



**HAL**  
open science

# Effet de la nanocristallinité sur les croissances homogènes et hétérogènes des supercristaux magnétique de cobalt

Mario Alberto Ávila Gutiérrez

► **To cite this version:**

Mario Alberto Ávila Gutiérrez. Effet de la nanocristallinité sur les croissances homogènes et hétérogènes des supercristaux magnétique de cobalt. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS008 . tel-02935880

**HAL Id: tel-02935880**

**<https://theses.hal.science/tel-02935880>**

Submitted on 10 Sep 2020

**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.

## **Sorbonne Université**

Ecole doctorale : 388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Laboratoire De la Molécule au Nano-objet : Réactivité, Interactions et  
Spectroscopies.

### **Effet de la nanocristallinité sur les croissances homogènes et hétérogènes des supercristaux magnétique de cobalt**

**Par Mario Alberto Ávila Gutiérrez**

Thèse de doctorat de Chimie physique et chimie analytique

Présentée et soutenue publiquement le 24 septembre 2019

Devant un jury composé de :

Mme. S. Giorgio, Professeur, Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
M. P. A. Albouy, DR CNRS, Université Paris-Sud	Rapporteur
M. L. Journal, Professeur, Sorbonne Université	Examineur
Mme. I. Lisiecki, DR CNRS, Sorbonne Université	Directrice de thèse
M. C. Petit, Professeur, Sorbonne Université	Co-encadrant



## **SOMMAIRE.**

<b>INTRODUCTION GENERALE :</b>	<b>4</b>
--------------------------------	----------

<b>CHAPITRE 1 : LES NANOMATERIAUX</b>	<b>7</b>
---------------------------------------	----------

<b>1. LE NANOMONDE</b>	<b>8</b>
<b>2. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES : L'APPROCHE « BOTTOM-UP »</b>	<b>11</b>
2.1 SYNTHÈSES PAR MÉTHODES PHYSIQUES	11
2.2 SYNTHÈSES PAR MÉTHODES CHIMIQUES	12
2.2.1 Systèmes multiphasiques	12
2.2.1.1 Transfert de phase liquide-liquide	12
2.2.1.2 Micelles Inverses	13
2.2.2 Méthodes cinétiques	14
2.2.2.1 méthode d'injection à chaud « Hot injection »	15
2.2.2.2 Décomposition des précurseurs	16
2.2.3 Autres méthodes de synthèse	16
<b>3. STRUCTURE CRISTALLINE DU COBALT.</b>	<b>17</b>
<b>4. MAGNÉTISME DES NANOMATERIAUX</b>	<b>19</b>
4.1 GÉNÉRALITÉS	19
4.2 COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE	21
4.3 ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE	22
4.3.1 Anisotropie magnétocristalline.	22
4.3.2 Autre source d'anisotropie magnétocristalline	24
4.3 NANOMAGNÉTISME	26
4.3.1 Diamètre critique	26
4.3.2 Superparamagnétisme	26
<b>5. AUTO-ASSEMBLAGES</b>	<b>28</b>
<b>6. OBJECTIF</b>	<b>30</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>31</b>

<b>CHAPITRE 2 : INFLUENCE DU MODE DE SYNTHÈSE SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES NANOCRISTAUX DE COBALT</b>	<b>37</b>
--	-----------

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>38</b>
<b>2. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX DE COBALT</b>	<b>39</b>
2.1 NANOCRISTAUX DE COBALT OBTENUS PAR VOIE MICELLAIRE	39
2.1.1 Protocole de synthèse	39
2.1.2 Caractérisation structurale	40
2.1.3 Contrôle de la nanocristallinité	41
2.2 NANOCRISTAUX DE COBALT OBTENUE PAR LA VOIE ORGANOMETALLIQUE	42
2.2.1 Protocole de synthèse	42

