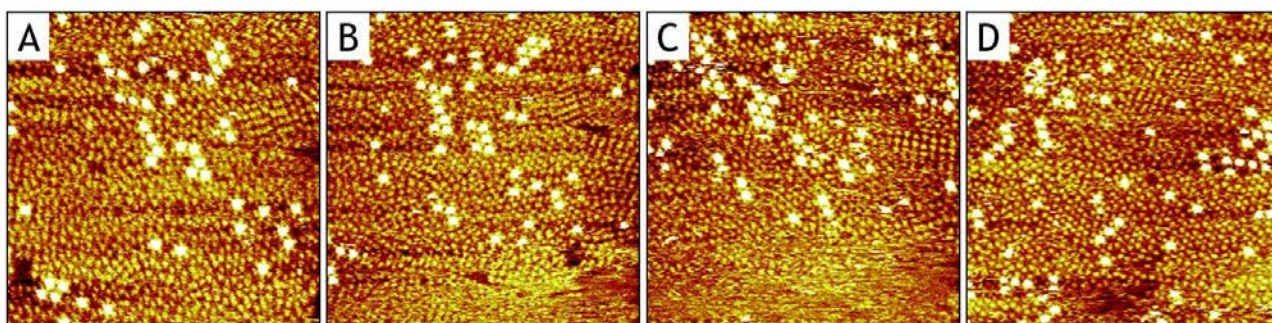


Figure 5-26 : Succession d'images STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I = 28 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -1227 \text{ mV}$) de nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂ observées à l'interface liquide-solide.

Étonnamment, le taux de remplissage ne dépasse pas les 10 %. Il n'a pas été possible de tester de plus fortes concentrations en solution car il était alors impossible de réguler correctement le courant tunnel en agissant sur la hauteur de la pointe et ce, même après application d'impulsions de tension de -2,5 V à -4 V.

Bien que cette technique soit plus reproductible que la méthode par sédimentation, la présence du solvant est une contrainte commune. Même si ces méthodes donnaient un taux de reproductibilité et de remplissage des pores satisfaisants, il resterait difficile d'exploiter ce système pour l'enregistrement magnétique. Il est en revanche plus facile d'avoir un support magnétique solide et donc statique. Nous avons alors travaillé sur le dépôt des molécules de TSB-3,5-C₁₂ et l'observation à sec de ses molécules ainsi que l'ajout des nanoparticules.

3) Films minces

Dans l'optique d'observer un assemblage dirigé de nanoparticules en films minces par STM, il a fallu déterminer les concentrations exactes de ces nano-objets et de TSB-3,5-C₁₂ nécessaires pour avoir une monocouche de réseau nid d'abeilles où chaque pore serait rempli par une nanoparticule.

Pour obtenir une monocouche de TSB-3,5-C₁₂ avec un réseau nanoporeux, il faut avoir le nombre de molécules suffisantes pour recouvrir une surface de 1 cm² (surface de l'échantillon). Nous savons que le réseau poreux forme un réseau hexagonal de paramètre de maille $a = 4,3$ nm et d'angle 60° (Figure 5-3). La surface de cette maille élémentaire est de 16 nm². Il faut alors $6,25 \cdot 10^{12}$ molécules pour recouvrir 1 cm². Cela représente donc $1,04 \cdot 10^{-11}$ mol. Comme nous déposons 10 µL sur la surface, il faut préparer une solution de TSB-3,5-C₁₂ à $1,04 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Concernant la concentration des nanoparticules, elle doit être deux fois inférieure à celle du tamis moléculaire afin que chaque pore soit rempli par une nanoparticule (2 molécules et un pore par maille). Nous avons toujours supposé que la réduction des précurseurs durant la synthèse était totale. Ainsi, la concentration atomique théorique en platine était celle des précurseurs, soit environ $6 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Afin de s'en assurer, nous avons effectué après synthèse une succession de spectres UV-Visible d'une solution de masse connue. Puis une analyse élémentaire de ce même échantillon a été effectuée. En connaissant exactement la proportion qu'il y a en platine et en agent stabilisant, nous pouvons remonter au coefficient d'extinction molaire du platine à une longueur d'onde λ donnée ($\epsilon(\text{Pt}, \lambda)$). Il alors été déterminé une concentration après synthèse de $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et une valeur de $\epsilon(\text{Pt}, 330 \text{ nm})$ de $3984 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ensuite, en sachant que le platine cristallise en structure cfc et en utilisant les histogrammes de tailles, nous avons déterminé la concentration particulière. Par erreur, c'est une solution à $1,04 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ en concentration particulière qui a été utilisée lors des expériences présentées ici. Cependant, lorsque la concentration est deux fois moindre, les mêmes résultats ont été observés.

Un volume de 10 µL de solution de TSB-3,5-C₁₂ a été appliqué sur graphite à une température de 60°C avant de laisser le solvant s'évaporer. Différents solvants ont été expérimenté (le phenyloctane, le toluène et l'heptane). Quel que soit le solvant utilisé, nous avons toujours observé un réseau poreux en STM. En revanche, il est à noter que la résolution obtenue en STM diffère entre les deux méthodes d'observations (en film mince et à l'interface liquide-solide). Cela est généralement expliqué par la formation d'une très fine couche d'eau à la surface du film en l'absence de couverture hydrophobe. Ainsi, la régulation du courant tunnel est instable du fait du caractère conducteur de l'eau.

Après nous être assurés de la préservation du réseau lors d'un dépôt à sec, nous avons déposé de 2 manières différentes les nanoparticules sur le film de TSB-3,5-C₁₂, d'une part par drop casting et d'autre part par spin coating. Le drop casting (Figure 5-27-A) consiste simplement à déposer ou à faire couler une goutte d'une solution sur un substrat et à laisser le solvant s'évaporer. Un film, plus ou moins régulier est ainsi déposé¹⁴³. Dans la méthode de spin coating, une goutte du matériau en solution est déposée sur un substrat (Figure 5-27-B-a), puis par rotation à très grande vitesse (Figure 5-27-B-b), la goutte s'étale sur le substrat sous l'effet de la force centrifuge (Figure 5-27-B-c). Après évaporation du solvant, un film mince homogène est formé (Figure 5-27-B-d)^{144,145}. Souvent utilisé à très grande vitesse de rotation (au-delà de 2000 tours/min), nous avons appliqué un protocole où la vitesse de rotation est moins importante,

pour éviter les pertes dues à la force centrifuge. Le protocole consiste en une accélération rapide jusqu'à 300 tours/min suivi d'un plateau de 20 s à cette vitesse. Un second plateau à 800 tours/min est alors appliqué pendant 1 minute. La première étape vise à répartir la solution et la seconde à accélérer l'évaporation du solvant. Dans les deux cas, le solvant utilisé est l'heptane.

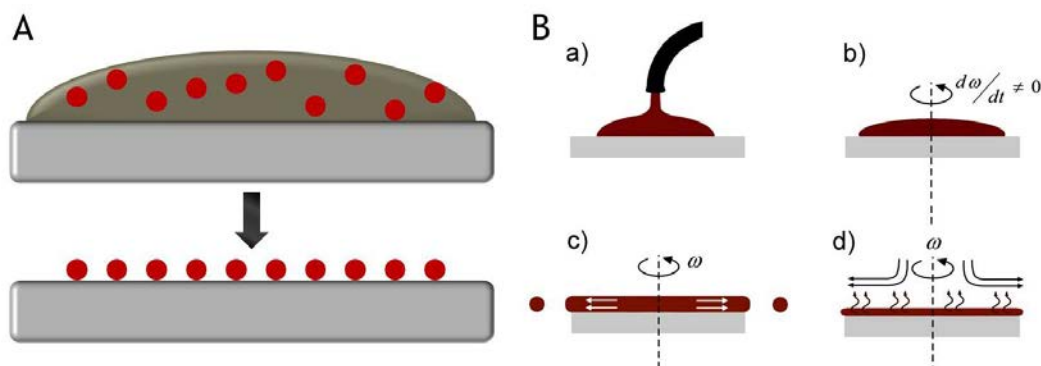


Figure 5-27 : Méthode du dépôt par (A) drop casting et (B) spin coating.

Durant ces expériences (qui ont été répétées plusieurs fois), deux phénomènes ont été observés. Le premier est la fréquente observation par STM du tamis moléculaire, sans pour autant observer les nanoparticules. Cela montre que l'heptane n'a pas d'influence sur l'organisation du tamis moléculaire. L'absence des nanoparticules s'explique de la même manière qu'à l'interface liquide-solide (cf. 1)a) Méthode par co-adsorption). Le second phénomène rencontré est l'instabilité de la régulation du courant tunnel. Quel que soit les tensions, consigne de courant et gain, et malgré des impulsions en tensions assez importantes (entre -2,5 V et -4 V), l'acquisition STM reste difficile. Ce phénomène a été aussi observé à forte concentration en nanoparticules dans l'expérience corona. Le caractère conducteur des cœurs métalliques des nanoparticules pourrait en être la cause. Même lorsque le dépôt a été fait avec la concentration nécessaire à former une monocouche, des multicouches peuvent se former en certaines régions de l'échantillon. Ainsi, le STM n'est peut-être pas la technique la mieux adaptée pour imager des nanoparticules.

Nous avons donc comparé différentes techniques d'analyses sur un film de nanoparticules de platine sur graphite. Par drop casting, nous avons déposé 10 μL d'une solution de nanoparticules de concentration particulière de $1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Trois techniques ont été appliquées : l'AFM, le MEB-HR et le STM à l'air (Figure 5-28). En MEB-HR, nous avons pu voir sur cet échantillon les nanoparticules individuellement (Figure 5-28-A). Comme attendu en l'absence de tamis moléculaire, il n'y a pas d'organisation à longue distance. La caractérisation par AFM (Figure 5-28-B) a montré des assemblées similaires à celle observées sur un échantillon obtenu après une expérience corona (Figure 5-25). Mais surtout les images ressemblent à celles obtenues en MEB-HR, avec une moindre résolution. Des nanoparticules sont donc présentes sur l'échantillon. La hauteur mesurée en AFM est de l'ordre de 5 nm (Figure 5-28-C), comme précédemment (Figure 5-25). Enfin, lorsque nous examinons le même échantillon en STM et quel que soit la région de l'échantillon analysée, aucune nanoparticule n'est observée. Seul le substrat et ces défauts ont pu être imagés. Une caractérisation par un STM/AFM a été faite. Cet appareil donne accès simultanément à la topographie AFM de l'image et au courant tunnel entre la pointe conductrice et l'échantillon. En conditions AFM, alors qu'une force est détectée, aucun courant tunnel n'est mesuré (inférieur à 2 pA). Cela est en parfait accord avec les observations faites en AFM et en

STM. Ce sont probablement les agents stabilisants, électriquement isolant, qui sont responsables de cette différence.

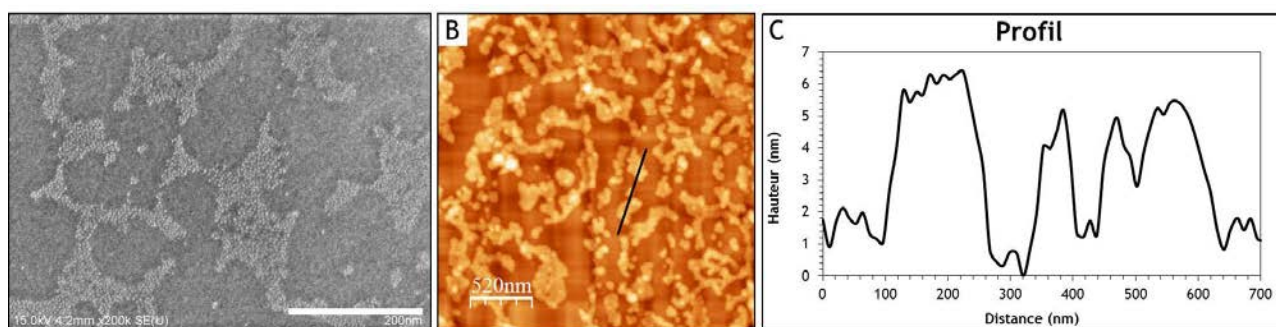


Figure 5-28 : Image (A) MEB-HR et (B) AFM de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ déposées sur HOPG, avec (C) le profil tracé sur l'image B (trait noir).

À travers ces différentes expériences nous avons vu que le piégeage de nanoparticules était possible par la méthode par sédimentation et par l'expérience corona. Les cavités peuvent donc, dans certaines conditions, accueillir les nanoparticules. En effet, au vu des expériences menées sur l'or présentées au Chapitre 1^{172,173}, nous aurions pu aussi nous attendre à voir les nanoparticules interagir avec le cœur aromatique des TSB-3,5- C_{12} . Cela n'est cependant pas le cas, car aucune nanoparticule de platine n'a été vue sur les molécules en STM, mais toujours dans une cavité. Aussi, grâce à cette étude et au travail de L. Pham-Van, nous avons pu mettre en évidence le rôle des multicouches de TSB-3,5- C_{12} . Nous comprenons mieux ce qu'il se passe à l'interface liquide-solide et nous avons montré qu'il était nécessaire d'utiliser une autre technique de caractérisation qui ne se base pas sur le courant tunnel pour les dépôts à sec. L'AFM aurait pu être une solution, mais la résolution n'est pas suffisante pour distinguer chaque nanoparticule. Nous avons alors décidé de nous orienter vers des caractérisations par microscopie électronique.

III) Mise en évidence de l'influence du tamis moléculaire

1) Étude par microscopie électronique à balayage haute résolution

a) Protocole de dépôt

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il est possible de distinguer individuellement les nanoparticules en MEB-HR. En revanche, les molécules constituant le tamis moléculaire ne sont pas visibles. La question s'est alors posée de savoir comment vérifier que le tamis moléculaire agit sur l'organisation des nanoparticules. Nous nous sommes alors basés sur ce que nous savions et ce qui a été montré dans le Chapitre 1. Les assemblages de nanoparticules de petites tailles présentent une dispersion des distances interparticulaires et donc aucun ordre. On attend du tamis moléculaire qu'il induise un certain degré d'organisation dans l'assemblage des nanoparticules. Une telle organisation requiert des caractérisations structurales à résolution nanométrique. La caractérisation de la topographie par l'intermédiaire d'un MEB-HR opère dans l'espace direct et permet donc de comparer localement l'ordre positionnel de nanoparticules. La quantification des paramètres d'ordre positionnel tels que les paramètres de mailles peut se faire en passant dans l'espace réciproque par transformée de Fourier (FFT pour Fast Fourier

Transform). Une répétition d'un même motif apparaîtra dans la transformée de Fourier comme un pic pour un vecteur d'onde bidimensionnel particulier. C'est d'ailleurs par cette mesure que nous avons déterminé les paramètres de maille du réseau cfc de nanoparticules de Pd, Pt et de ces dérivés (CoPt et PdPt) *via* la régularité du positionnement des atomes. La diffraction des rayons X fournit, elle, directement une image dans l'espace réciproque. Elle permet notamment d'avoir une information de la régularité dans l'espace des objets étudiés à l'échelle du micromètre. Ici, nous nous sommes limités à la visualisation des images en utilisant la MEB-HR, dont les incertitudes sont de l'ordre de 0,2 nm, et aux mesures FFT. Ces incertitudes sont liées d'une part à la calibration latérale de l'image, d'autre part sur les distances inverses mesurées sur les images FFT, de l'ordre de $\pm 0,15$ nm.

Nous avons étudié l'influence du réseau en nid d'abeilles formé préalablement par les TSB-3,5- C_{12} sur l'organisation de nanoparticules de Pt- $C_{18}NH_2$ (Figure 5-29 et $d_{\text{Moyen}} = 2$ nm) et de $(Co_{50}Pt_{50})_{\text{Polyol}}$. Ces dernières n'ont pas été utilisées pour les expériences STM, car les agents stabilisants sont susceptibles de générer des conductivités ioniques perturbant les mesures de courant tunnel, comme observé lors des expériences décrites dans la partie précédente (II) Utilisation des TSB). Concrètement, le dépôt se fait de la manière suivante. Après avoir nettoyé et clivé un substrat de graphite (SPI Grade 2, $1 \times 1 \times 0,2$ cm³), celui-ci est chauffé à 60 °C pendant 10 minutes grâce à une plaque chauffante. Puis il est retiré de la source de chaleur et 10 μ L d'une solution de TSB-3,5- C_{12} sont déposés. Ces molécules sont solubilisées dans du phenyloctane où la concentration est de $1,04 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. L'échantillon est laissé quelques heures sous une hotte pour que le solvant s'évapore totalement. Enfin, 10 μ L d'une solution de nanoparticules de Pt- $C_{18}NH_2$ (ou $(Co_{50}Pt_{50})_{\text{Polyol}}$) est déposée sur le film de molécules. Concernant les concentrations, elles sont rigoureusement identiques à celles déterminées dans le paragraphe II)3) Films minces. Dans le cas du $(Co_{50}Pt_{50})_{\text{Polyol}}$, la concentration a été déterminée de la même manière que pour le platine. L'expérience a été faite en utilisant le chloroforme et le toluène comme solvant de travail pour les nanoparticules.

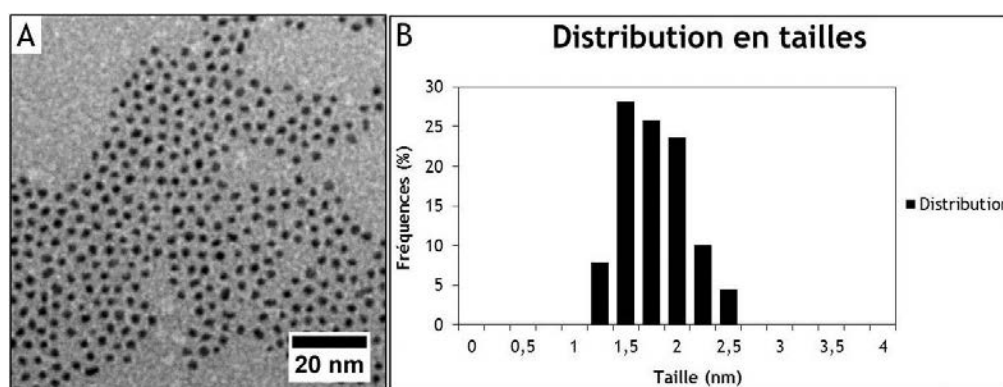


Figure 5-29 : (A) Image MET de nanoparticules de Pt- $C_{18}NH_2$ et (B) histogramme de tailles associées.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec les molécules 2-Clip- C_{14} susceptibles d'induire deux types d'organisation (hexagonale et linéaire). De la même manière que pour les molécules de TSB-3,5- C_{12} , nous avons déterminé une concentration de $2 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ par spectroscopie UV avec $\epsilon(2\text{-Clip-}C_{14}, 324 \text{ nm}) = 135064 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (déterminé par A. Six et en accord avec les travaux de Bakhma²⁹⁹). Il est à noter en revanche que l'observation de ces molécules à sec n'a pas été possible. Nous n'avons jamais visualisé le réseau de molécules en STM. Malgré cela, nous avons quand même poursuivi les expériences.

b) Caractérisations par MEB-HR

Comme échantillon témoin, nous avons déposé directement sur HOPG, sans dépôt préalable de tamis moléculaire mais dans les mêmes conditions par ailleurs, la même solution (10 μL) de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$. Comme nous l'avons vu plus haut, il n'y a pas d'organisation spécifique des nanoparticules (Figure 5-30-A et Figure 5-30-B). Différentes mesures FFT le confirment par l'absence de pics dans l'espace réciproque (Figure 5-30-C).

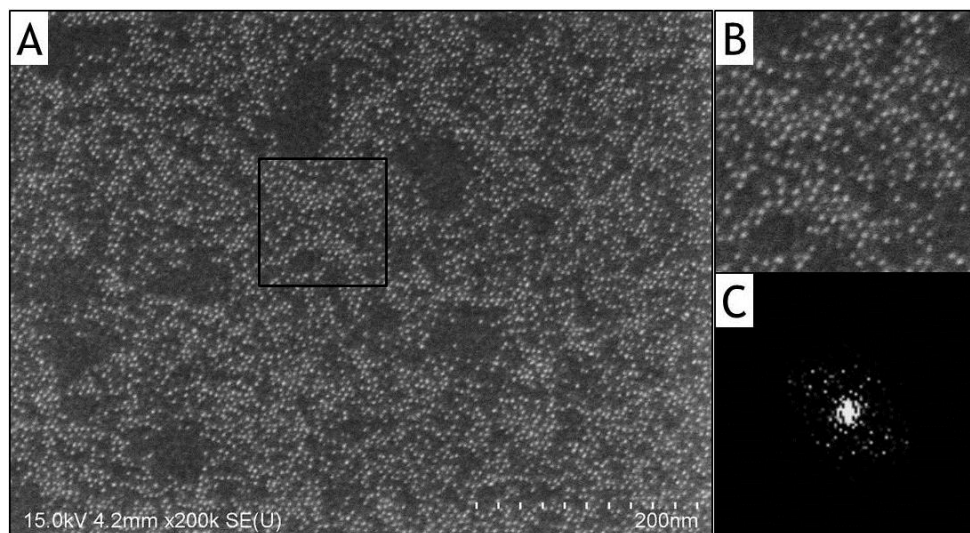


Figure 5-30 : Cliché (A) MEB-HR de nanoparticules de déposées sur HOPG; (B) zoom sur cette image et (C) FFT associée.

En utilisant le protocole décrit plus haut, nous avons étudié l'influence du réseau formé par les TSB-3,5- C_{12} sur l'organisation des nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$. Nous avons alors observé une majorité de zones dépourvues d'une organisation particulière. En revanche, un début d'organisation était visible localement. Les nanoparticules s'organisent en réseaux rectangulaire, dont les paramètres de mailles sont $A_1 = 5,3 \text{ nm}$, $B_1 = 5,8 \text{ nm}$ et $\Gamma_1 = 90^\circ$.