2.2.2 Caractérisation structurale	43
2.2.3 influence du temps de vieillissement.	45
<b>3. ADAPTATION DE LA SYNTHÈSE ORGANOMETALLIQUE POUR LES ETUDES COMPARATIVES.</b>	<b>47</b>
3.1 ELIMINATION DE L'EXCES D'OLEYLAMINE	47
3.1.1 Optimisation de la phase de lavage post synthèse.	47
3.1.2 Synthèse en solvant mixte	49
3.2 CONTROLE DE TAILLE	50
3.3 ECHANGE DE LIGANDS DES NANOCRISTAUX DE COBALT OBTENUS PAR VOIE ORGANOMETALLIQUE	52
<b>4. PROPRIETES MAGNETIQUES DES NANOCRISTAUX DE COBALT ISOLE (SANS INTERACTIONS).</b>	<b>57</b>
4.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES MESURES MAGNETIQUES	58
4.1.1 Nanocristaux cfc obtenus par micelles inverses	58
4.1.2 Nanocristaux hcp obtenus par voie organométallique	58
4.2 ETUDE COMPARATIVE DU MAGNETISME DES NANOCRISTAUX DE COBALT	58
4.2.1 Aimantation des nanocristaux de cobalt cfc et hc (ZFC-FC)	58
4.2.2 Mesures magnétiques en fonction du champ magnétique-cycle d'hystérésis	59
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAPHIES</b>	<b>62</b>

**CHAPITRE 3 : EFFET DE LA NANOCRISTALLINITE DU COBALT ET DE LA COMBINAISON SOLVANT/LIGAND SUR LA FORMATION DES SUPERCISTAUX DE NANOCRISTAUX DE COBALT** **65**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>66</b>
<b>1. LES ORGANISATIONS SPONTANÉES DE NANOCRISTAUX MAGNÉTIQUES.</b>	<b>67</b>
1.1 ETUDE COMPARATIVE DE LA FORMATION DES FILMS SUPERCRISTALLINS DE NANOCRISTAUX DE COBALT CFC ET HC PAR CROISSANCE HÉTÉROGÈNE	68
1.1.2 Méthode de dépôt	68
1.1.3 Films supercristallins de nanocristaux de Co-cfc, échantillons de référence	69
1.1.4 Optimisation des films supercristallins de Co-cfc	70
1.1.4.1 Diminution de la distribution en taille des nanocristaux de Co-cfc	70
1.1.4.2. Contrôle de la solvatation des chaînes d'acide dodécanoïque passivant les NCx de Co	75
1.1.4.3. Addition d'agent passivant dans la solution de nanocristaux de cobalt	76
1.1.5 Etude de la croissance de films supercristallins de nanocristaux de cobalt hc	79
1.1.5.1 Effet de la quantité d'oleylamine résiduelle lors la croissance des supercristaux.	80
1.2. ETUDE COMPARATIVE DE LA CROISSANCE DES CRISTAUX COLLOÏDAUX DE NANOCRISTAUX DE COBALT CFC ET HC. CROISSANCE HOMOGÈNE	84
1.2.1 Méthode de dépôt	85
1.2.2 Système de référence : Cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-cfc.	85
1.2.3 Etude de la croissance homogène de cristaux colloïdaux de nanocristaux de cobalt hc	87
1.2.3.1 Nanocristaux de cobalt hc synthétisé dans l'OAm pure et lavé une fois	87
1.2.3.2 Nanocristaux de cobalt hc synthétisé dans l'OAm pure et lavés deux fois	88
1.2.3.3 Nanocristaux de cobalt-hc synthétisé dans un mélange OAm/tétradécane (1/9)	89
1.2.3.4 Nanocristaux de cobalt hc passivés par l'acide dodécanoïque	90
<b>2. LES ORGANISATIONS DIRIGÉES DE NANOCRISTAUX MAGNÉTIQUES.</b>	<b>91</b>

2.1 METHODE DE DEPOT	92
2.2 COLONNES DE SUPERCRISTAUX DE NANOCRISTAUX DE CO-CFC. (REFERENCE)	92
2.2.1 Effet de la température de dépôt	94
2.3 ETUDE DE LA CROISSANCE DE COLONNES DE SUPERCRISTAUX DE NANOCRISTAUX DE CO-HC	96
2.3.1 Effet de la quantité de nanocristaux déposée	96
2.3.2 Effet de la combinaison solvant/ligand	97
<b>CONCLUSION</b>	<b>100</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>102</b>

**CHAPITRE 4 : ELABORATION DE NANOCRISTAUX CŒUR-COQUILLE (CO<sub>HC</sub>@COO). ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES NANOCRISTAUX CO<sub>CFC</sub>@COO ET CO<sub>HC</sub>@COO.**

---

**105**

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>106</b>
<b>2. METHODE D'OXYDATION DES NANOCRISTAUX DE COBALT</b>	<b>106</b>
2.1 ETUDE STRUCTURALE DES NANOCRISTAUX CO <sub>HC</sub> @COO	107
<b>3. ETUDE MAGNETIQUE DES NANOCRISTAUX CO<sub>HC</sub>@COO</b>	<b>112</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>115</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>116</b>

**CONCLUSIONS GENERALES :**

---

**117**

**ANNEXES**

---

**119**

<b>A1. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)</b>	<b>120</b>
A1.1 DIFFRACTION ELECTRONIQUE PAR MET	120
<b>A3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION A HAUTE RESOLUTION (HRTEM)</b>	<b>121</b>
<b>A4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)</b>	<b>121</b>
<b>A5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE HAUTE RESOLUTION (MEB-FEG)</b>	<b>122</b>
<b>A6. DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES EN INCIDENCE RASANTE (GISAXS)</b>	<b>122</b>
<b>A7. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR : REFLECTANCE TOTALE ATTENUÉE (ATR-IR)</b>	<b>123</b>
<b>A8. CALCULE DE LA CONCENTRATION ATOMIQUE DANS UNE SOLUTION COLLOÏDALE (SPECTROSCOPIE UV-Vis)</b>	<b>124</b>
<b>A9. MAGNETOMETRIE SQUID</b>	<b>125</b>
<b>A10. VIBRATING SAMPLE MAGNETOMETER (VSM)</b>	<b>125</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>126</b>

## Introduction générale :

Actuellement le nanomonde a atteint sa maturité d'une certaine manière, car il est impliqué dans de nombreuses applications technologiques : catalyse, optique, pharmaceutique, cosmétique, médecine, électronique, etc. C'est en partie grâce aux nouvelles propriétés des nanomatériaux qui diffèrent de celles du matériau massif. La proportion d'atomes à leur surface devenant importante au fur et à mesure que leur taille diminue, il en découle des comportements spécifiques par exemple concernant la réactivité chimique, la conductivité, le magnétisme ou la mécanique.

Afin de continuer à progresser dans le développement de nouveaux nanomatériaux ou le développement d'autres technologies, le défi consiste à améliorer les méthodes de synthèse des nanocristaux dans le but de contrôler précisément les tailles, la dispersion en taille, la nanocristallinité, la stabilité et la morphologie des nano-objets. Ces dernières années, les nano-objets ont été utilisés comme briques élémentaires pour élaborer une nouvelle classe de matériaux, les "supercristaux". Dans ces systèmes, les particules jouent le rôle d'« atomes artificiels » et occupent les sites du réseau pour former de façon périodique, des plans artificiels. Leurs propriétés sont déterminées à la fois par les nanoparticules individuelles et les interactions collectives. Résultant des interactions collectives entre nanoparticules voisines, de nouvelles propriétés (magnétiques, mécaniques, optiques etc.) sont mises en évidence.

L'optimisation de ces systèmes pour faire émerger de nouvelles propriétés nécessite une meilleure compréhension de leur formation. Ce travail de thèse, concerne l'étude de la croissance des supercristaux magnétiques du cobalt. Au cours de cette dernière décennie, le laboratoire MONARIS, a développé un savoir-faire important dans le développement des supercristaux du Co de nanocristallinité cfc. Il a été montré qu'en contrôlant la solubilisation des ligands passivant les nanocristaux de Co, des croissances hétérogène et homogène favorisent des supercristaux sous forme de film et de cristaux colloïdaux. En tirant profit des propriétés magnétiques du cobalt, des supercristaux en forme de colonnes ont aussi vu le jour lors de l'application d'un champ magnétique lors du dépôt. Afin de poursuivre dans la compréhension de la croissance de ces édifices, nous avons étudié la croissance de ces trois types de supercristaux en remplaçant les nanocristaux de Co cfc par des nanocristaux de Co hc caractérisés par une plus forte anisotropie magnétocristalline. Ces deux types de nanocristaux de cobalt cfc et hc sont synthétisés respectivement par voie micellaire et organométallique. Inhérent au protocole de synthèse, les nanocristaux de Co cfc sont passivés par l'acide dodécanoïque alors que les nanocristaux de Co hc sont passivés d'oleylamine. Ces

nanocristaux utilisés comme briques élémentaires des supercristaux, offrent une possibilité inédite d'étudier en particulier les effets de la nanocristallinité, du couple ligand/solvant et de l'anisotropie magnétocristalline du cobalt sur la croissance des supercristaux.