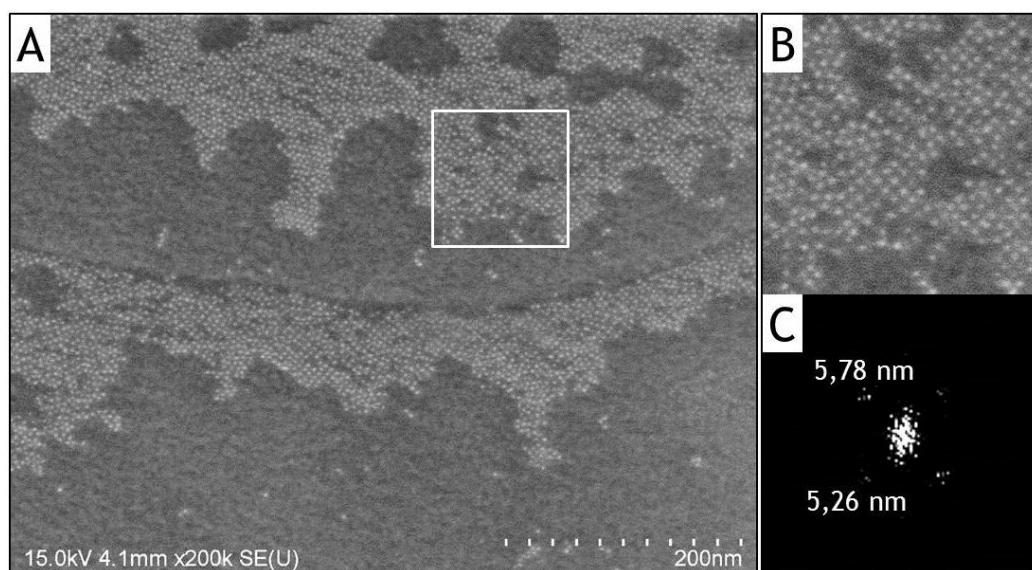


Figure 5-31 : Image (A) MEB-HR de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ déposées sur le tamis moléculaire formé par les TSB-3,5- C_{12} sur HOPG; (B) zoom sur cette image ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) et (C) FFT associée.

Contrairement à ce qui était attendu, cette organisation ne reproduit pas le réseau en nid d'abeilles hexagonal, où les paramètres de mailles, $a = b = 4,3 \text{ nm}$ et $\alpha = 90^\circ$, diffèrent de ceux mesurés ici. Une explication pourrait être que les nanoparticules sont insérées dans le réseau compact, ce qui serait compatible avec les valeurs de a et b mais avec un angle $\widehat{ab}$ différent de 20° . Les nanoparticules seraient alors posées sur le réseau compact, ce dernier ne possédant pas de pores. À l'heure actuelle, cette interprétation reste donc incomplète.

Concernant les dépôts sur les molécules 2-Clip- C_{14} , nous avons pu observer une organisation à moyenne distance des nanoparticules de $Pt-C_{18}NH_2$. Celle-ci a été confirmée par la FFT, où les nanoparticules s'organisent en réseau quasi-hexagonal ($A_2 = 4,1 \text{ nm}$, $B_2 = 4,45 \text{ nm}$, $C_2 = 4,65 \text{ nm}$ et $\Gamma_2 = 59^\circ$). En nous basant sur les valeurs obtenues en FFT et les valeurs théoriques des paramètres de mailles du tamis moléculaire ($a = 4,2 \text{ nm}$, $b = 4,35 \text{ nm}$, $c = 4,67 \text{ nm}$ et $B = 58,6^\circ$), il semble y avoir une corrélation entre ces derniers et les valeurs mesurées. Cette géométrie est compatible avec l'occupation d'un pore sur deux par une nanoparticule selon l'axe a et une occupation complète selon l'axe b (axes définis en Figure 5-10), et donc un pore sur deux également selon l'axe c , puisque $\vec{c} = \vec{a} + \vec{b}$. Nous obtenons ainsi un bon accord entre les distances mesurées par FFT et celles obtenues par le modèle théorique effectivement proche d'une structure hexagonale.

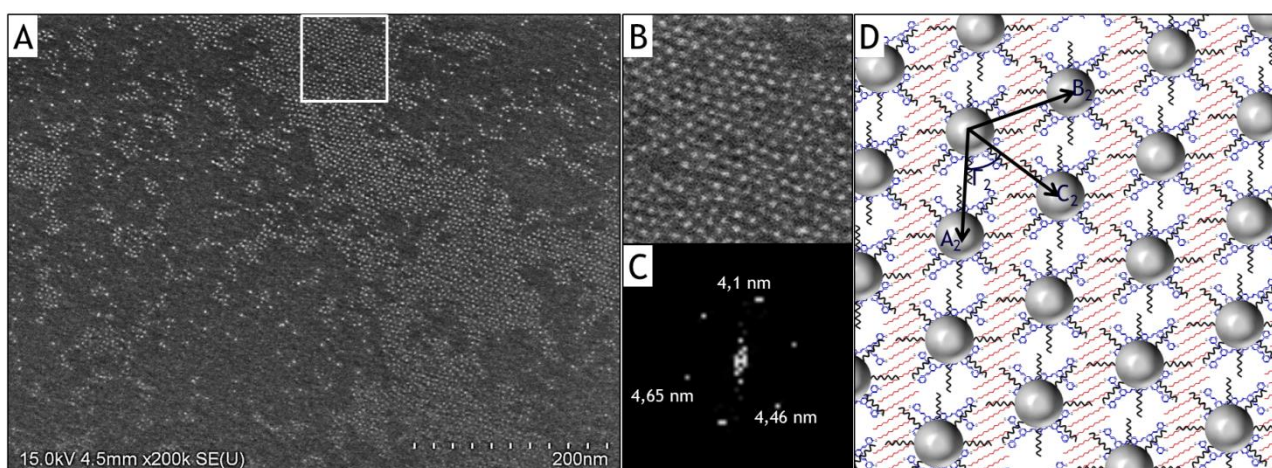


Figure 5-32 : Image (A) MEB-HR de nanoparticules de déposées $Pt-C_{18}NH_2$ sur le tamis moléculaire formé par les 2-Clip- C_{14} sur HOPG; (B) zoom sur cette image ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) et (C) FFT associée.

Sur le même échantillon, nous avons observé sur des domaines bien plus petits (de l'ordre de $100 \times 100 \text{ nm}^2$) une organisation similaire à celle observée en Figure 5-32 mais avec une réflexion supplémentaire (Figure 5-33). Celle-ci ne peut pas être expliquée entièrement par le modèle proposé auparavant. Bien que les valeurs expérimentales $A_3 = 4,02 \text{ nm}$, $B_3 = 4,68 \text{ nm}$ et $C_3 = 4,5 \text{ nm}$ pourraient correspondre au modèle proposé en Figure 5-32-D, la valeur $5,22 \text{ nm}$ n'apparaît pas (Figure 5-33-C). En nous basant sur les multiples images STM de molécules 2-Clip- C_{14} réalisées à l'interface liquide-solide, il est possible de proposer un modèle qui prend en compte les défauts (Figure 5-33-D). Plus particulièrement, ce modèle reprend ce qui a été observé pour les deux possibles configurations de l'assemblage des molécules 2-Clip- C_{14} (Figure 5-11). En effet, la présence simultanée d'une configuration bas-haut et haut-bas induit un décalage dans les domaines. Dans ces conditions, la valeur théorique de d est $5,23 \text{ nm}$ (Figure 5-33-E), ce qui correspond bien à la mesure FFT D_3 .

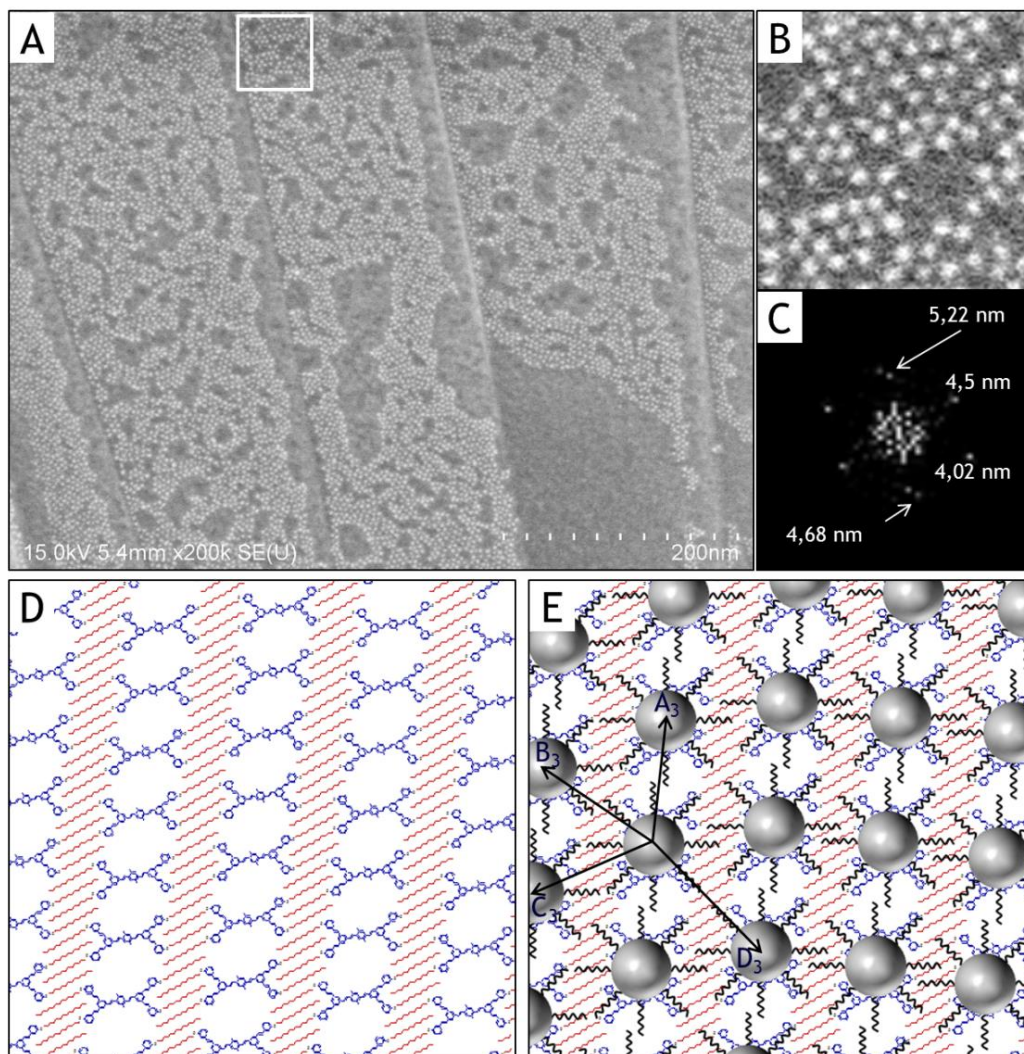


Figure 5-33 : Cliché (A) MEB-HR de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ déposées sur le réseau formé par les molécules de 2-Clip- C_{14} sur HOPG; (B) zoom sur une partie de l'échantillon ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) et (C) FFT associée; (D) et (E) modèle de l'assemblage de molécules avec des décalages comportant ou non les nanoparticules de platine expliquant l'arrangement observé.

Les expériences montrées ci-dessus ont toutes été réalisées avec des nanoparticules de platine dans du chloroforme. Cependant, les mêmes observations ont été faites en utilisant le toluène. En revanche, aucune conclusion n'a pu être tirée concernant les nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$ quant à l'influence des tamis moléculaires sur l'organisation de ces nanocristaux à cause de difficultés liées à la présence des agents stabilisants. En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre 3, la présence des agents stabilisants perturbe la visualisation en MEB-HR à cause d'une accumulation de charges de celles-ci.

À travers ces différentes expériences, nous avons pu confirmer un effet des molécules de TSB-3,5- C_{12} et 2-Clip- C_{14} sur l'organisation des nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$. Cependant, l'ordre obtenu ne se manifeste que sur de faibles distances. En vue d'étendre cette organisation à de plus grandes distances, nous nous sommes tournés vers des molécules 2-Clip fonctionnalisées.

2) Fonctionnalisation des molécules 2-Clip

a) Assemblages de molécules 2-Clip fonctionnalisées

Nous avons exploré le rôle possible d'une fonction chimique pouvant jouer le rôle d'accroche susceptible de se lier par chimisorption aux nano-objets. Pour des nanoparticules de platine et de CoPt, des fonctions acides carboxyliques chimisorbées sont souvent utilisées^{116,314}. C'est pourquoi nous avons choisi cette fonction chimique. Deux types de fonctionnalisation ont été faites, l'une sur un cyclophane, greffée au préalable sur la molécule 2-Clip-C₁₀, l'autre greffée directement sur le benzène central de la molécule. Ici, seul l'auto-assemblage de cette dernière (notée par la suite 2-Clip-C₁₀-Acide) est montré. L'ensemble de ce travail (synthèse et étude de l'auto-assemblage de ces molécules) a été réalisé par A. Six.

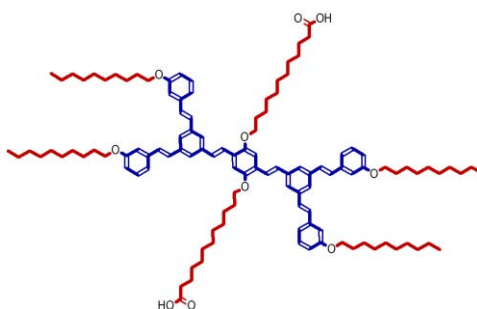


Figure 5-34 : Molécule 2-Clip-C₁₀-Acide.

Les molécules 2-Clip-C₁₀ sont susceptibles de former deux types de réseaux (compact et poreux) suivant la concentration¹⁸¹. Pour la molécule 2-Clip-C₁₀-Acide, il a donc été utilisé deux solutions de concentrations différentes : 10⁻⁴ mol.L⁻¹ (solution 1) et 10⁻⁶ mol.L⁻¹ (solution 2). Dans les deux cas, le solvant utilisé était le phényloctane et la caractérisation s'est faite par STM à l'interface liquide-solide. À l'inverse des molécules 2-Clip à étages où il y a un cyclophane qui surélève la fonction chimique, ici, il y a possibilité d'avoir une physisorption du groupement fonctionnel. Si tel est le cas, l'assemblage des molécules 2-Clip-C₁₀-Acide peut alors fortement différer de celui formé par la base seule. De plus, dans le cadre de notre étude, cela ne nous est pas favorable. En effet, afin de jouer le rôle de capteur, il est nécessaire d'avoir les groupements carboxyliques qui pointent perpendiculairement à la surface.

L'auto-assemblage des molécules 2-Clip-C₁₀-Acide a été étudié à l'interface liquide-solide. Dans le cas de la solution 1, il a été observé un réseau dense régulier (Figure 5-35-A). Les images ne sont systématiquement pas assez résolues pour distinguer les molécules individuellement. La fonction acide semble jouer un rôle néfaste à la régulation du STM. Néanmoins, des paramètres de maille ont pu être mesurés et sont $a = b = 2,7 \text{ nm}$ et $\alpha = 66^\circ$ (Figure 5-35-B). Ces paramètres de maille diffèrent fortement de ceux de la base en réseau compact. Différents modèles peuvent être proposés pour interpréter ces résultats. Parmi ceux-ci, le plus proche et malgré un écart dans l'angle de 20° est celui où les chaînes acides sont physisorbées sur la surface du graphite, avec $a = b = 2,8 \text{ nm}$ et $\alpha = 86^\circ$ (Figure 5-35-C), chaque fonction acide pouvant interagir avec la fonction acide de la molécule adjacente.

Concernant la solution 2, un réseau nanoporeux a été observé avec des paramètres de maille identiques à ceux mesurés pour l'auto-assemblage de molécules 2-Clip-C₁₀. Cela conduit à

un modèle où les molécules 2-Clip-C₁₀-Acide sont disposées de la même manière que les molécules 2-Clip-C₁₀ (Figure 5-9). Dans cette configuration, les chaînes acides peuvent être physisorbées dans les pores du tamis. Cependant, à cause des nombreux angles de torsions engendrés, il est plus favorable pour ces chaînes de pointer perpendiculairement à la surface. Comparé au graphite ou au 2-Clip-C₁₀, on attend de la fonctionnalisation acide un changement de la nature de la surface vers un caractère plus hydrophile.

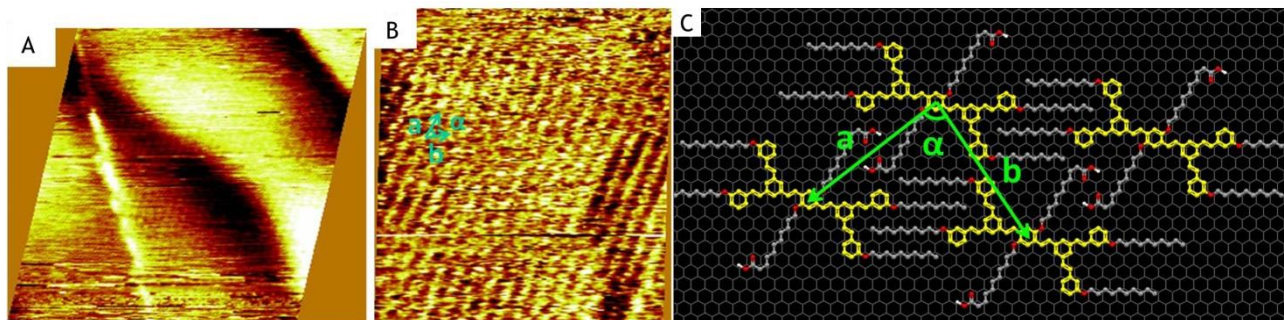


Figure 5-35 : Images STM de 2-Clip-C₁₀-Acide (solution 1) (A) à moyenne échelle ($70 \times 70 \text{ nm}^2$, $I = 14 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -818 \text{ mV}$), (B) à plus petite échelle ($42 \times 42 \text{ nm}^2$, $I = 10 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -653 \text{ mV}$) et (C) modèle proposé.

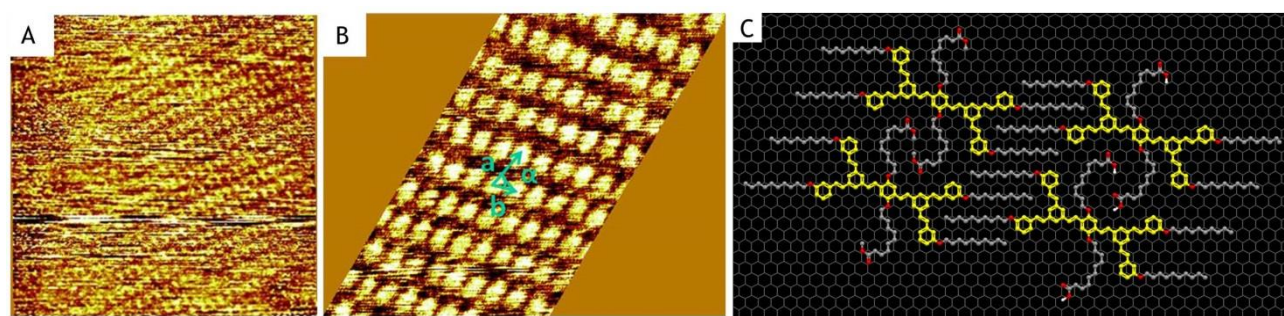


Figure 5-36 : Images STM de 2-Clip-C₁₀-Acide (solution 2) (A) à moyenne échelle ($90 \times 90 \text{ nm}^2$, $I = 17 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -965 \text{ mV}$), (B) à plus petite échelle, avec une correction de la dérive thermique ($42 \times 42 \text{ nm}^2$, $I = 17 \text{ pA}$ et $V_{\text{éch}} = -877 \text{ mV}$) et (C) modèle proposé.

Afin de confirmer ce changement, qui constituerait une signature de la fonctionnalisation acide, nous avons effectué des mesures d'angle de contact. Pour cela nous avons déposé une goutte d'eau sur graphite, puis sur graphite avec les molécules 2-Clip-C₁₀ et enfin sur graphite avec les molécules 2-Clip-C₁₀-Acide afin de mesurer l'angle de contact avec l'eau. Cette expérience est souvent utilisée pour vérifier le passage hydrophile vers hydrophobe lorsqu'une monocouche hydrophobe, de l'octadécyltrichlorosilane (OTS) par exemple, est greffée à la surface du verre ou d'un substrat de silicium¹⁶⁷ (Figure 5-37).

Nous avons donc conçu avec l'équipe de F. Charra un montage pour déposer une goutte de taille contrôlée. Pour cela, nous avons prélevé à l'aide d'une seringue de l'eau millipore (18 MΩ) et avons placé et fixé la seringue en contact direct avec un moteur pas à pas. C'est le même type de moteur qui est utilisé pour le STM pour approcher ou rétracter la tête STM. Ici, nous avons un contrôle manuel de ce moteur, nous permettant alors de choisir la force à appliquer pour appuyer sur le piston de la seringue. À quelques millimètres se trouve un support sur lequel il y a notre échantillon. Une caméra est alors placée face au substrat pour pouvoir prendre des

images d'angle de contact entre les surfaces de la goutte et du substrat. Afin d'apporter plus de contraste et mieux voir l'angle de goutte, l'échantillon est illuminé par devant et derrière.

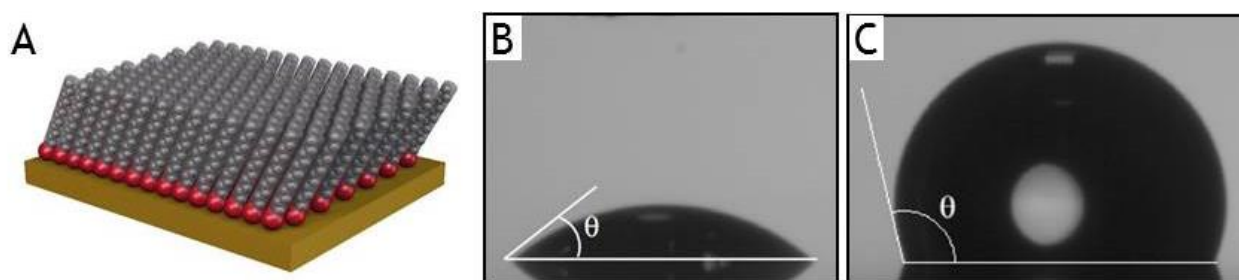


Figure 5-37 : (A) Représentation schématique d'une SAM d'alcane, (B) mesure d'angle de contact (goutte d'eau) sur (B) surface hydrophile (SiO_2) et (C) surface hydrophobe (SiO_2 silanisé)¹⁶⁷.