Par ailleurs, nous étudions (de façon préliminaire) l'oxydation des nanocristaux de cobalt hc pour favoriser la formation de nanocristaux Cohc@CoO. L'interface ferromagnétique/antiferromagnétique qui les caractérise est l'une des stratégies qui permet d'augmenter l'anisotropie magnétocristalline de la particule. Une comparaison structurale et magnétique avec les de nanocristaux Cocfc@CoO précédemment développés au laboratoire est menée afin d'étudier l'effet de la nanocristallinité du cobalt sur la structure de la coquille de CoO et sur les propriétés magnétiques en particulier l'interaction d'échange.

Disposant des deux types de nanocristaux de cobalt cfc et hc, nous avons étudié (de façon préliminaire), l'effet de la nanocristallinité de cobalt sur le processus d'oxydation induisant la formation de nanocristaux Co@CoO présentant.

Dans ce contexte, ce projet de recherche vise à répondre aux questions suivantes :

1. La nanocristallinité des particules de cobalt influence-t-elle leurs auto-organisations ?
2. Le couple solvant-ligand influence t-il le mécanisme de formation des supercristaux ?
3. La quantité d'oleylamine est-elle un facteur déterminant pour les auto-organisations des nanocristaux ?
4. L'anisotropie magnétocristalline du cobalt influence est-elle les auto-organisations ?
5. Est-il possible d'effectuer un changement de ligand, d'oleylamine à acide dodécanoïque, pour les nanocristaux de Co hc ?
6. La nanocristallinité influence telle le processus d'oxydation (nanocristallinité et nature chimique de l'oxyde, cinétique d'oxydation) des particules de cobalt ?

Ce manuscrit est composé de 4 chapitres :

**Chapitre 1** : Une première partie présente l'état de l'art, pour les différents types de synthèse des nanoparticules de cobalt par des méthodes physiques et chimiques, en expliquant les paramètres clés intervenant dans le contrôle de la taille, la morphologie et la dispersion des nano-objets. La deuxième partie est consacrée aux propriétés magnétiques des nanoparticules de cobalt. Enfin, nous

présentons l'état de l'art concernant la croissance des supercristaux par différentes méthodes d'évaporation de la solution colloïdale de nanocristaux.

**Chapitre 2 :** Nous décrivons les deux approches de synthèse par voie micellaire et par voie organométallique de nanocristaux de cobalt cfc et hc, qui ont été précédemment développées au laboratoire MONARIS. Les caractérisations structurale et magnétiques des nanocristaux que j'ai effectués avec succès sont présentées. Afin d'optimiser ces synthèses de nanocristaux de cobalt en vue de leur intégration dans les supercristaux, nous développons quelques stratégies que nous exposons. En particulier, nous proposons une stratégie inédite pour changer le ligand, d'oleylamine à acide dodécanoïque, des nanocristaux de Co hc.

**Chapitre 3 :** Il est consacré à l'étude comparative de la croissance des supercristaux constitués de nanocristaux de Co cfc et de Co hc. Dans un premier temps, nous étudions les auto-organisations (sous forme de films supercristallins, de cristaux colloïdaux et de supercristaux en colonnes) en utilisant les nanocristaux de Co-hc. Dans un deuxième temps, nous comparons leurs caractéristiques structurales à celles obtenues dans les supercristaux constitués de Co-cfc que j'ai synthétisé. Bénéficiant de la stratégie mise au point au chapitre 2 du changement de ligand, nous étudions la croissance de cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-hc passivés d'acide dodécanoïque.

**Chapitre 4 :** En étude préliminaire, nous étudions l'oxydation des nanocristaux de Co hc passivés d'oleylamine pour favoriser des nanocristaux de géométrie cœur/coquille, Cohcp@CoO. Les études structurale et magnétiques sont présentées et montrent une nanocristallinité importante du cœur de Co, de la coquille CoO et de l'interface Co/CoO induisant un effet important d'interaction d'échange. Cet effet n'est pas obtenu lors de la formation des nanocristaux « Cocfc@CoO » mettant en évidence l'importance de la cristallinité des nanocristaux de Co de départ sur la croissance de la coquille de CoO et donc sur les propriétés magnétiques.

# **Chapitre 1 : Les Nanomatériaux**

## 1. Le Nanomonde

Depuis des millénaires, les nanomatériaux sont présents dans nos vies, mais de manière inconsciente pour les premiers chimistes, qui ont utilisé des mélanges de matières premières et d'additifs en ayant pour objectif d'améliorer ou de décorer différents matériaux tel que les céramiques, verres, métaux ou de développer des procédés dans le domaine de la médecine<sup>1,2</sup>.