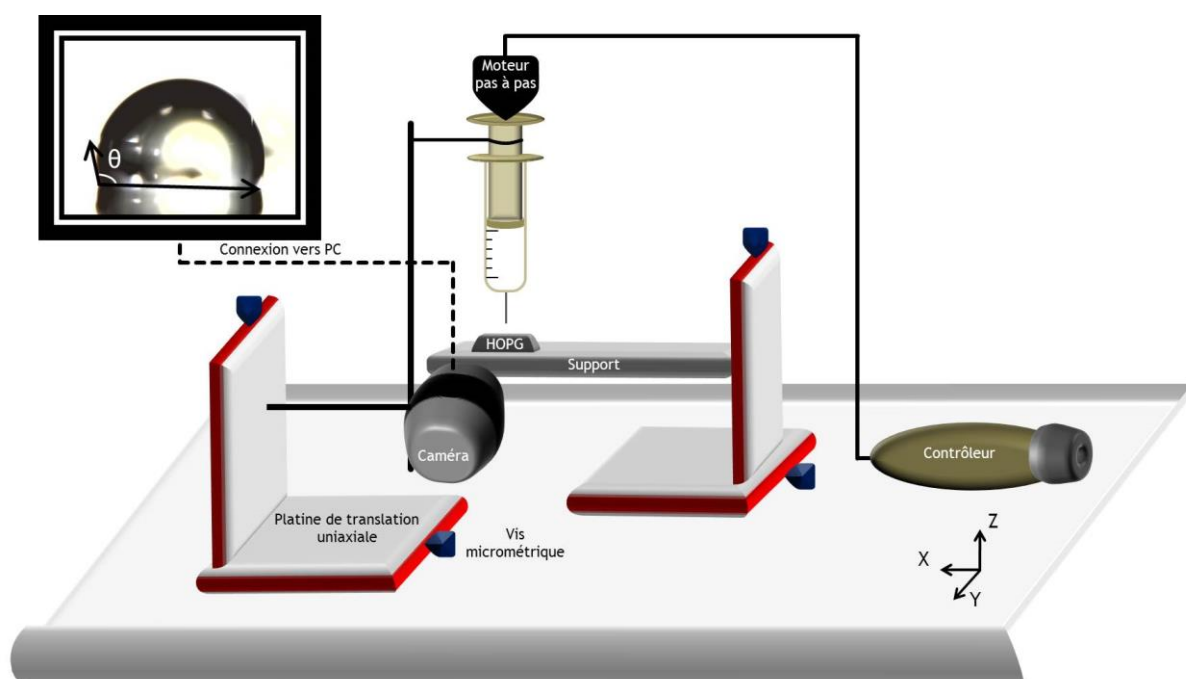


Figure 5-38 : Schéma du montage de mesure de l'angle θ d'une goutte d'eau sur surface.

Dans ces conditions, nous avons mesuré les angles d'une goutte d'eau sur graphite HOPG fraîchement clivé avec les molécules 2-Clip- C_{10} et sur graphite avec les molécules 2-Clip- C_{10} -Acide. Dans le premier cas, nous avons mesuré un angle de 63° ce qui correspond à une surface hydrophile (inférieur à 90°). Lorsque ce sont des molécules 2-Clip- C_{10} -Acide qui sont déposées, l'angle de goutte mesurée est de 55° (Tableau 5-1).

	Graphite	Graphite + 2-Clip- C_{10}	Graphite + 2-Clip- C_{10} -Acide
Angle de goutte	66°	63°	55°

Tableau 5-1 : Angle de goutte d'eau mesuré sur graphite, graphite + 2-Clip- C_{10} et graphite + 2-Clip- C_{10} -Acide.

Cette augmentation du caractère hydrophile semble indiquer que les groupements acides sont pointés vers la surface. Néanmoins l'écart relatif est très faible et cela peut s'expliquer par la faible densité de fonctions acide sur l'ensemble de l'échantillon. Il y a environ une fonction par 2 nm^2 , ce qui représente une densité bien plus faible à celle de molécule d'OTS sur SiO_2 ³¹⁵ (une fonction par $0,6 \text{ nm}^2$).

En complément de l'étude de l'auto-assemblage des molécules de 2-Clip- C_{10} -Acide sur graphite, nous avons analysé la capacité d'accrochage de la nanoparticule par une telle fonction acide. Pour cela, nous avons réalisé un substrat modèle en déposant une monocouche auto-assemblée de thiols fonctionnalisés (SAM pour Self-Assembled Monolayer) sur substrat d'or (111).

b) Validation du protocole de dépôt

Plusieurs équipes et notamment celle de l'équipe de F. Charra, par l'intermédiaire du D^r Jaouen, utilisent ce procédé¹³⁰. Dans un premier temps, il est nécessaire d'avoir un substrat d'or présentant une face cristalline (111). Pour cela, une évaporation d'or sur mica a été faite. Ensuite, cet échantillon est soumis à une flamme d'hydrogène de telle sorte à obtenir une surface dense d'orientation $\langle 111 \rangle$ présentant la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ typique des surfaces non contaminée. Puis, ce substrat est nettoyé et rincé à l'éthanol absolu et immergé dans une solution de molécules de thiols fonctionnalisés diluées dans de l'éthanol absolu ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) durant plusieurs heures. L'échantillon est alors retiré de la solution, rincé à l'éthanol et séché. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé du dodécane-thiol ($\text{C}_{12}\text{-SH}$, noté par la suite DDT) terminé par un méthyle et de l'acide mercaptoundécanoïque ($\text{COOH-C}_{11}\text{-SH}$, noté par la suite MUA) terminé par une fonction acide carboxylique. Trois échantillons ont été préparés. Le premier avec du DDT, le second avec du MUA et le dernier avec un mélange des deux molécules (1 molécule de MUA pour 4 molécules de DDT). Ensuite, chaque échantillon est immergé durant quelques heures dans une solution de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ dans l'heptane, dont la concentration particulière est de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces trois échantillons sont ensuite séchés puis analysés en MEB-HR. De plus, une référence a été préparée en immergeant un substrat d'or monocristallin dans une solution de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ de même concentration sans formation préalable de SAM.

Cette référence montre qu'il n'y a pas d'organisation particulière des nanoparticules sur or, avec une densité de nanoparticules sur une surface très faible (Figure 5-39-A). Ce résultat est semblable à celui observé sur HOPG. Concernant l'échantillon avec la SAM de DDT, le constat est très similaire (Figure 5-39-B). Concernant le mélange DDT-MUA (4:1), deux situations étaient visibles sur l'échantillon (Figure 5-39-C). La première est semblable à ce qui a été observé pour la référence et l'échantillon avec la SAM de DDT, i.e. peu d'organisation et des nanoparticules très diluées. La seconde situation consiste en une augmentation locale de la densité de nanoparticules sur la surface, toujours sans organisation nette. Celle-ci est alors attribuée au MUA, seul élément non présent pour les autres échantillons. Lorsqu'il y a une SAM de MUA, nous retrouvons beaucoup plus de domaines compacts (Figure 5-39-D) et parfois même des multicouches sont visibles (Figure 5-39-E).

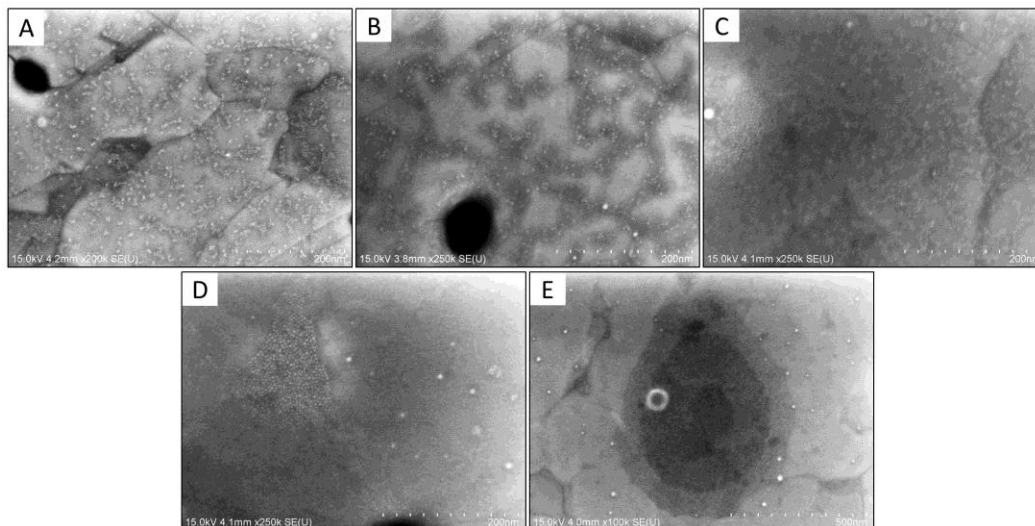


Figure 5-39 : Clichés MEB-HR de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ (A) sur or, (B) sur or avec une SAM de DDT, (C) sur or avec un mélange de SAM de DDT-MUA et (D) sur or avec une SAM de MUA avec une monocouche et (E) plusieurs couches.

Lorsqu'il y a une fonction acide, nous retrouvons donc principalement des nanoparticules organisées localement de manière compacte plutôt qu'une répartition aléatoire de celles-ci. Or, ici, la surface de l'échantillon est polaire (contrairement aux autres échantillons) et les ligands sont très peu polaires. Les interactions de ce type sont alors très peu favorables ce qui explique par exemple pourquoi un alcane est très peu soluble dans l'eau. Cela montre qu'il y a une faible affinité entre les nanocristaux de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ et le MUA. Cette preuve est appuyée par l'expérience réalisée avec le DDT seul.

Cette étude montre que les dépôts successifs de 2-Clip- C_{10} -Acide puis de nanoparticules de platine n'est la meilleure solution. Il y aura probablement la formation de domaine compact, comme observé précédemment. Une solution pour y remédier serait alors de changer l'extrémité de la fonction des alkylamines par une fonction acide par exemple. Cette solution n'est pas compatible avec notre synthèse, car l'acide carboxylique forme une mousse lors de l'ajout du NaBH_4 . C'est pourquoi nous avons travaillé post-synthèse et effectué un échange de ligands.

c) Échange de ligands

Afin d'augmenter la probabilité d'avoir un assemblage dirigé de nanoparticules, nous avons imaginé un système où il y a une interaction entre le cœur métallique et la fonction acide des molécules 2-Clip- C_{10} -Acide. La méthode du dépôt successif ne semble pas être favorable à cause de la faible affinité entre les fonctions acide (polaires) et l'agent stabilisant (peu polaire). Au lieu d'utiliser cette méthode, où les nanoparticules sont amenées vers un tamis moléculaire fonctionnalisé, nous avons voulu tester une approche quasi inverse. L'idée est de réaliser un échange de ligands entre l'alkylamine et les molécules 2-Clip- C_{10} -Acide. En soi, la stratégie est la même, i.e. avoir une fonction acide greffée sur le cœur métallique. La différence ici est que nous ne savons pas s'il y aura ou non un assemblage sur graphite. Au vu des différents groupements déjà greffés sur les molécules 2-Clip et les auto-assemblages observés^{128,296-299}, cette expérience a des chances de succès.

Des expériences d'échanges de ligands ont déjà été réalisés sur des nanoparticules de cuivre³¹⁶ et de ferrites^{317,318} (γ -Fe₂O₃) notamment. Afin d'évaluer la faisabilité de l'échange de ligand, nous avons établi un protocole basé sur l'article de Meldrum³¹⁸. Dans cet article, Meldrum décrit la synthèse des nanoparticules de γ -Fe₂O₃ préparée en solution aqueuse. Puis après avoir fait évaporer le solvant, 400 mg d'acide laurique dispersés dans de l'éthanol sont ajoutés au précipité. Ensuite, le mélange est soumis à l'ultrason. Enfin, après avoir changé de solvant plusieurs fois de suite, les nanoparticules sont caractérisées. Dans notre cas, nous reprendrons uniquement les deux premières étapes où la finalité est de déposer les molécules sur le précipité.

Nous sommes donc partis d'une solution de Pt-C₁₈NH₂ à $6,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ dans 2 mL (concentration particulaire) dans du chloroforme et avons préparé en parallèle une solution de 2-Clip-C₁₀-Acide ($3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ dans 2 mL) dans le toluène. Ici, nous avons choisi d'avoir 2 molécules de 2-Clip-C₁₀-Acide pour une nanoparticule de Pt-C₁₈NH₂. Pour ce test préliminaire, nous avons privilégié l'excès du nouveau ligand. Après avoir séché le chloroforme, nous avons ajouté 900 μ L de la solution de molécules de 2-Clip-C₁₀-Acide, puis avons évaporé le toluène. Nous avons ensuite ajouté 1 mL de chloroforme et avons agité mécaniquement *via* un vortex pendant 1 minute. Le solvant est alors séché puis 5 mL d'éthanol sont ajoutés et le tout est mis à centrifuger. Cette étape permet de retirer l'oleylamine qui n'est plus en interaction avec les nanoparticules. Enfin, le surnageant est supprimé et après avoir ajouté 2 mL de chloroforme, la solution est centrifugée.

Après avoir préparé cette solution, notée par la suite Pt-2-Clip-C₁₀-Acide, des spectres infrarouges ont été faits pour caractériser les solutions et vérifier que l'échange de ligands a eu lieu. En effet, cette technique très utilisée pour caractériser l'échange de ligands. Par exemple, il a été observé en infrarouge le changement de ligand de nanoparticules de cuivre. Initialement entourée de triphenylphosphine, ces dernières ont été échangées par du dodecylamine et de l'acide oléique. Dans cette configuration et spécifiquement vis-à-vis de l'acide oléique, il n'a pas été observé sur le spectre des nanoparticules la bande d'élongation C=O après échange de ligands. En revanche, il a été observé les bandes correspondent à des élongations symétriques et antisymétriques de la fonction COO⁻, noté respectivement $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$. Pour justement vérifier si nous avons le même phénomène, nous avons effectué un spectre infra-rouge des molécules de 2-Clip-C₁₀-Acide, de Pt-2-Clip-C₁₀-Acide, mais aussi d'oleylamine et de Pt-C₁₈NH₂.

Les spectres ont été réalisés par le D^r Tremblay (MONARIS) sur un spectromètre Bruker Equinox 55 par réflexion. Un volume de 10 μ L est déposé sur un miroir et des spectres par réflexion ont été pris. Dès lors où il n'y a plus les pics caractéristiques du solvant, nous savons que les spectres sont effectués sur un film mince de particules ou molécules. En utilisant cette technique, nous avons pu déterminer s'il y avait ou non la présence des bandes caractéristiques $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$. Bien que les spectres aient été réalisés sur une large gamme de nombre d'onde (4000 cm⁻¹ à 600 cm⁻¹), nous ne montrons que la gamme 1800 cm⁻¹-1000 cm⁻¹ (Figure 5-40). C'est dans cette gamme que nous retrouvons normalement les bandes d'élongations $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ à 1370 cm⁻¹ et 1594 cm⁻¹ respectivement. Il est important de noter que dans cette étude nous n'avons pas fait un spectre du mélange entre la molécule 2-Clip-C₁₀-Acide et l'oleylamine car une caractérisation d'un mélange d'oleylamine et d'acide oléique a déjà été réalisée au laboratoire auparavant. Il a alors été montré qu'il y avait une réaction acido-basique entre les deux molécules formant alors un carboxylate dont les bandes $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ont

été détectées par spectrométrie infrarouge. Dans notre cas et en nous basant sur des résultats similaires obtenus toujours au laboratoire d'accueil, nous pensons qu'il y aura probablement la formation d'un carboxylate, due à la présence de l'oleylamine, mais qui sera adsorber chimiquement sur le métal³¹⁶.

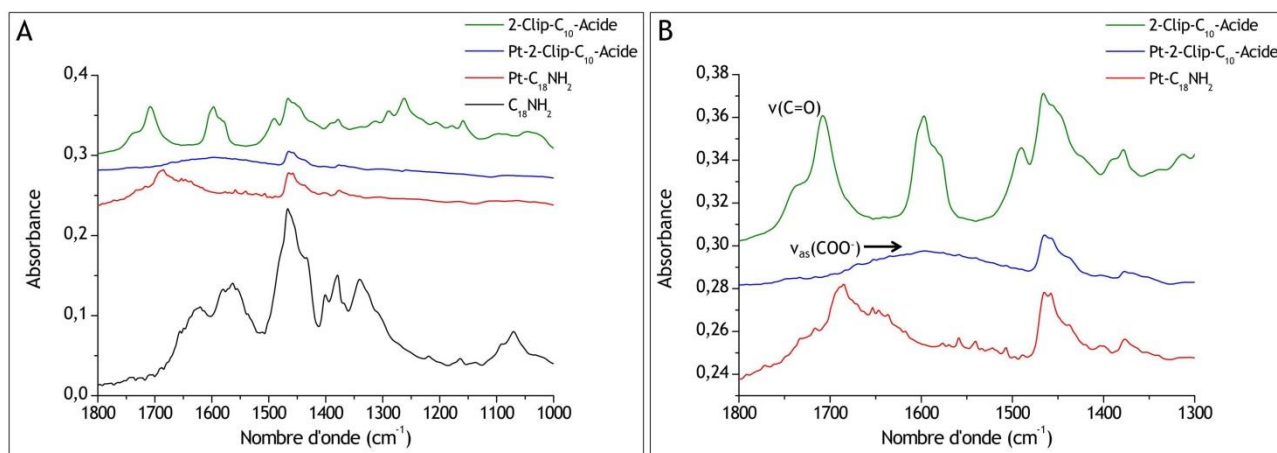


Figure 5-40 : (A) Spectres infrarouges de C₁₈NH₂, Pt-C₁₈NH₂, Pt-2-Clip-C₁₀-Acide et 2-Clip-C₁₀-Acide et (B) zoom de ces spectres dans la gamme 1800 - 1300 cm⁻¹.

Hormis pour l'oleylamine, nous avons obtenu un signal qui est malheureusement très faible. Toutefois, nous avons pu comparer les spectres de 2-Clip-C₁₀-Acide, Pt-2-Clip-C₁₀-Acide et Pt-C₁₈NH₂. Si nous comparons le spectre de la molécule 2-Clip-C₁₀-Acide et celui des nanoparticules avec la même molécule, nous voyons que la bande à 1710 cm⁻¹ n'est plus présente. Or ce pic correspond à la bande d'élongation C=O. Aussi, une bande assez large vers 1600 cm⁻¹ apparaît sur le même spectre. Ce constat est fort encourageant car cette bande correspond justement à la bande v_{as}(COO⁻). Ces deux observations laissent donc penser que nous avons bien eu un échange de ligands. En revanche, la bande v_s(COO⁻) n'a pas pu être distinguée sur ces spectres. La raison vient du fait que dans cette gamme de nombre d'onde, il y a aussi la bande d'élongation des méthyles. Étant donné qu'il y a 4 fonctions méthyles sur une molécule 2-Clip-C₁₀-Acide et une quantité non négligeable d'oleylamine, donc encore plus de groupement méthyles, la visualisation de la bande v_s(COO⁻) est alors fortement délicate.

Cette expérience a montré que l'échange de ligands était possible et que nous pouvions avoir donc les molécules de 2-Clip-C₁₀-Acide greffées sur la nanoparticule. Cependant, la manière dont ces molécules sont adsorbées reste inconnue. Plus particulièrement, nous pourrions imaginer qu'une seule molécule soit liée à deux nanoparticules. Afin de vérifier cela et surtout pour s'assurer qu'il y avait une organisation des nanoparticules, nous avons alors effectué un dépôt sur HOPG. Cependant, les images ne sont pas exploitables car il y a un excès de molécules 2-Clip-C₁₀-Acide qui gêne la visualisation en MEB-HR.

Conclusion

Différentes méthodes de dépôt et techniques de caractérisations ont été utilisées pour induire et observer un assemblage dirigé de nanoparticules. Malgré la difficulté à visualiser des nanoparticules en STM, chacune de ces méthodes a permis de comprendre au mieux comment se faisait précisément l'arrangement des nanoparticules. *Via* la méthode par sédimentation et l'expérience corona, nous avons la preuve que les nanoparticules se positionnaient dans les pores du tamis moléculaire. Aussi, grâce à des mesures réalisées en AFM à l'interface liquide-solide, il a été observé des multicouches de TSB-3,5-C₁₂ pour des concentrations de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Ce résultat brise l'image que nous avons des expériences réalisées en STM à l'interface liquide-solide.

Dans le cas des molécules 2-Clip-C₁₄, synthétisées récemment à l'IPCM par le groupe Polymère, nous avons mis en évidence un effet du tamis moléculaire sur l'assemblage des nanoparticules. Une organisation quasi-hexagonale des nanoparticules a été observée sur des distances plus ou moins grandes. En outre, un effet inattendu d'arrangement des nanoparticules qui ne peut être provoqué que par les défauts du tamis moléculaire a été mis en évidence.

Afin d'élargir nos possibilités et d'avoir un probable meilleur contrôle de l'assemblage de nanoparticules à longue distance, nous avons réussi à lier les molécules 2-Clip-C₁₀-Acide aux nano-objets. Cette approche diffère fortement de ce qui a été réalisée dans les expériences précédentes. Au lieu de former le tamis moléculaire puis de déposer les nanoparticules dessus, ici l'idée est de faire interagir les molécules qui vont constituer le tamis aux nanoparticules puis de les déposer sur substrat. Il sera alors possible de voir si le « groupement fonctionnel », qui est la nanoparticule, va gêner ou non l'assemblage des molécules et donc l'organisation du tamis moléculaire. Nous serons en mesure de le comparer au réseau formé par les molécules 2-Clip-C₁₀-Acide. *Via* ces différents résultats, nous espérons retrouver des résultats similaires à ceux obtenus avec les molécules 2-Clip-C₁₄, mais aussi les molécules 2-Clip-C₁₀ fonctionnalisées.