Nous pouvons faire remonter les premières études scientifiques et rationnelles sur les nanomatériaux aux travaux de Michel Faraday<sup>3</sup> au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, durant lesquels il a réussi à synthétiser les premières particules colloïdales d'or par réduction d'une solution aqueuse d'acide chloraurique. Il reproduira cette étude avec d'autres métaux.



Figure 1 : La solution colloïdale d'or, conservée depuis sa synthèse a la Royal Institution of Great Britain.

Dans ces travaux, M. Faraday attribue la coloration rose de la solution (Figure 1) à la présence de très petites nanoparticules d'or non détectables par les techniques de l'époque. Il faudra en effet attendre presque un siècle pour que Turkevich et al<sup>3,4</sup>, étudient ces solutions par microscopie électronique en transmission (MET) pour révéler que ces colloïdes de couleur rubis produits par Faraday étaient effectivement des particules d'or dont la taille moyenne était de  $6 \pm 2$  nm.

Par la suite, la vision de R. Feynman<sup>5</sup>, ainsi que les travaux de R. Smalley<sup>6</sup> et le développement d'équipements de caractérisation de pointe et notamment la microscopie électronique en transmission et plus tard les microscopies champs proche, ont été essentiels à la croissance exponentielle des études sur les nano-objets et à l'émergence du *nanomonde* et des nanotechnologies en général.

Actuellement, les nanomatériaux ont pris une grande place dans le monde en raison de leurs applications très variées : catalyse<sup>7</sup>, médecine<sup>8</sup>, optique<sup>9</sup>, enregistrement magnétique<sup>10</sup>, thermomètres<sup>11</sup>, etc. car les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux (individuellement ou collectivement) sont très différentes de celles observées à état massif<sup>12</sup>.

D'une façon générale les objets dont au moins une dimension est comprise entre 1 nm et 100 nm (1 nm =  $10^{-9}$  m) sont définies comme des nanomatériaux. Si toutes les dimensions sont dans cet intervalle, on parlera de nanoparticules. Celle-ci peuvent être sous forme solide (poudres) ou liquide (suspension colloïdale) ou incluse dans d'autres matériaux. L'obtention des nanoparticules peut s'effectuer selon deux grandes voies qui, en comparaison, sont très différentes. D'une part, il y a la synthèse des nanomatériaux dite « Top-Down », le plus souvent par voie physique. L'obtention de nanoparticules et/ou nanostructures est réalisé à partir d'un substrat à l'état massif qui est nanostructurés ou réduit à l'état de nanoparticules par des méthodes physiques tel que la lithogravure, la pulvérisation, le broyage mécanique, etc.

Une deuxième méthode de production de nanoparticules est l'approche « Bottom-Up », développée initialement par Faraday et qui regroupe de fait toute les synthèses par des voies chimiques. Dans cette approche, l'agrégation des atomes ou molécules, les monomères, donne lieu à la formation de nucléi (agrégats de quelques monomères) qui par agrégation consécutives de monomères et/ou coagulation vont former des particules nanométriques. La synthèse suivant la méthode "Bottom-Up" peut être comparée à un assemblage de briques élémentaires conduisant à la nanostructure désirée. Cependant, le contrôle de la taille, de la forme et de la composition des nanoparticules reste un défi avec ce procédé. Cela demande l'ajustement d'un grand nombre de paramètres réactionnels, tels que la température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants. Ces derniers étant essentiels pour assurer la stabilité de la solution et limiter les croissances des nanoparticules.

Pour les synthèses chimiques, il existe un modèle simple qui permet de comprendre comment les nanoparticules sont formées au cours des synthèses chimiques. 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 de coalescence<sup>13</sup>. Dans ce modèle, Lamer décrit trois étapes clés pour le développement des nanoparticules, en mettant l'accent sur une séparation cinétique des étapes de nucléation et de croissance. Le modèle propose une courte durée de nucléation et un temps de croissance long comme conditions pour obtenir le meilleur contrôle de la dispersion en taille. Les trois étapes du mécanisme de Lamer sont expliquées ci-dessous (Figure 2).