Conclusion générale et perspectives

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur trois aspects distincts que sont la synthèse, la mise en ordre chimique et l'organisation sur surface de nanoparticules métalliques. Ces différents aspects sont à maîtriser dans l'optique d'avoir un système qui puisse être utilisé pour l'enregistrement magnétique.

Utilisée depuis plus d'une dizaine d'années au laboratoire, la synthèse par transfert de phase liquide-liquide (TPLL) a été utilisée pour former des nanoparticules monométalliques (Pt et Pd) et bimétalliques (CoPt et PdPt) sphériques. Bien que nous soyons capables de moduler la taille (de 2 nm à 5 nm), nous n'arrivons pas à synthétiser des nanoalliages avec une anisotropie de forme contrôlée. Dans le cas de nanoalliages magnétiques, l'anisotropie de forme permettrait d'avoir un contrôle de l'alignement des moments magnétiques. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur le procédé polyol, où il a été montré qu'il y avait un contrôle de forme possible. Actuellement, seules des nanoparticules sphériques ont été synthétisées et des travaux portant sur le contrôle de forme sont en cours. Il sera alors nécessaire de comprendre plus en détail les mécanismes de formation des nanoparticules lors de cette synthèse. Nous pourrions alors lever le mystère qui règne sur la nécessité d'avoir un ratio non équimolaire pour former des nanoparticules équiatomiques de CoPt. L'un des très grands avantages de cette synthèse est le meilleur contrôle en composition (composition homogène à ± 1 % contre une homogénéité de l'ordre de ± 3 % pour la synthèse par TPLL). En revanche, il est très difficile de retirer le fort excès d'agents stabilisant. En effet, grâce à une analyse élémentaire, nous avons prouvé qu'il y avait 10 % en masse de nanoparticules métalliques, les 90 % restants correspondant donc à l'acide oléique (60 %) et l'oleylamine (30 %). Ceci rend difficile la bonne caractérisation des nanoparticules par MET-HR, MEB-HR et STM. D'où la nécessité d'améliorer le protocole afin de diminuer la présence des agents stabilisants tout en conservant la stabilité de la solution colloïdale de CoPt.

Bien que plus simple et rapide à mettre en œuvre, cette synthèse ne permet pas de former des nanocristaux qui soient chimiquement ordonnés. Cela a notamment été confirmé par des analyses en MET-HR et par les valeurs de températures de blocage, très inférieures à celles déterminées pour le matériau massif, pour une structure chimiquement ordonnée. Comme il est souvent réalisé par différents groupes de chercheurs, nous avons cherché à induire une mise en ordre chimique des nanoparticules de $(\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50})_{\text{Polyol}}$, i.e. une transition d'un état métastable A_1 vers une phase ordonnée. Pour cela, différents recuits ont été expérimentés et ont confirmé que nous avions une mise en ordre qui débutait à environ 430 °C pour des nanoparticules de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ l'ordre de 3 nm. Cependant, il est essentiel de retenir qu'il y a toujours, pour cette composition, un mûrissement d'Ostwald qui conduit à une hétérogénéité en taille, forme et composition. Nous avons déterminé par recuit *in situ* que ce phénomène débutait à la montée entre la température ambiante et 400 °C, phénomène qui est amplifié lorsque le traitement thermique est réalisé *ex situ* sur graphite.

Loin d'être capable de conserver l'intégrité des nanoparticules après recuit à cause du mûrissement d'Ostwald, nous avons opté pour l'étude de la mise en ordre de nanocristaux de $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$. Cette étude a été réalisée pour montrer qu'il était possible d'avoir, après recuit, une conservation de la taille, de la forme et de la composition. De plus, les propriétés magnétiques

de ce matériau à l'état massif, notamment la constante d'anisotropie magnétique, sont assez intéressantes pour envisager des applications dans l'enregistrement magnétique. Par un recuit *in situ*, nous avons aussi observé un début de mise en ordre à 400°C. Bien que nous n'ayons pas réussi à prouver ou non que la conservation demeurerait inchangé lors du recuit, nous avons observé une bonne uniformité du diamètre moyen et de la forme pour des nanocristaux de $(\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67})_{\text{Polyol}}$. De plus, le protocole de recuit utilisé ne permet pas la mise en ordre de toutes les nanoparticules. D'où l'importance d'optimiser ce dernier pour induire une mise en ordre totale et pouvoir ainsi caractériser magnétiquement un échantillon homogène. En effet, aucune caractérisation magnétique n'a pu être effectuée après recuit car il y avait, d'une part, une hétérogénéité (cas du $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$) et, d'autre part, la coexistence de nanoparticules ordonnées et désordonnées (cas du $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ et $\text{Co}_{33}\text{Pt}_{67}$).

Comme nous l'avons fréquemment vu dans ce manuscrit, des nanocristaux ordonnés chimiquement n'apportent pas de valeurs ajoutées aux systèmes actuels pour l'enregistrement magnétique s'il n'y a pas un contrôle positionnel de ceux-ci sur substrat. Par l'intermédiaire de réseau organique bidimensionnel poreux auto-assemblés sur graphite, nous avons montré par MEB-HR qu'une organisation quasi-hexagonale sur de moyennes distances ($400 \times 400 \text{ nm}^2$) était possible. Ce résultat diffère fortement de ce qui est observé sans ce même réseau, où aucune organisation sur moyennes et larges distances n'est présente. Afin d'apporter plus de précision, nous allons essayer des caractérisations par MET, où la résolution est meilleure en utilisant une grille de MET recouverte de graphène. En effet, des résultats récents ont montré que l'auto-assemblage de molécules de TSB-3,5 et 2-Clip est réalisable sur un feuillet de graphène. Bien qu'une optimisation de la régularité de l'assemblage dirigé soit à entreprendre en premier lieu, ce résultat permet d'envisager différentes expériences clés. La première concerne le recuit *in situ* de nanoparticules de CoPt organisées via l'un des tamis moléculaire utilisé ici. La seconde est liée à la possibilité de déposer le feuillet de graphène sur n'importe quelle surface grâce aux avancées concernant le transfert de ce matériau sur différents substrats (mica, verre,...). De ce fait, nous pouvons envisager une réelle substitution des supports magnétiques sur silicium actuels par notre système {graphène - tamis moléculaire - CoPt}, dans l'optique d'une augmentation de la capacité de stockage. Enfin, toujours dans ce cadre-là, l'étude de l'assemblage de nanoparticules modèle de platine en utilisant des tamis fonctionnalisés (2-Clip- C_{10} -Acide notamment) pourrait faciliter l'assemblage dirigé sur graphite et graphène.

Annexes : Les techniques de caractérisations

L'essor des différentes méthodes de fabrication de nanoparticules a été accompagné d'un fort développement des techniques de caractérisation, notamment des microscopies électroniques et de champ proche. Nous allons détailler ces deux types de microscopies qui ont été omniprésentes et nécessaires durant le travail de thèse.

➤ La microscopie électronique

Afin d'observer des nanoparticules de l'ordre du nanomètre, il faut utiliser un rayonnement tels que la longueur d'onde de cette dernière soit inférieure à la taille des nanoparticules. Or, dans le cas de nanoparticules il faudrait utiliser des rayons X et il n'est pas possible de faire des microscopes possédant ce type de rayonnement électromagnétique. En revanche, il a été montré par De Broglie qu'il y avait une dualité corpuscule-onde. En d'autres termes, il est possible d'utiliser une source non ondulatoire comme rayonnement. Par exemple, en utilisant un faisceau d'électron ayant une tension d'accélération de 200 kV, la longueur d'onde de celui-ci est de $2,5 \text{ pm}^{319}$ (bien inférieur à 1 nm). Il a été alors réalisé en 1931 le premier microscope électronique en transmission par Ernst Ruska³²⁰.

Les microscopes électroniques fonctionnent de manière semblable à un microscope optique : un faisceau lumineux traverse un ensemble de lentilles et illumine l'échantillon étudié. Selon l'épaisseur de ce dernier, l'observation peut se faire en transmission et/ou en réflexion. Ces deux concepts, ainsi que la possibilité d'utiliser un faisceau d'électrons ont conduit à la réalisation de deux types de microscopes électroniques : le Microscope Électronique à Transmission (MET) et le Microscope Électronique à Balayage (MEB). Durant la thèse nous avons travaillé sur un MET JEOL 1011 et un MET-HR JEOL 2100 F. Quant au MEB nous avons utilisé un JEOL JSM5510LV et un MEB-HR Hitachi SU-70 (Figure 6-1).

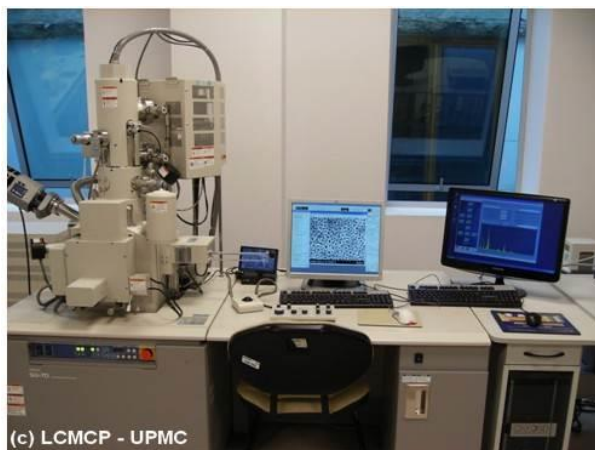


Figure 6-1 : Photo du MEB-HR utilisée durant la thèse.

⌘ Le microscope électronique à transmission

Dans un MET, le faisceau d'électrons est formé grâce à un canon à électrons qui peut-être soit thermoélectronique soit à émission de champ. Dans le premier cas, un filament en tungstène ou en hexaborure de lanthane (LaB_6) placé dans un tube cathodique est chauffé et émet des électrons. Ces derniers sont attirés par une anode qui se trouve en dessous une grille de commande permettant de contrôler l'émission du canon (wehnelt). Puis une série d'anodes placées en dessous de ce système permet l'accélération des électrons jusqu'à la tension souhai-

té. Dans le second cas, c'est un champ électrique qui est appliqué entre un filament en tungstène et une anode qui se trouve juste en dessous. De par une géométrie différente et la nécessité d'un vide plus poussé, les canons à effet de champ permettent d'avoir une meilleure brillance et surtout une meilleure résolution que les MET ayant un canon thermoélectronique.

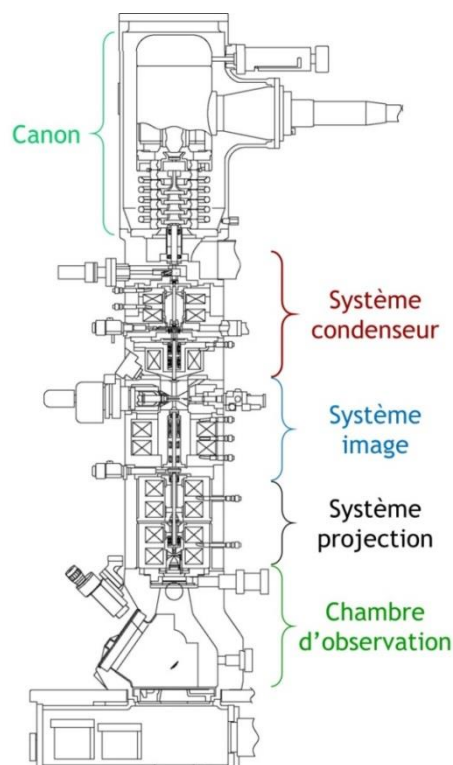


Figure 6-2 : Schéma en coupe de la colonne d'un MET haute résolution JEOL JEM 2100F³²¹.

Le faisceau d'électrons formé traverse une série de lentilles électromagnétiques (contrairement au microscope optique où les lentilles sont des lentilles optiques en verre) permettant de faire dévier ou focaliser le faisceau. Il est possible de décomposer cette série de lentilles en trois systèmes distincts : un système condenseur, un système de formation de l'image et un système de projection (Figure 6-2). Le premier système permet de former l'image de la source sur l'échantillon. Un diaphragme condenseur est placé afin d'avoir un faisceau quasi perpendiculaire à la surface de l'échantillon, ce qui permet d'avoir un meilleur contraste sur les images ou sur les pics de diffraction électroniques. Dans le second système se trouve l'échantillon intercalé entre deux lentilles objectives. La lentille objectif se trouvant en dessous de l'échantillon donne alors une première image de l'échantillon. De plus, la résolution de l'image est fortement dépendante des aberrations de celle-ci. Enfin, le dernier système permet soit une visualisation de l'image de l'échantillon en mode image, soit une visualisation des diagrammes de diffraction.

⌘ Le microscope électronique à balayage

Le principe de formation du faisceau électronique est sensiblement le même, i.e. une source d'électrons est accélérée et traverse un système de lentilles condenseur. Cependant, à l'inverse du MET, le faisceau d'électrons n'est pas transmis mais est réfléchi. Le MEB ne permet donc qu'une reconstitution de la surface. En effet, la source d'électrons joue le rôle de sonde et va exciter l'échantillon en surface. Les électrons réémis sont analysés par différents détecteurs. Selon la nature des électrons détectés (Figure 6-3), il est possible de reconstituer soit une image

de la surface, soit une cartographie de l'échantillon et/ou de déterminer la composition chimique d'une surface donnée.

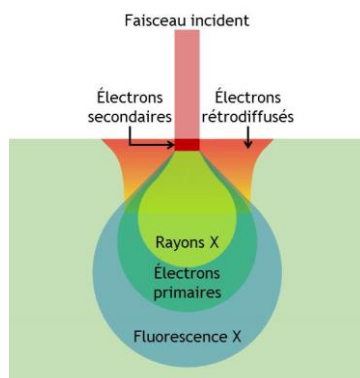


Figure 6-3 : Poire d'interaction (modifié d'après ⁸).

Dans le premier cas, ce sont les électrons secondaires ou les électrons rétrodiffusés qui sont détectés. Ils sont de faible énergie et sont très facilement attirés par le détecteur associé. Ces derniers proviennent de la surface (environ 10 nm). En revanche, les électrons rétrodiffusés possèdent une énergie plus importante (jusqu'à 30 keV) et proviennent d'une profondeur plus importante. De plus, ces électrons sont dépendants du numéro atomique des atomes composant l'échantillon. Plus l'atome est lourd, plus le nombre d'électrons réémis est grand. Ceci se traduit alors par un contraste sur une image MEB où les atomes lourds vont paraître brillants et les atomes plus légers paraîtront sombres.

Enfin, *via* un MEB ou un MET, il est possible de déterminer la composition chimique en utilisant un spectromètre d'énergie dispersive, appelé par la suite détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Ce ne sont pas des électrons qui sont détectés mais des rayons X. Le faisceau d'électrons éjecte un électron de cœur d'un atome, ce qui a pour effet d'exciter l'atome. Ce dernier revient à son état fondamental par des recombinaisons électroniques. L'énergie nécessaire à ces recombinaisons est alors libérée sous forme de rayons X ou d'électrons Auger. Chaque rayon X est propre à un atome de numéro atomique Z . En traçant l'intensité de l'énergie en fonction de l'énergie, il est possible de remonter à la nature chimique des atomes présents ainsi que la composition d'une surface.

Il y a principalement deux aspects qui diffèrent entre un MEB et un MET. Le premier est la tension d'accélération qui dans le cas du MEB est de l'ordre de 20 kV, contrairement au MET où les tensions sont très souvent comprises entre 100 kV et 300 kV, selon les appareils. Aussi, dans le cas d'une caractérisation par MET l'échantillon doit être assez fin pour que le faisceau puisse traverser l'échantillon. En revanche ce n'est pas le cas du MEB car c'est une analyse de la surface qui est réalisée. De manière générale, les épaisseurs sont de l'ordre du micromètre voire du millimètre, à l'inverse du MET où elles sont de l'ordre du nanomètre.

➤ La microscopie de champ proche

La microscopie de champ proche est un outil indispensable pour visualiser des auto-assemblages de nanoparticules métalliques mais surtout des monocouches moléculaires organiques auto-assemblées. Le premier microscope réalisé fut le microscope à effet tunnel (noté STM pour

Scanning Tunneling Microscopy) en 1982 par G. Binnig et H. Rohrer, ce qui leur valut un prix Nobel quelques années plus tard. Puis en 1985, ce fut la naissance du premier microscope à force atomique (noté AFM pour Atomic Force Microscopy). Via ces deux microscopes, il est possible de cartographier la surface d'un échantillon en effectuant un balayage avec une pointe dont l'extrémité est idéalement un atome.

⌘ Le microscope à effet tunnel

Pour observer un effet tunnel, il est nécessaire d'avoir deux éléments conducteurs ou semi-conducteurs comme sonde (pointe) et substrat (échantillon). Lorsque ces deux éléments sont séparés d'une distance de quelques angströms, alors il y a un courant d'électrons qui apparaît. Ce courant d'électrons provient d'un effet quantique qui porte le nom d'effet tunnel. Le courant, donc le mouvement dans une direction des électrons est expliqué par la mécanique quantique. Plus précisément, il faut considérer les orbitales atomiques des deux éléments où le recouvrement est non nul. Cela conduit alors à avoir un mouvement d'électron. Cependant, c'est un phénomène éphémère car il y a un réajustement des niveaux de Fermi. Afin d'avoir un courant d'électrons continu, il est nécessaire d'appliquer à l'un des éléments conducteurs une tension V . Cela conduit à modifier le niveau de Fermi d'une énergie $-eV$ (avec $-e$ la charge d'un électron). Lorsque la tension appliquée n'excède pas quelques volts, un courant tunnel direct entre la pointe et l'échantillon apparaît (Figure 6-4).

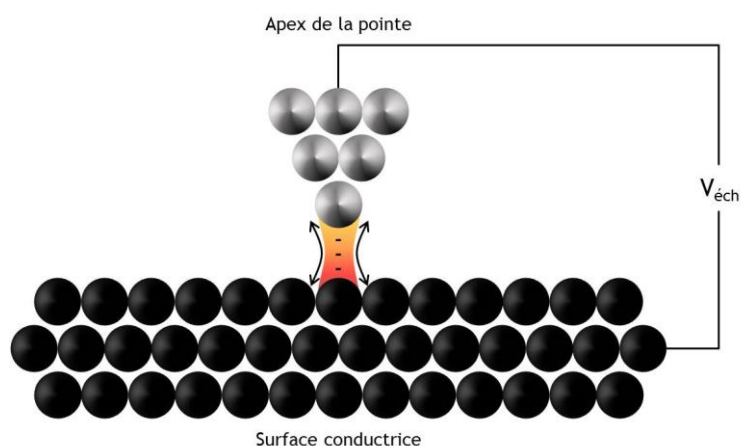


Figure 6-4 : Schéma du courant tunnel entre la pointe métallique et la surface conductrice (la tension $V_{éch}$ est appliquée à la surface conductrice).

La pointe est approchée à quelques angströms de la surface d'un échantillon conducteur et une tension est appliquée. Elle peut être appliquée soit à la pointe soit à l'échantillon. La pointe va sonder l'échantillon permettant alors d'accéder à la mesure de la densité électronique en chaque point et d'avoir ainsi une cartographie de la région sondée. Le balayage de la pointe est possible grâce aux mouvements des tubes piézoélectriques selon 3 directions possibles (Figure 6-5). En plus d'être conducteur, l'échantillon doit être peu rugueux pour éviter des oscillations trop importantes de la pointe et les risques de faire collisionner celle-ci avec la surface de l'échantillon. Il existe deux modes d'observations qui font intervenir le courant tunnel et la distance pointe-surface. Cela s'explique par les travaux de Simmons qui a montré que le courant tunnel évolue de manière exponentielle avec la distance pointe-surface. Dans le premier mode, la distance pointe-échantillon varie de manière à avoir un courant fixe (fixé par l'utilisateur). C'est le mode courant fixe. C'est alors la hauteur qui est représenté en fonction de la position

latérale. Dans le second mode, la hauteur est fixe et c'est le courant tunnel qui va être modifié lors du balayage latéral (mode hauteur fixe).

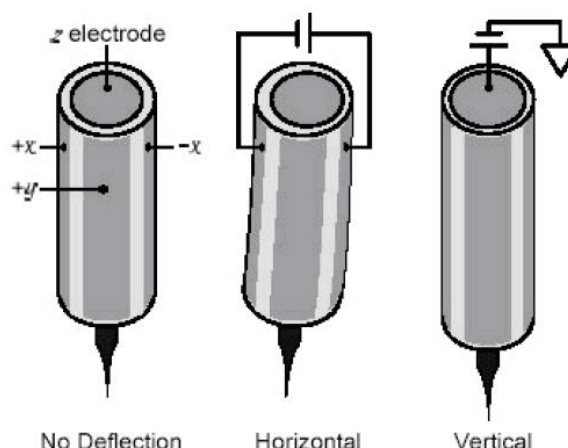


Figure 6-5 : Schéma d'un tube piézoélectrique et des électrodes permettant d'effectuer des mouvements selon les 3 directions de l'espace.

Concernant la pointe, elle peut être en $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$, en or, en tungstène ou en carbone. Certaines pointes sont sensibles à l'oxydation rendant celles-ci isolantes. C'est pourquoi elles sont préparées et utilisées pour des caractérisations sous vide. Dans notre cas, nous avons utilisé uniquement les pointes en $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ ayant un diamètre de 250 μm . Celle-ci est placée dans un porte-pointe et coupé en biseau de telle sorte à obtenir un rayon de courbure le plus petit possible. Il est possible de préparer les pointes autrement, notamment par une attaque électrochimique en solution aqueuse³²². L'inconvénient est que l'attaque électrochimique prend du temps et n'apporte pas plus de résolution que les pointes coupées en biseau.

Le STM utilisé durant la thèse a été conçu par les chercheurs du CEA, tout comme le logiciel et l'électronique contrôlant le système pointe-substrat. Le STM est composé d'un support pour maintenir le substrat par l'intermédiaire d'un ressort, un trait-point-plan permettant d'approcher ou reculer la tête STM sur laquelle est placé le porte-pointe. La tête STM et le ressort sont reliés à l'électronique où il est possible d'imposer un courant, une tension à appliquer à l'échantillon ($V_{\text{éch}}$), mais aussi le gain nous permettant de réguler le mouvement de la pointe. Dans un premier temps, la pointe est approchée manuellement de la surface de l'échantillon, puis une approche automatique est réalisée à l'aide d'une part d'un mouvement piézoélectrique et d'autre part d'un moteur pas à pas est réalisée. La pointe s'approche *via* le mouvement piézoélectrique (débattement de 5 μm) et si la valeur mesurée du courant est inférieure à celle de la consigne, la pointe se rétracte totalement puis un moteur pas à pas va faire avancer la pointe de la distance parcourue lorsqu'elle était totalement étendue. Cette opération est répétée jusqu'à atteindre la valeur consigne du courant. Dès lors, il est possible de sonder l'échantillon.

Depuis la création du STM, diverses améliorations ont été apportées telles que la possibilité de contrôler la température du système, de travailler à l'interface liquide-solide, travailler sous-vide et même la possibilité d'utiliser une même sonde pour faire du STM et de l'AFM ou des mesures magnétiques (STM polarisé en spin). Durant la thèse, nous avons principalement travaillé à l'interface liquide-solide et en film mince. Travailler en film mince est bien plus délicat qu'à l'interface liquide-solide car il y a une fine couche d'eau conductrice qui se dépose et per-

turbe le milieu. Travailler à l'interface liquide-solide est bien plus aisé, mais certaines conditions doivent être respectées.

Tout comme pour la microscopie électronique, il est nécessaire que l'échantillon à étudier soit conducteur. De plus, par STM il est difficile de connaître exactement la hauteur réelle des éléments présents sur la surface. En revanche, ces deux contraintes n'empêchent pas de faire une caractérisation par AFM.

⌘ Le microscope à force atomique

Contrairement au STM, ici ce sont des forces d'attractions et/ou de répulsions qui sont mises en jeu. Une pointe fixe sur un support (raideur k et une fréquence de résonance f_{res}) va jouer le rôle de sonde balaie la surface de l'échantillon et en chaque point une mesure de l'interaction pointe-surface est faite. Comme pour le STM, il y a une approche manuelle puis une approche automatique jusqu'à atteindre une consigne. Il existe trois modes d'imageries en AFM : le mode contact, le mode non-contact et le mode intermittent. Dans le premier mode, la pointe appuie sur la surface et la répulsion induit un mouvement de celle-ci qui est alors mesurée. Ce mode a l'énorme inconvénient d'abimer l'apex de la pointe, rendant celle-ci inutilisable très vite.

En mode non-contact, la pointe est à distance fixe de l'échantillon et va être attirée par l'échantillon par l'intermédiaire des forces attractives. C'est alors une mesure du gradient de force qui est mesurée et retranscrite en image. Ce mode est principalement utilisé pour des échantillons plans ou ayant une rugosité très faible et est souvent appelée. Enfin, le mode intermittent est aux frontières de ces deux modes. La pointe oscille continuellement à une fréquence proche de la fréquence de résonance et est quasiment en contact de la surface. Dès lors où il y a une interaction entre la surface et l'échantillon, la fréquence change et donc l'amplitude de la pointe aussi et c'est ce qui est mesuré.

Il existe aussi différentes possibilités pour le support et différents moyens de mesurer les forces ou mouvement de la pointe. Le support le plus courant est le cantilever réfléchissant au bout duquel une pointe est fixée (Figure 6-6). Un laser est émis dans cette direction et le faisceau transmis est détecté par des photodiodes. Lorsque la pointe est attirée ou repoussée par l'échantillon, le cantilever bouge et cela crée une déflexion du laser. C'est cette déflexion qui est mesurée. Une autre manière consiste à utiliser l'interférométrie. Sur le cantilever, deux faisceaux lasers provenant d'une même source sont émis dans deux directions différentes. Le premier est directement envoyé sur une photodiode (faisceau de référence) et le second est émis en direction du cantilever. La différence permet de mesurer la déflexion du cantilever. Cette méthode permet d'avoir une bonne résolution mais reste très complexe à utiliser.

Le second support que nous pouvons citer est le diapason sur lequel est fixée une pointe. Le diapason peut alors être fixé sur un support de deux manières. Soit la base du diapason est fixe et les deux bras du diapason oscillent en opposition. Soit un des bras du diapason est fixée et le second bras est libre (configuration qPlus, Figure 6-6). L'un des avantages du diapason est qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser de lasers. Seules des mesures électriques sont mises en jeu du fait que le diapason est en quartz et possède donc des propriétés piézoélectriques. Donc, chaque mouvement mécanique peut être induit ou retranscrit sous forme de signaux électriques.

Les pointes utilisées sont obtenues par attaque électrochimique et peuvent être en tungstène³⁰⁵, en $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ ^{10,13,127,297} ou en carbone³²² principalement.

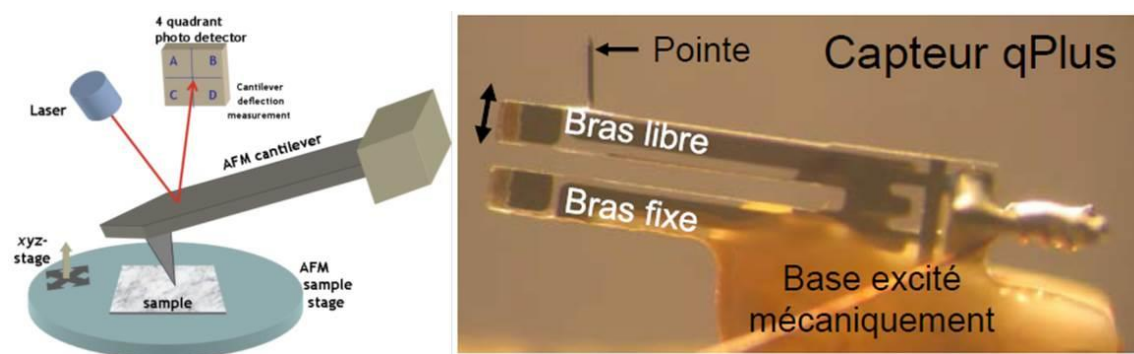


Figure 6-6 : À gauche : Schéma du principe de l'AFM avec cantilever³²³ et à droite : image d'un capteur qPlus composé d'un diapason et d'une pointe fixé sur le bras fixe du diapason³²².

Il est possible de faire de l'AFM en film mince, ce qui est le plus courant, mais aussi à l'interface liquide-solide ou sous vide. En ce qui concerne l'échantillon, hormis le fait qu'il faille éviter d'avoir un échantillon ayant une rugosité supérieure au débattement de la pointe (condition à remplir aussi en STM), il n'y a pas de contraintes particulières. Ce manque de contraintes sur l'échantillon est expliqué par le fait qu'il est possible d'utiliser différents types de pointes qui se distinguent par la constante de raideur k mais aussi par la fréquence de résonance de la pointe.

➤ Spectroscopie UV-Visible

Comme nous l'avons vu, les nanoparticules et les molécules organiques peuvent avoir une absorbance non nulle. Pour caractériser cette absorbance, nous avons utilisé un spectromètre UV-Visible. Ici, un échantillon est soumis à un rayonnement lumineux et une mesure de l'intensité du faisceau transmis (ou réfléchi selon les modes) est faite. Chaque pic d'absorption mesurée à une longueur d'onde donnée correspond à une ou plusieurs transition(s) électronique(s). L'échantillon peut être étudié soit en solution, soit en film mince soit en phase gazeuse.

Lorsqu'un rayonnement lumineux, donc une onde électromagnétique interagit avec une nanoparticule métallique, les électrons de la bande de conduction des atomes en surface sont excités. Ces derniers oscillent collectivement avec le champ électrique $\mathbf{E}$ et il y a alors une séparation de charges électriques à la surface de la nanoparticule. Cela va induire la formation d'un moment dipolaire $\mathbf{P}$, causant alors une variation du champ électrique interne de la nanoparticule. Or, le moment dipolaire s'écrit en fonction de la polarisabilité α et il a été montré que cette dernière pour une nanoparticule de rayon R , de fonction diélectrique ϵ et dans un milieu ϵ_m s'écrit :

$$\mathbf{P} = \epsilon_m \epsilon_0 \alpha \mathbf{E} = \epsilon_m \epsilon_0 4\pi R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}$$

À noter que la fonction diélectrique est un nombre complexe qui dépend de l'indice de réfraction N ($N = n + i.k$) et qui s'écrit sous la forme

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \text{ avec } \varepsilon' = n^2 - k^2 \text{ et } \varepsilon'' = 2nk$$

De cette définition, il a été démontré (pour des tailles de nanoparticules inférieures à 20 nm) que la section efficace d'extinction σ_{ext} , grandeur qui permet de caractériser la capacité d'une nanoparticule métallique à diffuser et à absorber la lumière reçue, s'exprimait en fonction du volume de la nanoparticule V et de la longueur d'onde λ de la manière suivante :

$$\sigma_{\text{ext}} \approx \sigma_{\text{abs}} = \frac{6\pi V}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right)$$

Il est alors possible de prédire la courbe d'extinction molaire $\varepsilon_{\text{ext}}(\lambda)$, grandeur proportionnelle à la section efficace de nanoparticules dans un solvant donné. C'est ce qui a été fait pour l'or, l'argent, un nanoalliage AgAu. Ces métaux présentent un pic appelé bande plasmon dans le domaine visible expliquant ainsi leurs intérêts en optique, contrairement au platine, palladium et cobalt qui possède une bande plasmon dans l'ultra-violet. De plus, il est possible de déterminer la concentration d'une solution en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon_{\text{ext}}(\lambda)lc$$

où A est l'absorbance donnée pour une longueur d'onde donnée, l le trajet optique, c la concentration de la solution étudiée et ε_{ext} le coefficient d'extinction molaire. C'est dans ce dernier qu'on retrouve la dépendance en température, du solvant et de la longueur d'onde. Cette loi nous permettra notamment de connaître la concentration de nos solutions de nanoparticules.

➤ Magnétomètre à échantillon vibrant

Le VSM est un appareil qui a été inventé dans les années 1960 et repose sur différentes lois physiques. L'une des fonctions du VSM est de mesurer le moment magnétique d'un échantillon en fonction de la température ou du champ magnétique appliqué. Nous allons d'abord voir le dispositif expérimental puis expliquer comment on peut arriver à la mesure d'un moment.

Comme le nom de l'appareil le laisse entendre, la mesure du magnétisme se fait sur un échantillon vibrant. Une canne au bout de laquelle il y a l'échantillon à étudier est soumise à une excitation mécanique par le biais d'un système piézoélectrique. L'échantillon oscille alors à une fréquence constante pendant la mesure. L'extrémité de la canne est placée entre deux électroaimants qui vont induire un champ magnétique. Ce champ est modulable par l'application d'un courant d'intensité I sur le contour de l'électroaimant. Ce système est basé sur la loi de Biot et Savart, qui lie le champ magnétique imposé par un courant à la position X . Le champ magnétique que subit l'échantillon lors de l'oscillation induit l'apparition d'un moment magnétique et une force électromotrice (loi d'induction de Lenz) dont elle est proportionnelle. C'est cette force qui est mesurée et nous renseigne ainsi sur le moment magnétique. Tout cet ensemble est relié à un système électronique et un ordinateur où les mesures sont enregistrées (Figure 6-7).

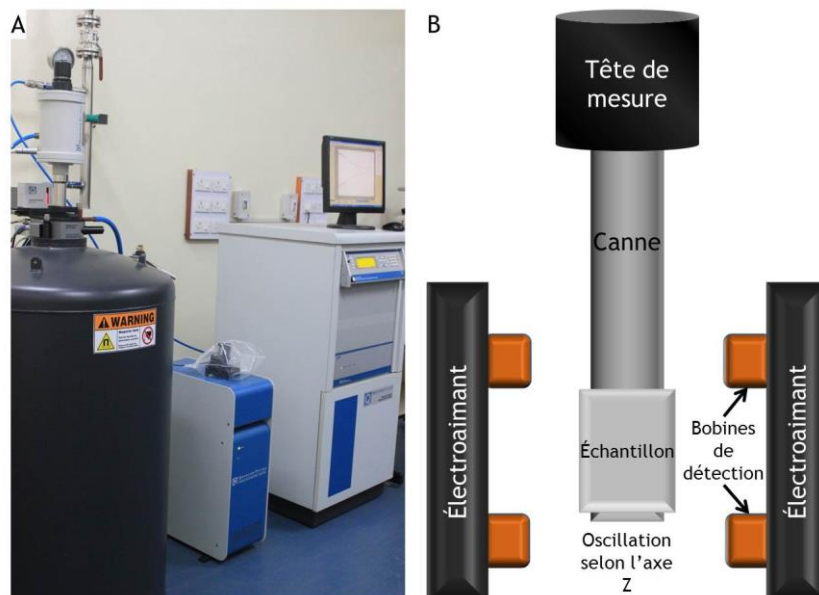


Figure 6-7 : (A) Photo d'un VSM et (B) schéma simplifié du mécanisme de détection qui se situe dans le PPMS.

Comme nous l'avons vu, cet appareil permet de mesurer le moment magnétique en fonction de la température ou du champ magnétique appliqué. Il est possible de diminuer la température grâce à un système de mesure de propriété physique (PPMS pour Physical Properties Measurement System). Dans cette enceinte est composé de deux compartiments différents dans lesquels de l'hélium liquide et de l'azote liquide circulent.

Bibliographie

- 1 - Fujita T., Guan P., McKenna K. *et al.*; Atomic Origins of the High Catalytic Activity of Nanoporous Gold; *Nature Materials*, **2012**, *11*, 775-780, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3391>.
- 2 - Nanoalloys. Alloyeau, D.; Mottet, C.; Ricolleau, C., Eds. Engineering Materials Springer London: London, **2012**, ISBN: 978-1-4471-4013-9.
- 3 - Buschow K. H. J. and Boer F. R. de; Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, **2003**, ISBN: 0-306-48408-0.
- 4 - Magnetic Nanostructures in Modern Technology: Spintronics, Magnetic MEMS and Recording. Azzerboni, B.; Asti, G.; Paretto, L.; *et al.*, Eds. NATO Science for Peace and Security. Springer: Dordrecht, **2008**, ISBN: 978-1-4020-6338-1 Vol. Series B: Physics and Biophysics.
- 5 - Magnetic Heterostructures: Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport. Zabel, H.; Bader, S. D., Eds. Springer tracts in modern physics Springer: Berlin, **2008**, ISBN: 978-3-540-73461-1.
- 6 - Bishop K. J., Wilmer C. E., Soh S. *et al.*; Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly; *Small*, **2009**, *5*, 1600-1630, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200900358>.
- 7 - Scholten P. C. and Tjaden D. L. A.; Mutual Attraction of Superparamagnetic Particles; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1980**, *73*, 254-255, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90144-7](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(80)90144-7).
- 8 - Demortière A.; Synthèses, caractérisations structurales et auto-organisations de nanocristaux : Alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ et Nanocubes de Pt. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2007**.
- 9 - Demortière A. and Petit C.; First Synthesis by Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetic $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ Nanoalloys; *Langmuir*, **2007**, *23*, 8575-8584, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la700719h>.
- 10 - Schull G.; Dynamique D'auto-Assemblages Moléculaires Bidimensionnels. Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan, **2006**.
- 11 - Schull G., Douillard L., Fiorini-Debuisschert C. *et al.*; Single-Molecule Dynamics in a Self-Assembled 2D Molecular Sieve; *Nano Letters*, **2006**, *6*, 1360-1363, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl060292n>.
- 12 - Schull G., Douillard L., Fiorini-Debuisschert C. *et al.*; Selectivity of Single-Molecule Dynamics in 2D Molecular Sieves; *Advanced Materials*, **2006**, *18*, 2954-2957, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600683>.
- 13 - Arrigoni C.; Monocouches nanoporeuses auto-assemblées sur graphite : contrôle et modulation des propriétés de tamis moléculaire. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2010**.
- 14 - Arrigoni C., Schull G., Bléger D. *et al.*; Structure and Epitaxial Registry on Graphite of a Series of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers; *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, *1*, 190-194, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jz900146f>.
- 15 - Bellec A., Arrigoni C., Schull G. *et al.*; Solution-Growth Kinetics and Thermodynamics of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers; *The Journal of Chemical Physics*, **2011**, *134*, 124702, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3569132>.
- 16 - Wiesendanger R.; Nano-Spintronics Research Program; http://www.nanoscience.de/lexi/nanospintronics_research_program.html.

- 17 - Gignoux D., de Lacheisserie É., and Néel L.; MAGNÉTISME; <http://www.universalis.fr/encyclopedie/magnetisme/>; (accessed Jun 6, 2015).
- 18 - Degauque J.; Magnétisme et Matériaux Magnétiques: Introduction; *Le Journal de Physique IV*, **1992**, 2, C3-1, DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:1992301>.
- 19 - Ciuculescu E.-D.; Synthèse et étude Des Propriétés de Nanoparticules Magnétiques de Type Cœur-Coquille. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, **2007**.
- 20 - Dahmane Y.; Élaboration et Propriétés de Nanofils de CoPt et FePt électrodéposés. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, **2009**.
- 21 - Delalande M.; Synthèse Chimique, Structure et Propriétés Magnétiques de Nanoparticules D'alliage FePt. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, **2007**.
- 22 - Moreau N.; Croissance et Magnétisme de Nano-Alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ Supportés. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2010**.
- 23 - Penuelas J.; Evolution Structurale, Morphologique et Magnétique de Nanoparticules de CoPt. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, **2008**.
- 24 - Ashcroft N. W. and Mermin N. D.; Solid State Physics. Saunders College, **1976**, ISBN: 978-0-03-049346-1.
- 25 - Kittel C.; Introduction to Solid State Physics 7th Edition. 7th ed. Wiley, **1995**, ISBN: 0-471-11181-3.
- 26 - McNaught A. D. and Wilkinson A.; IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book. **1997**, ISBN: 0-86542-684-8 Vol. II.
- 27 - Delattre A.; Synthèses Chimiques, Transformation de Phase et étude Des Propriétés Magnétiques Des Nanoparticules de FePt et FePd. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, **2010**.
- 28 - Young H. D. and Sears F. W.; University Physics. Addison-Wesley Pub. Co.: Reading, Mass., **1992**, ISBN: 0-201-19651-4.
- 29 - CEA; CEA - Technologies - Omniprésent magnétisme; <http://www.cea.fr/technologies/omnipresent-magnetisme>; (accessed Jun 10, 2015).
- 30 - Billas I. M. L., Châtelain A., and de Heer W. A.; Magnetism of Fe, Co and Ni Clusters in Molecular Beams; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1997**, 168, 64-84, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00694-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00694-4).
- 31 - Weiss P.; L'hypothèse Du Champ Moléculaire et La Propriété Ferromagnétique; *J. Phys. Theor. Appl.*, **1907**, 6, 661-690, DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/jphysap:019070060066100>.
- 32 - James R. D.; Materials Science: Magnetic Alloys Break the Rules; *Nature*, **2015**, 521, 298-299, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/521298a>.
- 33 - Bozorth R. M.; Ferromagnetism. Wiley, **1993**, ISBN: 978-0-7803-1032-2.
- 34 - Blanc N.; Caractérisation Structurale et Magnétique de Nanoparticules de CoPt - Mise En évidence de La Transition de Phase A_1 Vers $L1_0$. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, **2009**.
- 35 - Cox A. J., Louderback J. G., and Bloomfield L. A.; Experimental Observation of Magnetism in Rhodium Clusters; *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 923-926, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.923>.
- 36 - Dormann J. L.; Le Phénomène de Superparamagnétisme; *Revue de Physique Appliquée*, **1981**, 16, 275-301, DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:01981001606027500>.
- 37 - Hanson M., Johansson C., and Morup S.; Zero-Field Cooled Magnetization of Amorphous $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ Particles-Field Dependence of the Maximum; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1995**, 7, 9263, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/7/48/015>.

- 38 - Gider S., Awschalom D. D., Douglas T. *et al.*; Classical and Quantum Magnetism in Synthetic Ferritin Proteins; *Journal of Applied Physics*, **1996**, 79, 5324, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.361366>.
- 39 - Tejada J., Zhang X. X., Del Barco E. *et al.*; Macroscopic Resonant Tunneling of Magnetization in Ferritin; *Physical review letters*, **1997**, 79, 1754, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1754>.
- 40 - Friedman J. R., Voskoboynik U., and Sarachik M. P.; Anomalous Magnetic Relaxation in Ferritin; *Physical Review B*, **1997**, 56, 10793, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.10793>.
- 41 - Sappey R., Vincent E., Hadacek N. *et al.*; Nonmonotonic Field Dependence of the Zero-Field Cooled Magnetization Peak in Some Systems of Magnetic Nanoparticles; *Physical Review B*, **1997**, 56, 14551, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.14551>.
- 42 - Zheng R. K., Gu H., Xu B. *et al.*; The Origin of the Non-Monotonic Field Dependence of the Blocking Temperature in Magnetic Nanoparticles; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2006**, 18, 5905-5910, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/18/26/010>.
- 43 - Zhang L., Xue D., and Gao C.; Anomalous Magnetic Properties of Antiferromagnetic CoO Nanoparticles; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2003**, 267, 111-114, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00343-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00343-3).
- 44 - Soumare Y., Piquemal J.-Y., Maurer T. *et al.*; Oriented Magnetic Nanowires with High Coercivity; *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, 5696, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b810943e>.
- 45 - Stoner E. C. and Wohlfarth E. P.; A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1948**, 240, 599-642, DOI: <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>.
- 46 - Tronc E.; Nanoparticles; *Il Nuovo Cimento D*, **1996**, 18, 163-180, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02458890>.
- 47 - Murad E., Bowen L. H., Long G. J. *et al.*; Influence of Crystallinity on Magnetic Ordering in Natural Ferrihydrites; *Clay Minerals*, **1988**, 23, 161-173, DOI: <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1988.023.2.04>.
- 48 - Weissker H.-C. and Mottet C.; Optical Properties of Pure and Core-Shell Noble-Metal Nanoclusters from TDDFT: The Influence of the Atomic Structure; *Physical Review B*, **2011**, 84, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165443>.
- 49 - Urban J.; Crystallography of Clusters; *Cryst. Res. Technol.*, **1998**, 33, 1009-1024, DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(199810\)33:7/8<1009::AID-CRAT1009>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(199810)33:7/8<1009::AID-CRAT1009>3.0.CO;2-2).
- 50 - Baletto F. and Ferrando R.; Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects; *Reviews of modern physics*, **2005**, 77, 371, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.77.371>.
- 51 - Lima-de-Faria J.; Historical Atlas of Crystallography. Springer Netherlands, **1990**, ISBN: 978-0-7923-0649-8.
- 52 - Baletto F., Ferrando R., Fortunelli A. *et al.*; Crossover among Structural Motifs in Transition and Noble-Metal Clusters; *The Journal of Chemical Physics*, **2002**, 116, 3856, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1448484>.
- 53 - Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C. *et al.*; Magnetic Anisotropy in Single Clusters; *Physical Review B*, **2004**, 69, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024401>.