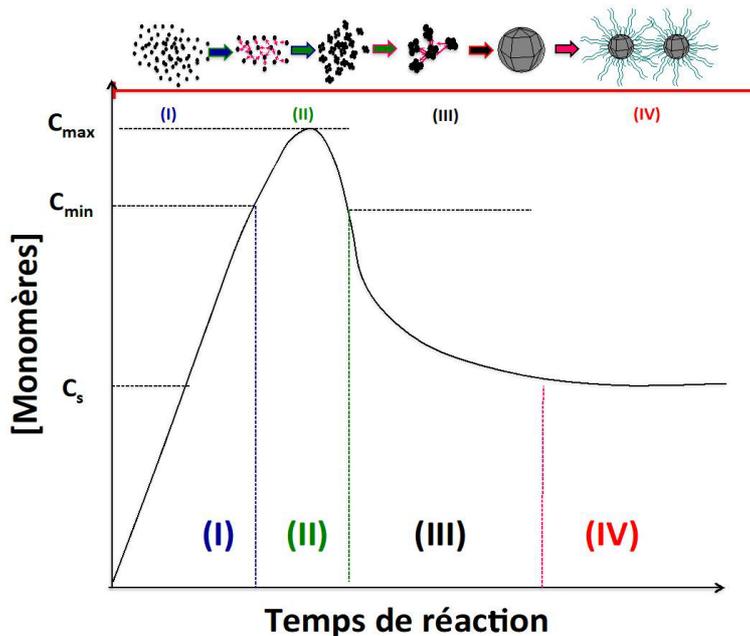


Figure 2: Diagramme de LaMer<sup>14</sup>.

Il y a d'abord **l'étape d'initiation** qui correspond à l'augmentation de la concentration en solution des entités (monomère de type métal(0)) servant à former les germes (nucléi). Cela correspond à la formation des monomères soit par la réduction d'ion métallique soit par la décomposition de complexe organométallique dans le cas de la formation de nanoparticules métalliques, que nous étudierons dans le cadre de cette thèse. L'augmentation de la concentration en monomère est telle qu'elle dépasse la limite de solubilité,  $C_s$ , pour atteindre un seuil de saturation. La deuxième étape peut alors commencer.

**Etape de Nucléation** : Elle correspond à la formation des nucléi. La formation d'un germe thermodynamiquement stable n'est possible qu'au-delà d'une taille critique. En effet, l'énergie mise en jeu lors de la nucléation homogène résulte de deux processus compétitifs : la création de surface qui est défavorable et un paramètre favorable lié au volume des germes. L'enthalpie libre de nucléation est donc négative au-delà de ce rayon critique, qui correspond à la concentration de nucléation,  $C_{min}$  au-delà de laquelle les germes formés sont thermodynamiquement stables. Plus le processus de nucléation est rapide par rapport à la croissance, plus les germes seront homogènes en taille et en forme. La concentration en monomères diminue alors jusqu'à revenir sous la concentration de nucléation.

**Croissance** : Lorsque les germes sont formés, les monomères qui restent sont alors utilisés pour l'étape de croissance par diffusion des monomères vers les nucléi pour former les nanoparticules.

Cette croissance est thermodynamiquement favorable puisque le terme de volume l'emporte alors sur le terme de surface.

Il y a par ailleurs une quatrième étape qui ne fait pas formellement partie du mécanisme de Lamer connue sous le nom de *maturation d'Oswald*. Cela correspond à un équilibre thermodynamique, les plus petites nanoparticules, moins stables, se dissolvant au profit des plus grosses nanoparticules<sup>15</sup>. Le modèle de Lamer démontre que la polydispersité en taille des nanoparticules formées dépend de l'homogénéité de l'étape de nucléation, la taille finale des nanoparticules dépendant de la nature du matériau et des agents passivants utilisés pour limiter la croissance<sup>14</sup>.

## **2. Synthèse de nanoparticules : l'approche « Bottom-Up »**

Dans l'approche « Bottom-Up » pour la synthèse des nanoparticules, il existe en fait une voie physique et une voie chimique. Dans ce qui suit, nous présenterons quelques exemples significatifs des différents types de production de nanoparticules ou de nanostructures en insistant plus particulièrement sur les méthodes chimiques.