- 54 - Ferrando R., Jellinek J., and Johnston R. L.; Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles; *Chemical Reviews*, **2008**, *108*, 845-910, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr040090g>.
- 55 - Perro A., Reculosa S., Ravaine S. *et al.*; Design and Synthesis of Janus Micro- and Nanoparticles; *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, *15*, 3745, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b505099e>.
- 56 - Binks B. P.; Particles as Surfactants—similarities and Differences; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2002**, *7*, 21-41, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0).
- 57 - Yu H., Chen M., Rice P. M. *et al.*; Dumbbell-like Bifunctional Au-Fe₃O₄ Nanoparticles; *Nano Letters*, **2005**, *5*, 379-382, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl047955q>.
- 58 - Lattuada M. and Hatton T. A.; Synthesis, Properties and Applications of Janus Nanoparticles; *Nano Today*, **2011**, *6*, 286-308, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2011.04.008>.
- 59 - Pradhan S., Xu L., and Chen S.; Janus Nanoparticles by Interfacial Engineering; *Advanced Functional Materials*, **2007**, *17*, 2385-2392, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200601034>.
- 60 - Kietzke T., Neher D., Kumke M. *et al.*; Phase Separation of Binary Blends in Polymer Nanoparticles; *Small*, **2007**, *3*, 1041-1048, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200600606>.
- 61 - Roh K.-H., Martin D. C., and Lahann J.; Biphasic Janus Particles with Nanoscale Anisotropy; *Nature Materials*, **2005**, *4*, 759-763, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1486>.
- 62 - Link S., Wang Z. L., and Sayed M. A. El-; Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition; *The Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, *103*, 3529-3533, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp990387w>.
- 63 - Cortie M. B. and McDonagh A. M.; Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles; *Chemical reviews*, **2011**, *111*, 3713-3735, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr1002529>.
- 64 - Sobal N. S., Ebels U., Möhwald H. *et al.*; Synthesis of Core-Shell PtCo Nanocrystals; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 7351-7354, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp034200j>.
- 65 - Park J.-I., Kim M. G., Jun Y. *et al.*; Characterization of Superparamagnetic “Core-Shell” Nanoparticles and Monitoring Their Anisotropic Phase Transition to Ferromagnetic “Solid Solution” Nanoalloys; *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*, 9072-9078, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja049649k>.
- 66 - Bigot J.-Y., Kesserwan H., Halté V. *et al.*; Magnetic Properties of Annealed Core-Shell CoPt Nanoparticles; *Nano Letters*, **2012**, *12*, 1189-1197, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl300306a>.
- 67 - Yu L. N., Lu L. Y., Xu Z. D. *et al.*; Enhanced L₁₀ Phase Transition in CoPt/Ag Core/shell Nanoparticles; *Materials Letters*, **2012**, *86*, 142-145, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.048>.
- 68 - Delalande M., Guinel M. J.-F., Allard L. F. *et al.*; L₁₀ Ordering of Ultrasmall FePt Nanoparticles Revealed by Tem in Situ Annealing; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 6866-6872, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp300037r>.

-
- 69 - Demortière A. and Petit C.; CoPt Magnetic Nanocrystals in the A1/L1₀ Transformation; Journal of Applied Physics, **2011**, *109*, 084344, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3575333>.
 - 70 - Okamoto S., Kitakami O., Kikuchi N. *et al.*; Size Dependences of Magnetic Properties and Switching Behavior in FePt L1₀ Nanoparticles; Physical Review B, **2003**, *67*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.094422>.
 - 71 - Rong C. -b., Li D., Nandwana V. *et al.*; Size-Dependent Chemical and Magnetic Ordering in L1₀-FePt Nanoparticles; Advanced Materials, **2006**, *18*, 2984-2988, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200601904>.
 - 72 - Iida H., Takayanagi K., Nakanishi T. *et al.*; Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles with Various Sizes and Magnetic Properties by Controlled Hydrolysis; Journal of Colloid and Interface Science, **2007**, *314*, 274-280, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.047>.
 - 73 - Seo W. S., Jo H. H., Lee K. *et al.*; Size-Dependent Magnetic Properties of Colloidal Mn₃O₄ and MnO Nanoparticles; Angewandte Chemie International Edition, **2004**, *43*, 1115-1117, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200352400>.
 - 74 - Li Z. Y., Wilcoxon J. P., Yin F. *et al.*; Structures and Optical Properties of 4-5 Nm Bimetallic AgAu Nanoparticles; Faraday Discussions, **2008**, *138*, 363, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b708958a>.
 - 75 - Chen J., Wiley B., McLellan J. *et al.*; Optical Properties of Pd-Ag and Pt-Ag Nanoboxes Synthesized via Galvanic Replacement Reactions; Nano Letters, **2005**, *5*, 2058-2062, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl051652u>.
 - 76 - Sun L., Searson P. C., and Chien C. L.; Magnetic Anisotropy in Prismatic Nickel Nanowires; Applied Physics Letters, **2001**, *79*, 4429, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1428113>.
 - 77 - Beattie J. K.; Monodisperse Colloids of Transition Metal and Lanthanide Compounds; Pure and Applied Chemistry, **1989**, *61*, 937-941, DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac198961050937>.
 - 78 - Wikander K., Petit C., Holmberg K. *et al.*; Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods; Langmuir, **2006**, *22*, 4863-4868, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la060163m>.
 - 79 - Naoe K., Petit C., and Pileni M. P.; Use of Reverse Micelles to Make Either Spherical or Worm-like Palladium Nanocrystals: Influence of Stabilizing Agent on Nanocrystal Shape; Langmuir, **2008**, *24*, 2792-2798, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la702908y>.
 - 80 - Petit C., Lixon P., and Pileni M. P.; In Situ Synthesis of Silver Nanocluster in AOT Reverse Micelles; The Journal of Physical Chemistry, **1993**, *97*, 12974-12983, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100151a054>.
 - 81 - Wiedwald U., Han L., Biskupek J. *et al.*; Preparation and Characterization of Supported Magnetic Nanoparticles Prepared by Reverse Micelles; Beilstein Journal of Nanotechnology, **2010**, *1*, 24-47, DOI: <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.1.5>.
 - 82 - Lisiecki I., Parker D., Salzemann C. *et al.*; Face-Centered Cubic Supra-Crystals and Disordered Three-Dimensional Assemblies of 7.5 Nm Cobalt Nanocrystals: Influence of the Mesoscopic Ordering on the Magnetic Properties; Chemistry of Materials, **2007**, *19*, 4030-4036, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm070625x>.
 - 83 - Petit C. and Pileni M. P.; Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels; J. Phys. Chem., **1988**, *92*, 2282-2286, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100319a037>.
-

-
- 84 - Petit C., Lixon P., and Pileni M. P.; Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Reverse Micelles. 2. Influence of the Interface on the Growth of the Particles; *Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*, 1598-1603, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100367a069>.
 - 85 - Yu A. C. C., Mizuno M., Sasaki Y. *et al.*; Structural Characteristics and Magnetic Properties of Chemically Synthesized CoPt Nanoparticles; *Applied Physics Letters*, **2002**, *81*, 3768, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1521569>.
 - 86 - Brust M., Walker M., Bethell D. *et al.*; Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System; *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 801, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c39940000801>.
 - 87 - Brust M., Fink J., Bethell D. *et al.*; Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1655-1656, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C39950001655>.
 - 88 - Zhang Q., Xie J., Lee J. Y. *et al.*; Synthesis of Ag@AgAu Metal Core/Alloy Shell Bimetallic Nanoparticles with Tunable Shell Compositions by a Galvanic Replacement Reaction; *Small*, **2008**, *4*, 1067-1071, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200701196>.
 - 89 - Maye M. M., Han L., Kariuki N. N. *et al.*; Gold and Alloy Nanoparticles in Solution and Thin Film Assembly: Spectrophotometric Determination of Molar Absorptivity; *Analytica Chimica Acta*, **2003**, *496*, 17-27, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00986-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00986-3).
 - 90 - Philippot K. and Chaudret B.; Organometallic Approach to the Synthesis and Surface Reactivity of Noble Metal Nanoparticles; *Comptes Rendus Chimie*, **2003**, *6*, 1019-1034, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.010>.
 - 91 - Bönemann H., Brijoux W., Brinkmann R. *et al.*; A Size-Selective Synthesis of Air Stable Colloidal Magnetic Cobalt Nanoparticles; *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *350*, 617-624, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00108-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00108-7).
 - 92 - Chaubey G. S., Barcena C., Poudyal N. *et al.*; Synthesis and Stabilization of FeCo Nanoparticles; *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 7214-7215, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0708969>.
 - 93 - Dumestre F., Chaudret B., Amiens C. *et al.*; Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$; *Science*, **2004**, *303*, 821-823, DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1092641>.
 - 94 - Xu Z., Shen C., Hou Y. *et al.*; Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles; *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 1778-1780, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm802978z>.
 - 95 - Hou Y., Xu Z., and Sun S.; Controlled Synthesis and Chemical Conversions of FeO Nanoparticles; *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 6329-6332, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200701694>.
 - 96 - Alloyeau D.; Étude quantitative par microscopie électronique des nanoparticules de CoPt: croissance et effets de taille sur les phénomènes ordre - désordre. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2007**.
 - 97 - Chen A. and Holt-Hindle P.; Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications; *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 3767-3804, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9003902>.
 - 98 - Sanchez J. M., Moran-Lopez J. L., Leroux C. *et al.*; Magnetic Properties and Chemical Ordering in Co-Pt; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1989**, *1*, 491, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/1/2/019>.
-

- 99 - Le Bouar Y., Loiseau A., and Finel A.; Origin of the Complex Wetting Behavior in Co-Pt Alloys; *Physical Review B*, **2003**, *68*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224203>.
- 100 - Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys. ASM International; Davis, J. R., Eds. ASM Handbook [10. ed.], 7. print. ASM International: Materials Park, Ohio, **2005**, ISBN: 0-87170-377-7.
- 101 - Andreazza P., Pierron-Bohnes V., Tournus F. *et al.*; Structure and Order in CoPt-Type Nanoalloys: From Thin Films to Supported Clusters; *Surface Science Reports*, **2015**, *70*, 188-258, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.02.002>.
- 102 - Yang Z., Cavalier M., Walls M. *et al.*; A Phase-Solution Annealing Strategy to Control the Cobalt Nanocrystal Anisotropy: Structural and Magnetic Investigations; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 15723-15730, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp303182n>.
- 103 - Yang Z.; Cobalt Nanocrystals: Influence of the Ordering and Nanocrystallinity on Some Physical and Chemical Properties. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2014**.
- 104 - Alloyeau D., Ricolleau C., Oikawa T. *et al.*; STEM Nanodiffraction Technique for Structural Analysis of CoPt Nanoparticles; *Ultramicroscopy*, **2008**, *108*, 656-662, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.10.006>.
- 105 - Kockrick E., Schmidt F., Gedrich K. *et al.*; Mesoporous Ferromagnetic MPt@Silica/Carbon (M = Fe, Co, Ni) Composites As Advanced Bifunctional Catalysts; *Chemistry of Materials*, **2010**, *22*, 1624-1632, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm9016276>.
- 106 - Park J.-I. and Cheon J.; Synthesis of "Solid Solution" and "Core-Shell" Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions; *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 5743-5746, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0156340>.
- 107 - Mandal M., Das B., and Mandal K.; Synthesis of Co_xPt_{1-x} Alloy Nanoparticles of Different Phase by Micellar Technique and Their Properties Study; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, *335*, 40-43, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.011>.
- 108 - Kumbhar A., Spinu L., Agnoli F. *et al.*; Magnetic Properties of Cobalt and Cobalt-Platinum Alloy Nanoparticles Synthesized via Microemulsion Technique; *Magnetics, IEEE Transactions on*, **2001**, *37*, 2216-2218, DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/20.951128>.
- 109 - Kalyan Kamal S. S., Sahoo P. K., Durai L. *et al.*; Synthesis and Surface Modified Hard Magnetic Properties in Co_{0.5}Pt_{0.5} Nanocrystallites from a Rheological Liquid Precursor; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2012**, *324*, 3893-3898, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.06.041>.
- 110 - Tzitzios V., Niarchos D., Margariti G. *et al.*; Synthesis of CoPt Nanoparticles by a Modified Polyol Method: Characterization and Magnetic Properties; *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 287-291, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/019>.
- 111 - Sun X.; Synthesis and Magnetic Properties of CoPt Nanoparticles; *Journal of Applied Physics*, **2004**, *95*, 6747, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1667441>.
- 112 - Fang J., Tung L. D., Stokes K. L. *et al.*; Synthesis and Magnetic Properties of CoPt-poly(methylmethacrylate) Nanostructured Composite Material; *Journal of Applied Physics*, **2002**, *91*, 8816, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1453329>.

- 113 - Wang H. L., Zhang Y., Huang Y. *et al.*; CoPt Nanoparticles by Chemical Reduction; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, 272-276, E1279-E1280, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.01.050>.
- 114 - Tzitzios V., Niarchos D., Gjoka M. *et al.*; Synthesis and Characterization of 3D CoPt Nanostructures; *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 13756-13757, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja053044m>.
- 115 - Sehdev N., Medwal R., and S. A.; Ag Assisted Evolution of Ordered L1₀ CoPt Alloy Nanoparticles; *Journal of Alloys and Compounds*, **2012**, 522, 85-89, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.090>.
- 116 - Chen M. and Nikles D. E.; Synthesis of Spherical FePd and CoPt Nanoparticles; *Journal of Applied Physics*, **2002**, 91, 8477, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1456406>.
- 117 - Liu Y., Yang Y., Zhang Y. *et al.*; A Facile Route to Synthesis of CoPt Magnetic Nanoparticles; *Materials Research Bulletin*, **2013**, 48, 721-724, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.019>.
- 118 - Zhang Y. J., Yang Y. T., Liu Y. *et al.*; A Novel Approach to the Synthesis of CoPt Magnetic Nanoparticles; *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2011**, 44, 295003, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/29/295003>.
- 119 - Wang Y., Zhang X., Liu Y. *et al.*; Fabrication, Structure and Magnetic Properties of CoPt₃, CoPt and Co₃Pt Nanoparticles; *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2012**, 45, 485001, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/45/48/485001>.
- 120 - Castaldi L., Giannakopoulos K., Travlos A. *et al.*; CoPt Nanoparticles Deposited by Electron Beam Evaporation; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, 290-291, 544-546, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.523>.
- 121 - Castaldi L., Giannakopoulos K., Travlos A. *et al.*; Superparamagnetic and Ferromagnetic CoPt Nanoparticles Deposited on Silicon Dioxide; *Journal of Physics: Conference Series*, **2005**, 10, 155-158, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/10/1/038>.
- 122 - Tournus F., Sato K., Epicier T. *et al.*; Multi-L1₀ Domain CoPt and FePt Nanoparticles Revealed by Electron Microscopy; *Physical Review Letters*, **2013**, 110, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.055501>.
- 123 - Alloyeau D., Langlois C., Ricolleau C. *et al.*; A TEM in Situ Experiment as a Guideline for the Synthesis of as-Grown Ordered CoPt Nanoparticles; *Nanotechnology*, **2007**, 18, 375301, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/37/375301>.
- 124 - Alloyeau D., Ricolleau C., Mottet C. *et al.*; Size and Shape Effects on the Order-disorder Phase Transition in CoPt Nanoparticles; *Nature Materials*, **2009**, 8, 940-946, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2574>.
- 125 - Israelachvili J. N.; Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition. Academic Press, **2011**, ISBN: 978-0-12-391933-5.
- 126 - Lee L. H.; Fundamentals of Adhesion. Springer Science & Business Media, **2013**, ISBN: 978-1-4899-2073-7.
- 127 - Bléger D.; Nanostructuration Du Graphite HOPG Par Des Auto-Assemblages Moléculaires Organiques: Du Contrôle de L'organisation Bidimensionnelle à La Construction D'édifices Tridimensionnels. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2008**.
- 128 - Colas A.; Conception, Synthèse et Caractérisation de Tecton Janus Photoisomérisables Aptés à L'auto-Assemblage Sur HOPG: Vers Le Développement de Trappes Optiques. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2013**.
- 129 - Leite F. L., Bueno C. C., Da Róz A. L. *et al.*; Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy; *International Journal*

-
- of *Molecular Sciences*, **2012**, *13*, 12773-12856, DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ijms131012773>.
- 130 - Jaouen M.; Propriétés Optiques de Monocouches Moléculaires Auto-Assemblées Sur Surfaces Métalliques. Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11, **2014**.
 - 131 - Charra F. and Cousty J.; Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal; *Physical review letters*, **1998**, *80*, 1682, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1682>.
 - 132 - Zeng D., Tahar-Djebbar I., Xiao Y. *et al.*; Intertwined Lamello-Columnar Coassemblies in Liquid-Crystalline Side-Chain π -Conjugated Polymers: Toward a New Class of Nanostructured Supramolecular Organic Semiconductors; *Macromolecules*, **2014**, *47*, 1715-1731, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma4020356>.
 - 133 - Matsuoka R., Sakamoto R., Kambe T. *et al.*; Ordered Alignment of a One-Dimensional π -Conjugated Nickel Bis(dithiolene) Complex Polymer Produced via Interfacial Reactions; *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 8137-8139, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC02022G>.
 - 134 - Pong W.-T. and Durkan C.; A Review and Outlook for an Anomaly of Scanning Tunnelling Microscopy (STM): Superlattices on Graphite; *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2005**, *38*, R329-R355, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/21/R01>.
 - 135 - Xhie J., Sattler K., Ge M. *et al.*; Giant and Supergiant Lattices on Graphite; *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, 15835-15841, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15835>.
 - 136 - Hauser J. J.; Electrical, Structural and Optical Properties of Amorphous Carbon; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1977**, *23*, 21-41, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(77\)90035-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(77)90035-7).
 - 137 - Tersoff J.; Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon; *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *61*, 2879-2882, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2879>.
 - 138 - Galli G., Martin R. M., Car R. *et al.*; Structural and Electronic Properties of Amorphous Carbon; *Physical review letters*, **1989**, *62*, 555, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.555>.
 - 139 - McKenzie D. R., Muller D., Pailthorpe B. A. *et al.*; Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Prepared by Vacuum Arc Deposition; *Diamond and Related Materials*, **1991**, *1*, 51-59, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635\(91\)90011-X](http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635(91)90011-X).
 - 140 - Wang C. Z. and Ho K. M.; Structure, Dynamics, and Electronic Properties of Diamondlike Amorphous Carbon; *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *71*, 1184-1187, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1184>.
 - 141 - Goubet N., Richardi J., Albouy P.-A. *et al.*; Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media?; *Advanced Functional Materials*, **2011**, *21*, 2693-2704, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201100382>.
 - 142 - Andrieux-Ledier A.; Elaboration de Nanoparticules D'argent Par Réduction de Sels Métallo-Organiques: Contrôle de Taille, Stabilité, Organisation et Propriétés Physiques. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2012**.
 - 143 - Rivnay J., Jimison L. H., Northrup J. E. *et al.*; Large Modulation of Carrier Transport by Grain-Boundary Molecular Packing and Microstructure in Organic Thin Films; *Nature Materials*, **2009**, *8*, 952-958, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2570>.
 - 144 - Hellstrom S. L.; Basic Models of Spin Coating; <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.
 - 145 - Meyerhofer D.; Characteristics of Resist Films Produced by Spinning; *Journal of Applied Physics*, **1978**, *49*, 3993, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.325357>.
-

-
- 146 - Dip coating; <http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/?L=1>; (accessed Sep 21, 2014).
 - 147 - Higashi T., Yamasaki N., Utsumi H. *et al.*; Anisotropic Properties of Aligned π -Conjugated Polymer Films Fabricated by Capillary Action and Their Post-Annealing Effects; *Applied Physics Express*, **2011**, 4, 091602, DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/APEX.4.091602>.
 - 148 - Palteau E., Sangeetha N. M., Viau G. *et al.*; Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography; *ACS Nano*, **2011**, 5, 4228-4235, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn2011893>.
 - 149 - Ressler L., Viallet B., Beduer A. *et al.*; Combining Convective/Capillary Deposition and AFM Oxidation Lithography for Close-Packed Directed Assembly of Colloids; *Langmuir*, **2008**, 24, 13254-13257, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la8028726>.
 - 150 - Aleksandrovic V., Greshnykh D., Randjelovic I. *et al.*; Preparation and Electrical Properties of Cobalt- Platinum Nanoparticle Monolayers Deposited by the Langmuir- Blodgett Technique; *ACS nano*, **2008**, 2, 1123-1130, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn800147a>.
 - 151 - Henderson D., Duh D.-M., Chu X. *et al.*; An Expression for the Dispersion Force between Colloidal Particles; *Journal of colloid and interface science*, **1997**, 185, 265-268, DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1996.4600>.
 - 152 - Wei J., Schaeffer N., and Pileni M.-P.; Ag Nanocrystals: 1. Effect of Ligands on Plasmonic Properties; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2014**, 118, 14070-14075, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp5050699>.
 - 153 - Djebaili T.; Simulations Atomistiques Des Interactions Des Nanoparticules D'or. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2014**.
 - 154 - Rubinstein M. and Colby R. H.; Polymer Physics. 1 edition. Oxford University Press: Oxford ; New York, **2003**, ISBN: 978-0-19-852059-7.
 - 155 - Sun Y., Jose D., Sorensen C. *et al.*; Alkyl and Aromatic Amines as Digestive Ripening/Size Focusing Agents for Gold Nanoparticles; *Nanomaterials*, **2013**, 3, 370-392, DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano3030370>.
 - 156 - Varanda L. C. and Jafelicci M.; Self-Assembled FePt Nanocrystals with Large Coercivity: Reduction of the Fcc-to-L1₀ Ordering Temperature; *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 11062-11066, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja060711i>.
 - 157 - Frankamp B. L., Boal A. K., and Rotello V. M.; Controlled Interparticle Spacing through Self-Assembly of Au Nanoparticles and Poly(amidoamine) Dendrimers; *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 15146-15147, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0280426>.
 - 158 - Chen Q., Yan H.-J., Yan C.-J. *et al.*; STM Investigation of the Dependence of Alkane and Alkane (C₁₈H₃₈, C₁₉H₄₀) Derivatives Self-Assembly on Molecular Chemical Structure on HOPG Surface; *Surface Science*, **2008**, 602, 1256-1266, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2008.01.030>.
 - 159 - Groszek A. J.; Selective Adsorption at Graphite/hydrocarbon Interfaces; *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **1970**, 314, 473-498, DOI: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1970.0019>.
 - 160 - Groszek A. J.; Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Graphite; *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **1975**, 59, 109-116, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/DC9755900109>.
 - 161 - Wan A. S., Kushto G. P., and Mäkinen A. J.; Monolayer Structure of a Liquid Crystalline Perylene Derivative on Bare and on Thiol-Terminated Au(111) Surfaces; *Journal of Vac-*
-

-
- uum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **2010**, 28, 1275, DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.3462036>.
- 162 - Knor M., Nowakowski R., Maranda-Niedbala A. *et al.*; Highly Ordered Structural Organization of Organic Semiconductor Monolayers on HOPG and Au(111) – STM Studies of Alkylphenyl N-Substituted Perylene Diimide at Liquid-solid Interface; *Surface Science*, **2013**, 607, 61-67, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.08.011>.
 - 163 - Ludwig C., Gompf B., Petersen J. *et al.*; STM Investigations of PTCDA and PTCDI on Graphite and MoS₂. A Systematic Study of Epitaxy and STM Image Contrast; *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **1994**, 93, 365-373, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01312708>.
 - 164 - Kaneda Y., Stawasz M. E., Sampson D. L. *et al.*; STM Investigations of the Two-Dimensional Ordering of Perylenetetracarboxylic Acid N-Alkyl-Diimides on HOPG and MoS₂ Surfaces; *Langmuir*, **2001**, 17, 6185-6195, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la0100587>.
 - 165 - Miyake Y., Nagata T., Tanaka H. *et al.*; Entropy-Controlled 2D Supramolecular Structures of N,N'-Bis(n-Alkyl)naphthalenediimides on a HOPG Surface; *ACS Nano*, **2012**, 6, 3876-3887, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn205006d>.
 - 166 - Adisoejoso J., Tahara K., Okuhata S. *et al.*; Two-Dimensional Crystal Engineering: A Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface; *Angewandte Chemie*, **2009**, 121, 7489-7493, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900436>.
 - 167 - Lenfant S.; Monocouches organiques auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, **2001**.
 - 168 - Scopsi L., Wang B. L., and Larsson L. I.; Nonspecific Immunocytochemical Reactions with Certain Neurohormonal Peptides and Basic Peptide Sequences.; *J Histochem Cytochem*, **1986**, 34, 1469-1475, DOI: <http://dx.doi.org/10.1177/34.11.2877024>.
 - 169 - Schmid G., Bäumle M., and Beyer N.; Ordered Two-Dimensional Monolayers of Au₅₅ Clusters; *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, 39, 181-183, DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000103\)39:1<181::AID-ANIE181>3.0.CO;2-J](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000103)39:1<181::AID-ANIE181>3.0.CO;2-J).
 - 170 - Shenhar R., Norsten T. B., and Rotello V. M.; Polymer-Mediated Nanoparticle Assembly: Structural Control and Applications; *Advanced Materials*, **2005**, 17, 657-669, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200401291>.
 - 171 - van den Brom C. R., Arfaoui I., Cren T. *et al.*; Selective Immobilization of Nanoparticles on Surfaces by Molecular Recognition Using Simple Multiple H-Bonding Functionalities; *Advanced Functional Materials*, **2007**, 17, 2045-2052, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600497>.
 - 172 - Makarova M., Mandal S. K., Okawa Y. *et al.*; Ordered Monomolecular Layers as a Template for the Regular Arrangement of Gold Nanoparticles; *Langmuir*, **2013**, 29, 7334-7343, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la400177u>.
 - 173 - Mezour M. A., Perepichka I. I., Zhu J. *et al.*; Directing the Assembly of Gold Nanoparticles with Two-Dimensional Molecular Networks; *ACS Nano*, **2014**, 8, 2214-2222, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn405357j>.
 - 174 - Griessl S. J. H., Lackinger M., Jamitzky F. *et al.*; Incorporation and Manipulation of Corone in an Organic Template Structure; *Langmuir*, **2004**, 20, 9403-9407, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la049441c>.
-

-
- 175 - Theobald J. A., Oxtoby N. S., Phillips M. A. *et al.*; Controlling Molecular Deposition and Layer Structure with Supramolecular Surface Assemblies; *Nature*, **2003**, 424, 1029-1031, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature01915>.
 - 176 - Schlickum U., Decker R., Klappenberger F. *et al.*; Metal-Organic Honeycomb Nanomeshes with Tunable Cavity Size; *Nano Letters*, **2007**, 7, 3813-3817, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl072466m>.
 - 177 - Fehlhammer W. P. and Fritz M.; Emergence of a CNH and Cyano Complex Based Organometallic Chemistry; *Chemical reviews*, **1993**, 93, 1243-1280, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr00019a016>.
 - 178 - Stepanow S., Lingenfelder M., Dmitriev A. *et al.*; Steering Molecular Organization and Host-guest Interactions Using Two-Dimensional Nanoporous Coordination Systems; *Nature Materials*, **2004**, 3, 229-233, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1088>.
 - 179 - Liao L., Li Y., Zhang X. *et al.*; STM Investigation of the Photoisomerization and Photodimerization of Stilbene Derivatives on HOPG Surface; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 15963-15969, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp505511e>.
 - 180 - Li C.-J., Zeng Q.-D., Liu Y.-H. *et al.*; Evidence of a Thermal Annealing Effect on Organic Molecular Assembly; *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 857-859, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200200492>.
 - 181 - Bléger D., Kreher D., Mathevet F. *et al.*; Periodic Positioning of Multilayered [2.2]Paracyclophane-Based Nanopillars; *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 8412-8415, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200801335>.
 - 182 - Brust M., Walker M., Bethell D. *et al.*; Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System; *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 801, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c39940000801>.
 - 183 - Wikander K., Petit C., Holmberg K. *et al.*; Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods; *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **2006**, 22, 4863-4868, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la060163m>.
 - 184 - Salzemann C. and Petit C.; Influence of Hydrogen on the Morphology of Platinum and Palladium Nanocrystals; *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **2012**, 28, 4835-4841, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la205023z>.
 - 185 - Aguilera-Porta N., Calatayud M., Salzemann C. *et al.*; Understanding How in Situ Generated Hydrogen Controls the Morphology of Platinum Nanoparticles; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 9290-9298, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp502174b>.
 - 186 - Kanninen P., Johans C., Merta J. *et al.*; Influence of Ligand Structure on the Stability and Oxidation of Copper Nanoparticles; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 318, 88-95, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.069>.
 - 187 - Korgel B. A., Fullam S., Connolly S. *et al.*; Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered "Soft Spheres"; *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8379-8388, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp981598o>.
 - 188 - Demortière A., Launois P., Goubet N. *et al.*; Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional and Three-Dimensional Superlattices; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112, 14583-14592, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp802081n>.
 - 189 - Kang Y. and Murray C. B.; Synthesis and Electrocatalytic Properties of Cubic Mn-Pt Nanocrystals (Nanocubes); *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 7568-7569, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja100705j>.
-

-
- 190 - Lu Z., Chepulskii R. V., and Butler W. H.; First-Principles Study of Magnetic Properties of L1₀-Ordered MnPt and FePt Alloys; *Physical Review B*, **2010**, *81*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.094437>.
 - 191 - Farrow R. F. C., Marks R. F., Gider S. *et al.*; Mn_xPt_{1-x}: A New Exchange Bias Material for Permalloy; *Journal of Applied Physics*, **1997**, *81*, 4986, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.364961>.
 - 192 - Sun S., Murray C. B., Weller D. *et al.*; Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices; *Science*, **2000**, *287*, 1989-1992, DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>.
 - 193 - Vanysek P.; Electrochemical Series.; In *Handbook of Chemistry and Physics*; **1998**; Vol. 88.
 - 194 - Lide D. R.; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition. CRC Press, **2004**, ISBN: 978-0-8493-0485-9.
 - 195 - Creighton J. A. and others; Ultraviolet-visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, *87*, 3881-3891, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/FT9918703881>.
 - 196 - Prasad B. L. V., Stoeva S. I., Sorensen C. M. *et al.*; Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length; *Langmuir*, **2002**, *18*, 7515-7520, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la020181d>.
 - 197 - Pileni M. P.; Nanocrystal Self-Assemblies: Fabrication and Collective Properties; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*, 3358-3371, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0039520>.
 - 198 - Saunders A. E., Sigman M. B., and Korgel B. A.; Growth Kinetics and Metastability of Monodisperse Tetraoctylammonium Bromide Capped Gold Nanocrystals; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 193-199, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp036272g>.
 - 199 - Andrieux J.; Stockage de L'hydrogène Dans Les Borohydrures Alcalins: Hydrolyse Du Borohydrure de Sodium. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, **2009**.
 - 200 - Chen M., Wu B., Yang J. *et al.*; Small Adsorbate-Assisted Shape Control of Pd and Pt Nanocrystals; *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 862-879, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104145>.
 - 201 - Luntz A. C., Brown J. K., and Williams M. D.; Molecular Beam Studies of H₂ and D₂ Dissociative Chemisorption on Pt(111); *The Journal of Chemical Physics*, **1990**, *93*, 5240, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.459669>.
 - 202 - Olsen R. A., Kroes G. J., and Baerends E. J.; Atomic and Molecular Hydrogen Interacting with Pt(111); *Journal of Chemical Physics*, **1999**, *111*, 11155-11163, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.480473>.
 - 203 - Pijper E., Kroes G. J., Olsen R. A. *et al.*; The Effect of Corrugation on the Quantum Dynamics of Dissociative and Diffractive Scattering of H₂ from Pt(111); *The Journal of Chemical Physics*, **2000**, *113*, 8300-8312, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1314377>.
 - 204 - Vlasova N. I., Kandaurova G. S., and Shchegoleva N. N.; Effect of the Polytwinned Microstructure Parameters on Magnetic Domain Structure and Hysteresis Properties of the CoPt-Type Alloys; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2000**, *222*, 138-158, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00506-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00506-0).
 - 205 - Deunf E.; Préparation, Caractérisation et Activation Electrochimique de Nouveaux Complexes Métallo-Cyclodextrines. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2010**.
-

-
- 206 - Dagnac P. and Casteran-Baumassy J.; Composes de Coordination Du cobalt(II) Avec Des Dérives Hydrazidotfflophosphores Préparation, Caractérisation, études Magnétique et Spectroscopique; *Journal of Molecular Structure*, **1980**, 62, 157-164, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(80\)85233-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(80)85233-1).
- 207 - Spears L. G. and Spears L. G.; Chemical Storage of Solar Energy Using an Old Color Change Demonstration; *Journal of Chemical Education*, **1984**, 61, 252, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ed061p252>.
- 208 - Vraneš M., Gadžurić S. B., and Zsigrai I. J.; Cobalt Halide Complex Formation in Aqueous Calcium Nitrate-ammonium Nitrate Melts. I. Cobalt(II) Chlorides; *Journal of Molecular Liquids*, **2007**, 135, 135-140, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2006.11.007>.
- 209 - Antony E., Muccianti C., and Vogel T.; An Experimental Determination of Thermodynamic Values; *Journal of Chemical Education*, **2012**, 89, 533-535, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ed200076v>.
- 210 - DeGrand M. J., Abrams M. L., Jenkins J. L. *et al.*; Gibbs Energy Changes during Cobalt Complexation: A Thermodynamics Experiment for the General Chemistry Laboratory; *Journal of Chemical Education*, **2011**, 88, 634-636, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ed100833x>.
- 211 - Raveau C.; Les Lois Du Déplacement de L'équilibre et Le Principe de Le Chatelier; *J. Phys. Theor. Appl.*, **1909**, 8, 572-579, DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/jphysap:019090080057200>.
- 212 - Weit S. K., Ferraudi G., Grutsch P. A. *et al.*; Charge-Transfer Spectroscopy and Photochemistry of Alkylamine cobalt(III) Complexes; *Coordination Chemistry Reviews*, **1993**, 128, 225-243, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)80032-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(93)80032-Z).
- 213 - Weit S. K. and Kutal C.; Contrasting Reactivities of Ligand-to-Metal Charge Transfer Excited States in Ammine and Methylamine Complexes of cobalt(III); *Inorganic Chemistry*, **1990**, 29, 1455-1456, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic00333a001>.
- 214 - Aizawa S. and Funahashi S.; Octahedral-Tetrahedral Equilibrium and Solvent Exchange of Cobalt(II) Ions in Primary Alkylamines; *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 4555-4559, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic020289g>.
- 215 - Fleischmann M., Korinek K., and Pletcher D.; The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Amines and Alcohols at Oxide-Covered Nickel, Silver, Copper, and Cobalt Electrodes; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 1396-1403, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/P29720001396>.
- 216 - Comba P. and Sickmüller A. F.; Modeling of the Redox Properties of (Hexaamine)cobalt(III/II) Couples; *Inorganic chemistry*, **1997**, 36, 4500-4507, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic9701625>.
- 217 - Chan S. C. and Leh O. W.; Octahedral Cobalt (III) Complexes of the Chloropentamine type—XXVI. Cis-Chloro-4-Hydroxybutylamine, Cis-Chloro-5-Hydroxypentylamine and Cis-Chloro-6-Hydroxy-Hexylamine-Bis (ethylenediamine)cobalt(III) Complexes; *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1972**, 34, 2361-2364, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80174-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(72)80174-X).
- 218 - McAuliffe C.; Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin, and Aromatic Hydrocarbons; *The Journal of Physical Chemistry*, **1966**, 70, 1267-1275, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100876a049>.
- 219 - Naoe K., Petit C., and Pileni M. P.; From Wormlike to Spherical Palladium Nanocrystals: Digestive Ripening; *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111, 16249-16254, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp073957y>.
-

- 220 - Naoe K., Petit C., and Pileni M. P.; Use of Reverse Micelles to Make Either Spherical or Worm-like Palladium Nanocrystals: Influence of Stabilizing Agent on Nanocrystal Shape.; *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, **2008**, *24*, 2792-2798, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la702908y>.
- 221 - Cookson J.; The Preparation of Palladium Nanoparticles; *Platinum Metals Review*, **2012**, *56*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1595/147106712X632415>.
- 222 - Fayet P., Kaldor A., and Cox D. M.; Palladium Clusters: H₂, D₂, N₂, CH₄, CD₄, C₂H₄, and C₂H₆ Reactivity and D₂ Saturation Studies; *The Journal of Chemical Physics*, **1990**, *92*, 254, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.458472>.
- 223 - Ibañez F. J. and Zamborini F. P.; Reactivity of Hydrogen with Solid-State Films of Alkyl-amine- and Tetraoctylammonium Bromide-Stabilized Pd, PdAg, and PdAu Nanoparticles for Sensing and Catalysis Applications; *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*, 622-633, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja076000h>.
- 224 - Johansson M., Skúlason E., Nielsen G. *et al.*; Hydrogen Adsorption on Palladium and Palladium Hydride at 1 Bar; *Surface Science*, **2010**, *604*, 718-729, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2010.01.023>.
- 225 - Raub E.; Metals and Alloys of the Platinum Group; *Journal of the Less Common Metals*, **1959**, *1*, 3-18, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(59\)90014-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(59)90014-1).
- 226 - Bharadwaj S. R., Kerkar A. S., Tripathi S. N. *et al.*; The Palladium-Platinum Phase Diagram; *Journal of the Less Common Metals*, **1991**, *169*, 167-172, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90245-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(91)90245-Y).
- 227 - Okamoto H.; Pd-Pt (Palladium-Platinum); *Journal of phase equilibria*, **1991**, *12*, 617-618, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02645087>.
- 228 - Lu Z. W., Klein B. M., and Zunger A.; Ordering Tendencies in Pd-Pt, Rh-Pt, and Ag-Au Alloys; *Journal of phase equilibria*, **1995**, *16*, 36-45, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02646247>.
- 229 - Rousset J. L., Cadrot A. M., Cadete Santos Aires F. J. *et al.*; Study of Bimetallic Pd-Pt Clusters in Both Free and Supported Phases; *The Journal of Chemical Physics*, **1995**, *102*, 8574, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.468847>.
- 230 - Rousset J. L., Khanra B. C., Cadrot A. M. *et al.*; Investigations on Supported Bimetallic PdPt Nanostructures; *Surface Science*, **1996**, *352-354*, 583-587, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)01202-8](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(95)01202-8).
- 231 - Wang H. L., Zhang Y., Huang Y. *et al.*; CoPt Nanoparticles by Chemical Reduction; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, *272-276*, E1279-E1280, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.01.050>.
- 232 - Zhang Y. J., Yang Y. T., Liu Y. *et al.*; A Novel Approach to the Synthesis of CoPt Magnetic Nanoparticles; *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2011**, *44*, 295003, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/29/295003>.
- 233 - Liu Y., Yang Y., Zhang Y. *et al.*; A Facile Route to Synthesis of CoPt Magnetic Nanoparticles; *Materials Research Bulletin*, **2013**, *48*, 721-724, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.019>.
- 234 - Herricks T., Chen J., and Xia Y.; Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate; *Nano Letters*, **2004**, *4*, 2367-2371, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl048570a>.
- 235 - Chen M. and Nikles D. E.; Synthesis of Spherical FePd and CoPt Nanoparticles; *Journal of Applied Physics*, **2002**, *91*, 8477, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1456406>.

- 236 - Sehdev N., Medwal R., and Annapoorni S.; Enhanced Phase Stabilization of CoPt in the Presence of Ag; *Journal of Applied Physics*, **2011**, *110*, 033901, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3615939>.
- 237 - Kameche F., Ngo A.-T., Salzemann C. *et al.*; Role of the Nanocrystallinity on the Chemical Ordering of Co_xPt_{100-x} Nanocrystals Synthesized by Wet Chemistry; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 28162-28170, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP01062D>.
- 238 - Gittleman J. I., Abeles B., and Bozowski S.; Superparamagnetism and Relaxation Effects in Granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ Films; *Physical review B*, **1974**, *9*, 3891, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.9.3891>.
- 239 - Bitoh T., Makino A., Hatanai T. *et al.*; The Relationship between the Crystallization Process and the Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-M-B-Cu (M=Zr,Nb) Alloy; *Journal of Applied Physics*, **1997**, *81*, 4634, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.365508>.
- 240 - Portalès H., Goubet N., Saviot L. *et al.*; Crystallinity Dependence of the Plasmon Resonant Raman Scattering by Anisotropic Gold Nanocrystals; *ACS Nano*, **2010**, *4*, 3489-3497, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn1005446>.
- 241 - Huang J. C., Song W. D., Shi L. P. *et al.*; Crystallinity and Its Influence on Physical and Magnetic Properties in Phase Change Magnetic Materials.; In *Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS), 2011 11th Annual*; IEEE, **2011**; pages 1-4.
- 242 - Noh T. H., Lee M. B., Kim H. J. *et al.*; Relationship between Crystallization Process and Magnetic Properties of Fe-(Cu-Nb)-Si-B Amorphous Alloys; *Journal of Applied Physics*, **1990**, *67*, 5568, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.345887>.
- 243 - Herzer G.; Grain Structure and Magnetism of Nanocrystalline Ferromagnets; *Magnetics, IEEE Transactions on*, **1989**, *25*, 3327-3329, DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/20.42292>.
- 244 - Zheng F., Alayoglu S., Guo J. *et al.*; In-Situ X-Ray Absorption Study of Evolution of Oxidation States and Structure of Cobalt in Co and CoPt Bimetallic Nanoparticles (4 Nm) under Reducing (H₂) and Oxidizing (O₂) Environments; *Nano Letters*, **2011**, *11*, 847-853, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl104209c>.
- 245 - Lide D. R.; Enthalpy of Vaporization.; In *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*; CRC Press, **2004**; Vol. 14, page 31.
- 246 - Ghosh M., Sampathkumaran E. V., and Rao C. N. R.; Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles; *Chemistry of Materials*, **2005**, *17*, 2348-2352, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0478475>.
- 247 - Dobrynin A. N., Temst K., Lievens P. *et al.*; Observation of Co/CoO Nanoparticles below the Critical Size for Exchange Bias; *Journal of Applied Physics*, **2007**, *101*, 113913, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2736303>.
- 248 - Wiedwald U., Fauth K., Heßler M. *et al.*; From Colloidal Co/CoO Core/Shell Nanoparticles to Arrays of Metallic Nanomagnets: Surface Modification and Magnetic Properties; *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 2522-2526, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200500148>.
- 249 - Zhu H. T., Luo J., Liang J. K. *et al.*; Synthesis and Magnetic Properties of Antiferromagnetic Co₃O₄ Nanoparticles; *Physica B: Condensed Matter*, **2008**, *403*, 3141-3145, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2008.03.024>.
- 250 - Borme J.; Alliage Antiferromagnétique MnPt: Croissance, Propriétés Magnétiques et Structurales. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, **2006**.
- 251 - Guyot Y., Steimacher A., Belançon M. P. *et al.*; Spectroscopic Properties, Concentration Quenching, and Laser Investigations of Yb³⁺-Doped Calcium Aluminosilicate Glasses; *Journal of the Optical Society of America B*, **2011**, *28*, 2510, DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.28.002510>.

-
- 252 - Leamy H. J., Wang T. T., and Chen H. S.; Plastic Flow and Fracture of Metallic Glass; Metallurgical Transactions, **1972**, *3*, 699-708, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02642754>.
 - 253 - Macedo P. B. and Mohr R. K.; Process for Vitrifying Asbestos Containing Waste, Infectious Waste, Toxic Materials and Radioactive Waste.; 5188649, fevrier 1993.
 - 254 - Cheng T. W., Tu C. C., Ko M. S. *et al.*; Production of Glass-ceramics from Incinerator Ash Using Lab-Scale and Pilot-Scale Thermal Plasma Systems; Ceramics International, **2011**, *37*, 2437-2444, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.088>.
 - 255 - Cheng T. W.; Effect of Additional Materials on the Properties of Glass-Ceramic Produced from Incinerator Fly Ashes; Chemosphere, **2004**, *56*, 127-131, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.009>.
 - 256 - Krausova K., Cheng T. W., Gautron L. *et al.*; Heat Treatment on Fly and Bottom Ash Based Geopolymers: Effect on the Immobilization of Lead and Cadmium.; In *3rd Journal Conference on Environmental Science and Development (JCESD 2012 3rd)*; **2012**; Vol. 3, pages 350-353.
 - 257 - Krausova Rambure K.; Vers de Nouvelles Matrices Minérales Pour L'immobilisation et La Valorisation Des Déchets Ultimes de L'incinération Des Déchets Ménagers. Thèse de doctorat, Université Paris Est, **2013**.
 - 258 - Brünger A. T., Krukowski A., and Erickson J. W.; Slow-Cooling Protocols for Crystallographic Refinement by Simulated Annealing; Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, **1990**, *46*, 585-593, DOI: <http://dx.doi.org/10.1107/S0108767390002355>.
 - 259 - Li J., Mayer J. W., and Colgan E. G.; Oxidation and Protection in Copper and Copper Alloy Thin Films; Journal of Applied Physics, **1991**, *70*, 2820, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.349344>.
 - 260 - Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N. *et al.*; Equation of State Calculations by Fast Computing Machines; The Journal of Chemical Physics, **1953**, *21*, 1087, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114>.
 - 261 - Alloyeau D., Prévot G., Le Bouar Y. *et al.*; Ostwald Ripening in Nanoalloys: When Thermodynamics Drives a Size-Dependent Particle Composition; Physical Review Letters, **2010**, *105*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.255901>.
 - 262 - Alloyeau D., Oikawa T., Nelayah J. *et al.*; Following Ostwald Ripening in Nanoalloys by High-Resolution Imaging with Single-Atom Chemical Sensitivity; Applied Physics Letters, **2012**, *101*, 121920, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4754111>.
 - 263 - Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications. Calvo, F., Ed. Elsevier: Amsterdam, **2013**, ISBN: 978-0-12-394401-6.
 - 264 - Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., and O'Connor C. J.; Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles; Chemical Reviews, **2004**, *104*, 3893-3946, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr030027b>.
 - 265 - Tournus F., Blanc N., Tamion A. *et al.*; Coalescence-Free L1₀ Ordering of Embedded CoPt Nanoparticles; Journal of Applied Physics, **2011**, *109*, 07B722, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3554203>.
 - 266 - Tournus F., Tamion A., Blanc N. *et al.*; Evidence of L1₀ Chemical Order in CoPt Nanoclusters: Direct Observation and Magnetic Signature; Physical Review B, **2008**, *77*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.144411>.
-

-
- 267 - Andreatza P., Mottet C., Andreatza-Vignolle C. *et al.*; Probing Nanoscale Structural and Order/disorder Phase Transitions of Supported Co-Pt Clusters under Annealing; *Physical Review B*, **2010**, 82, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155453>.
 - 268 - Liu P., Huang Y., Zhang Y. *et al.*; Magnetic and Transport Properties of Co Nanoparticles Embedded in a Carbon Matrix; *Journal of Applied Physics*, **2005**, 97, 10J303, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1846512>.
 - 269 - Nie X., Jiang J. C., Meletis E. I. *et al.*; Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of ϵ -Co Nanocrystalline Thin Films and Annealing Effects; *Journal of Applied Physics*, **2003**, 93, 4750-4755, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1561590>.
 - 270 - Mao Y., Yuan J., and Zhong J.; Density Functional Calculation of Transition Metal Adatom Adsorption on Graphene; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2008**, 20, 115209, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/115209>.
 - 271 - Acharya C. K., Sullivan D. I., and Turner C. H.; Characterizing the Interaction of Pt and PtRu Clusters with Boron-Doped, Nitrogen-Doped, and Activated Carbon: Density Functional Theory Calculations and Parameterization; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 13607-13622, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp8034488>.
 - 272 - Jensen P., Blase X., and Ordejón P.; First Principles Study of Gold Adsorption and Diffusion on Graphite; *Surface Science*, **2004**, 564, 173-178, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.188>.
 - 273 - Liu X., Wang C.-Z., Hupalo M. *et al.*; Metals on Graphene: Interactions, Growth Morphology, and Thermal Stability; *Crystals*, **2013**, 3, 79-111, DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/cryst3010079>.
 - 274 - Rossi G., Ferrando R., and Mottet C.; Structure and Chemical Ordering in CoPt Nanoparticles; *Faraday Discuss.*, **2008**, 138, 193-210, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B705415G>.
 - 275 - Zhang W., Shimojo M., and Furuya K.; Effect of Dynamic Precursor Gas Pressure on Growth Behavior of Amorphous Si-C-O Nanorods by Electron Beam-Induced Deposition; *Journal of Materials Science*, **2008**, 43, 2069-2071, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2445-0>.
 - 276 - Liu J., Takeguchi M., Yasuda H. *et al.*; Cross-Sectional HRTEM Study of Si(5 5 12) Reconstructed Surface; *Journal of Crystal Growth*, **2002**, 237-239, Part 1, 188-191, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01874-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01874-7).
 - 277 - Lyubina J., Gutfleisch O., and Isnard O.; Phase Transformations and Magnetic Structure of Nanocrystalline Fe-Pd and Co-Pt Alloys Studied by in Situ Neutron Powder Diffraction; *Journal of Applied Physics*, **2009**, 105, 07A717, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3058617>.
 - 278 - Alloyeau D., Ricolleau C., Langlois C. *et al.*; Flash Laser Annealing for Controlling Size and Shape of Magnetic Alloy Nanoparticles; *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2010**, 1, 55-59, DOI: <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.1.7>.
 - 279 - Wagner J., Autenrieth T., and Hempelmann R.; Core Shell Particles Consisting of Cobalt Ferrite and Silica as Model Ferrofluids [CoFe₂O₄-SiO₂ Core Shell Particles]; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2002**, 252, 4-6, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00729-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00729-1).
 - 280 - Yi D. K., Selvan S. T., Lee S. S. *et al.*; Silica-Coated Nanocomposites of Magnetic Nanoparticles and Quantum Dots; *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 4990-4991, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0428863>.
-

-
- 281 - Yi D. K., Lee S. S., Papaefthymiou G. C. *et al.*; Nanoparticle Architectures Templated by SiO₂/Fe₂O₃ Nanocomposites; *Chemistry of Materials*, **2006**, *18*, 614-619, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0512979>.
 - 282 - Kobayashi Y., Horie M., Konno M. *et al.*; Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 7420-7425, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp027759c>.
 - 283 - Kobayashi Y., Kakinuma H., Nagao D. *et al.*; Synthesis and Properties of Co-Pt Alloy Silica Core-Shell Particles; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2008**, *47*, 16-22, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-008-1740-1>.
 - 284 - Lee D. C., Mikulec F. V., Pelaez J. M. *et al.*; Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 11160-11166, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp060974z>.
 - 285 - Tournus F. and Bonet E.; Magnetic Susceptibility Curves of a Nanoparticle Assembly, I: Theoretical Model and Analytical Expressions for a Single Magnetic Anisotropy Energy; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2011**, *323*, 1109-1117, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.056>.
 - 286 - Tournus F. and Tamion A.; Magnetic Susceptibility Curves of a Nanoparticle Assembly II. Simulation and Analysis of ZFC/FC Curves in the Case of a Magnetic Anisotropy Energy Distribution; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2011**, *323*, 1118-1127, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.057>.
 - 287 - Weil L.; Le Champ Coercitif; *J. Phys. Radium*, **1951**, *12*, 437-447, DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01951001203043700>.
 - 288 - Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers. Häfeli, U.; Schütt, W.; Teller, J.; *et al.*, Eds. Springer US: Boston, MA, **1997**, ISBN: 978-1-4419-3283-9.
 - 289 - Pileni M. P., Feltin N., and Moumen N.; Nanosized Ferrite Particles; In *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*; Springer, **1997**; pages 117-133.
 - 290 - Wang C. M., Baer D. R., Amonette J. E. *et al.*; Electron Beam-Induced Thickening of the Protective Oxide Layer around Fe Nanoparticles; *Ultramicroscopy*, **2007**, *108*, 43-51, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.03.002>.
 - 291 - Asoro M. A., Kovar D., Shao-Horn Y. *et al.*; Coalescence and Sintering of Pt Nanoparticles: in Situ Observation by Aberration-Corrected HAADF STEM; *Nanotechnology*, **2010**, *21*, 025701, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/21/2/025701>.
 - 292 - Woolley J. C., Phillips J. H., and Clark J. A.; Ordering in CoPt-CrPt and CoPt-MnPt Alloys; *Journal of the Less Common Metals*, **1964**, *6*, 461-471, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(64\)90091-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(64)90091-8).
 - 293 - Mandal M., Das B., and Mandal K.; Synthesis of Co_xPt_{1-x} Alloy Nanoparticles of Different Phase by Micellar Technique and Their Properties Study; *Journal of colloid and interface science*, **2009**, *335*, 40-43, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.011>.
 - 294 - Gharbi A.; Développement de nouveaux procédés d'isolation électrique par anodisation localisée du silicium. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, **2011**.
 - 295 - Schull G., Ness H., Douillard L. *et al.*; Single Atom Substitution for Marking and Motion Tracking of Individual Molecules by Scanning Tunneling Microscopy; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*, 14058-14063, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp8030013>.
 - 296 - Bléger D., Mathevet F., Kreher D. *et al.*; Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled 2D Arrays of Functional Units at a Defined Distance from the Substrate; *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, *50*, 6562-6566, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201008212>.
-

-
- 297 - Bocheux A.; Maîtrise des processus opto-électroniques d'architectures moléculaires π -conjuguées : auto-assemblage et sonde locale. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2011**.
 - 298 - Du P., Jaouen M., Bocheux A. *et al.*; Surface-Confined Self-Assembled Janus Tectons: A Versatile Platform towards the Noncovalent Functionalization of Graphene; *Angewandte Chemie*, **2014**, 126, 10224-10230, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403572>.
 - 299 - Bakhma A.; Conception, synthèse et caractérisation de tectons Janus pour le contrôle d'auto-assemblages moléculaires tridimensionnels fonctionnels sur HOPG. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie: Paris, France, **2012**.
 - 300 - Giles C. H. and Groszek A. J.; Surface Area Determination by Adsorption Methods; In *Proc. Soc. Anal. Chem.*; The Royal Society of Chemistry, **1969**; Vol. 6, pages 83-85.
 - 301 - Lei S., Tahara K., De Schryver F. C. *et al.*; One Building Block, Two Different Supramolecular Surface-Confined Patterns: Concentration in Control at the Solid-Liquid Interface; *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 2964-2968, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200705322>.
 - 302 - Xiao Y.; Engineering, Synthesis and Characterization of New π -Conjugated (Macro)molecular Architectures for Organic Optoelectronics : Application toward Ambipolar Materials. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2014**.
 - 303 - Reinitzer F.; Beiträge Zur Kenntniss Des Cholesterins; *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **1888**, 9, 421-441, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01516710>.
 - 304 - Blinov L. M.; Structure and Properties of Liquid Crystals. Springer Science & Business Media, **2010**, ISBN: 978-90-481-8829-1 Vol. 123.
 - 305 - Pham-Van L., Kyrlyuk V., Polesel-Maris J. *et al.*; Experimental Three-Dimensional Description of the Liquid Hexadecane/Graphite Interface; *Langmuir*, **2009**, 25, 639-642, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la803665k>.
 - 306 - Goddard III W. A., Brenner D., Lyshevski S. E. *et al.*; Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, Second Edition. CRC Press, **2007**, ISBN: 978-1-4200-0784-8.
 - 307 - Shi W., Ding Y. J., Fang C. *et al.*; Investigation of Charge Effects on Poling and Stability for Corona-Poled Polymer Films; *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **2003**, 77, 567-570, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-002-1499-0>.
 - 308 - Arora S. and Kumar S.; Corona-Poling of 4-BPMA/PMMA Guest-Host Polymeric Thin Films; *OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS-RAPID COMMUNICATIONS*, **2007**, 1, 410-414,.
 - 309 - Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Revenyuk T. A. *et al.*; Application of Corona Discharge for Poling Ferroelectric and Nonlinear Optical Polymers; *Condensed Matter*, **2007**, DOI: <http://dx.doi.org/2007arXiv0705.0177F>.
 - 310 - Berline I.; Génération de Second Harmonique Sous Pointe Métallique : Vers Un Nouveau Type de Microscopie Optique à Sonde Locale. Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, **2010**.
 - 311 - Coulon G.; Imagerie de Surface de Polymeres : Microscope à Force Atomique. Ed. Techniques Ingénieur, **2000**.
 - 312 - Khomyakov P. A., Giovannetti G., Rusu P. C. *et al.*; First-Principles Study of the Interaction and Charge Transfer between Graphene and Metals; *Physical Review B*, **2009**, 79, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195425>.
 - 313 - Shafiei M., Spizzirri P. G., Arsat R. *et al.*; Platinum/Graphene Nanosheet/SiC Contacts and Their Application for Hydrogen Gas Sensing; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 13796-13801, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp104459s>.
-

-
- 314 - Wang C., Daimon H., Onodera T. *et al.*; A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen; *Angewandte Chemie*, **2008**, *120*, 3644-3647, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200800073>.
 - 315 - Ulman A.; Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers; *Chemical reviews*, **1996**, *96*, 1533-1554, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9502357>.
 - 316 - Ben Aissa M. A., Tremblay B., Andrieux-Ledier A. *et al.*; Copper Nanoparticles of Well-Controlled Size and Shape: A New Advance in Synthesis and Self-Organization; *Nanoscale*, **2015**, *7*, 3189-3195, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR06893A>.
 - 317 - Drmota A., Kosak A., and Znidarsic A.; A Mechanism for the Adsorption of Carboxylic Acids onto the Surface of Magnetic Nanoparticles; *Materiali in tehnologije*, **2008**, *42*, 79-83, DOI: <http://dx.doi.org/1580-2949>.
 - 318 - Meldrum F. C., Kotov N. A., and Fendler J. H.; Preparation of Particulate Mono-and Multilayers from Surfactant-Stabilized, Nanosized Magnetite Crystallites; *The Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 4506-4510, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100068a006>.
 - 319 - Champness P. E.; Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope. 1 edition. Garland Science: Oxford, **2001**, ISBN: 978-1-85996-147-6.
 - 320 - ERNST RUSKA; <http://www.universalis.fr/encyclopedie/ernst-ruska/>; (accessed Jul 13, 2015).
 - 321 - JEOL; Manuel - JEM-2100F Microscope électronique à Effet de Champ.;
 - 322 - Morán Meza J. A.; Propriétés Structurelles et électroniques Du Graphène Sur SiC (0001) étudiées Par Microscopie Combinée STM/AFM. Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11, **2013**.
 - 323 - Ainsebaa A.; Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques : Mécanismes aux interfaces, courant et lumière. Thèse de doctorat, Université Paris Diderot, **2010**.
-

Abstract: Directed assembly of metallic nanocrystals

Increasing data storage on hard disks is a challenge that requires a high degree of control of bi-dimensional structure of the support. Although the current size for a data bit is around a few tens of nanometers, it could be reduced to the nanometer scale simply through using magnetic nanoparticles. This could lead to an increase of data storage from two to three orders of magnitude.

Thus, it is then essential to have extremely fine control of nanoparticles' two-dimensional organization. Interaction, such as van der Waals forces, steric repulsions and nanoparticle-substrate interactions have a direct incidence on their bi-dimensional arrangement. Furthermore, intrinsic parameters of the nanoparticles such as their sizes, shapes and chemical compositions also have a direct incidence on their periodic arrangement: in the case of particles larger than 4 nm, compact hexagonal lattices are usually observed. However, if their sizes are kept below 4 nm, because of weakest van der Waals interactions due to smaller sizes, a significant loss of periodicity at long range is observed. To improve their order in two dimensions, nanocrystals must have the same shape and a very low size dispersion. For magnetic recording applications, two materials exhibiting a high magneto-crystalline anisotropy are of importance: CoPt and CoPt₂. Hence, we developed two different chemical routes to synthesize those materials.

First, liquid-liquid phase transfert synthesis (LLPT) was used to produce CoPt, similarly to what was reported for the synthesis of platinum and Co_xPt_{100-x} nanocrystals; this route is well known to enable good control over the size of the final products. The same protocol was used to synthesize Pd_xPt_{100-x} nanocrystals; an in-depth understanding of the reaction mechanism was reached through careful analysis of all intermediaries throughout the reaction. However, the control of the size remained quite challenging, highlighting the need to develop another method; hence, thermal decomposition in the presence of polyols reducers was investigated. This second procedure was shown to successfully produce Co_xPt_{100-x} nanoparticles with a low size distribution (10%).

However, regardless of the chosen synthetic route, CoPt nanoparticles (by opposition to the bulk form) exhibit low blocking temperature and consequently low magneto-crystalline anisotropy due to the formation of the metastable phase A₁. In order to display a higher magneto-crystalline anisotropy for data storage applications, chemically ordered Co_xPt_{100-x} nanoparticles should be required. For this purpose, the influence of *in situ* annealing processes on the chemical structure of Co₅₀Pt₅₀ and Co₃₃Pt₆₇ nanoparticles synthesized through LLPT and polyol synthesis was studied. Unexpectedly ordering occurred more than 300 °C below the phase transition temperature value of the bulk while sizes and shapes of the Co₃₃Pt₆₇ nanocrystals remain unchanged.

Nonetheless, only poor mesoscopic ordering between nanoparticles is observed, as reported elsewhere. This hurdle could be overcome in using organic molecules able to self-assemble onto graphite and forming a porous two-dimensional supramolecular template. Thus, such template was designed and used to demonstrate that 2 nm Pt nanoparticles can locally organize in quasi-hexagonal or monoclinic lattices.

Key words: chemical synthesis, metallic nanoparticles, CoPt, ordering, directed assembly, two-dimensional supramolecular template.

Résumé : Assemblage dirigé de nanocristaux métalliques

Le contrôle de la structure bidimensionnel est primordial dans le défi que représentent l'enregistrement magnétique et l'augmentation de la capacité de stockage. Actuellement de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, les bits d'informations pourraient être substitués par des nanoparticules magnétiques de quelques nanomètres. La conséquence serait alors une augmentation de la capacité de stockage de deux à trois ordres de grandeurs. Mais pour ce faire, il est crucial d'avoir une organisation bidimensionnelle de ces nanoparticules. Ce phénomène physico-chimique fait intervenir différentes interactions, telles que les forces de van der Waals, les répulsions stériques et les interactions entre la nanoparticule et le substrat. D'autres paramètres tels que la taille et la forme des nanoparticules influent fortement sur leurs organisations et leurs arrangements périodiques. Classiquement, pour des nanocristaux sphériques supérieures à 4 nm, c'est un réseau hexagonal compact qui est observé. Mais le résultat diffère lorsque les nanoparticules sont plus petites. L'organisation globale des nanoparticules est quasiment inexistante, principalement du faible des interactions de van der Waals. Il faut donc que les nanocristaux soient homogène en tailles et en formes. Parmi les nanoparticules métalliques possibles pour des applications dans l'enregistrement magnétique, nous pouvons citer le CoPt et le CoPt₂, qui possède des constantes d'anisotropie magnéto-cristalline élevées. Nous avons alors travaillé sur la synthèse de ces deux nanoalliages par deux voies de synthèse.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la synthèse par transfert de phase liquide-liquide (TPLL) qui a déjà été employée au laboratoire, pour synthétiser des nanoparticules de platine et de Co_xPt_{100-x}, de tailles et formes contrôlées. Nous avons repris cette synthèse pour comprendre les cinétiques de réduction mais aussi pour synthétiser du Pd_xPt_{100-x}, de taille et composition contrôlée. Néanmoins, les possibilités de contrôle de taille sont limitées par cette méthode. De plus, il est nécessaire d'obtenir des quantités plus importantes de nanoparticules pour développer les applications de production. Dans un second temps, nous avons utilisé la méthode polyol pour synthétiser dans de plus grande quantité des nanoparticules de Co_xPt_{100-x}.

Bien qu'elles soient simples et faciles à mettre en œuvre, ces synthèses donnent des nanocristaux désordonnés chimiquement, induisant alors de faibles propriétés magnétiques. C'est pourquoi nous avons étudié la mise en ordre chimique des nanocristaux de Co₅₀Pt₅₀ et Co₃₃Pt₆₇ obtenues par la synthèse TPLL et polyol. Par des études de recuit in-situ, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la nanocristallinité sur la mise en ordre chimique des nanoalliages de type CoPt. Il est ainsi possible d'abaisser notablement la température de mise en ordre et de préserver les nanocristaux de la coalescence lors du recuit chimique. Ces résultats offrent de nouvelles perspectives quant à l'utilisation de ce type de nanoalliages dans les systèmes pour l'enregistrement magnétique haute densité. Un autre verrou technologique à l'utilisation de tels nanocristaux de très petites tailles réside dans leur faible capacité à s'auto-organiser à deux ou trois dimensions. La clé est alors l'utilisation de molécules organiques capables de s'auto-assembler sur substrat plan. Grâce aux réseaux moléculaires nanoporeux (tamis moléculaire), nous avons obtenu un assemblage dirigé de nanoparticules métalliques de 2 nm. Les nanocristaux peuvent être organisés selon des réseaux quasi-hexagonaux ou monocliniques.

Mots-clés : synthèse chimique, nanoparticules métalliques, CoPt, mise en ordre, assemblage dirigé, tamis moléculaire.