### **2.1 Synthèses par méthodes physiques**

L'élaboration de nanoparticules par voie physique est souvent réalisée à partir d'une phase vapeur métallique(CVD). Cette vapeur est extraite d'un matériau en fusion, puis recueillie sur un substrat en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Par ailleurs, il existe plusieurs techniques physiques d'élaboration de nanoparticules, tels que la pulvérisation cathodique, l'évaporation (faisceau d'électrons thermiques), le dépôt par ablation laser à impulsions (PLD)<sup>16</sup> et l'implantation d'ions<sup>17</sup>. Ces méthodes ont été utilisées pour la production des nanoparticules métalliques à faible température d'évaporation<sup>18</sup>. Par exemple, Wegner et al<sup>19</sup> a synthétisé des nanoparticules de bismuth par une méthode de condensation de vapeur chimique où le contrôle de la distribution de taille est obtenu par la variation du flux du gaz et le refroidissement du système. Des nanoparticules de fer de structure *cfc* enrobées d'une couche d'oxyde ont été préparées sur un substrat de Si (100) par pulvérisation cathodique à haute pression. Ceci a conduit, en modulant la pression, à la synthèse de nanoparticules de différentes tailles (de 20 à 100 nm), qui sont proportionnelles à la pression<sup>20</sup>. De nombreux matériaux métalliques ou nanoalliages ont ainsi été obtenu par ces méthodes<sup>21,22</sup>. Nous pouvons mentionner d'autres méthodes de synthèse par voies physiques comme l'ablation laser pulsée<sup>22</sup> et le sputtering<sup>23</sup>.

Les méthodes par voies physiques présentent donc des contraintes non négligeables. La première est la nécessité de travailler dans des conditions de pression et température très contrôlées. Les

rendements sont donc souvent très faibles si l'on vise une faible polydispersité. En effet, dans la plupart des méthodes physiques décrites précédemment, un dispositif permet le tri sélectif en taille des nanoparticules. Ce la permet une meilleure précision, mais cela induit également un rendement bien trop faible pour d'éventuelles utilisations industrielles. 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 couteux 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 passivant. Ceci permet une meilleure comparaison des propriétés physiques (optique, magnétique, électrique, etc.) observées expérimentalement et théoriquement, notamment pour de petites nanoparticules.

## **2.2 Synthèses par méthodes chimiques**

Les stratégies mises en œuvre par les différentes méthodes chimiques pour la fabrication des nanoparticules métalliques peuvent s'interpréter dans le cadre du modèle de Lamer, où l'on cherche à séparer l'étape de nucléation de l'étape de croissance. Les méthodes chimiques sont toutes basées sur la réduction d'un ou de plusieurs précurseurs métalliques stabilisés par une ou plusieurs molécules stabilisantes. Où les précurseurs sont soit commerciaux, soit synthétisés au préalable. Les précurseurs sont souvent composés d'un ion métallique lié de manière covalente à des ligands, qui peuvent être organiques ou non. L'idée commune est de former des germes et de les faire croître. Le contrôle de la croissance et de la dispersion en taille peut être réalisé par une séparation physique (synthèse par transfert de phase, synthèse micellaire, par exemple. Généralement à basse température (chimie douce) ou cinétiquement, généralement à température élevée (méthode polyols, synthèse organométallique, décomposition de précurseur, etc.). Voici donc une brève explication de ces deux types de méthodes chimiques pour la synthèse de nanoparticules.

### **2.2.1 Systèmes multiphasiques**

#### **2.2.1.1 Transfert de phase liquide-liquide**

Il est possible de synthétiser des nanoparticules en utilisant la synthèse par transfert de phase liquide-liquide. Cette méthode a été développée dans les années 1990 par Brust et al<sup>24</sup>, afin de synthétiser des nanoparticules d'or à partir d'un sel d'or,  $\text{HAuCl}_4$  acide chloraurique, solubilisé initialement dans la phase aqueuse puis transféré dans une phase organique, par complexation à l'aide d'un agent de transfert (bromure de tétraoctylammonium en présence d'un agent passivant (dodécane-thiol). La réduction est alors initiée en ajoutant une phase aqueuse contenant le réducteur, le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). La réduction et la nucléation se fait à l'interface

eau/huile et la croissance dans la phase organique en présence de l'agent passivant. Il y a donc séparation physique entre la phase de nucléation (à l'interface) et la phase de croissance (dans la phase organique). Cette méthode a ensuite été utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'argent<sup>23</sup>, de platine<sup>25</sup>, de palladium et des nanoalliages comme le PdPt<sup>26</sup> et CoPt<sup>27</sup>.

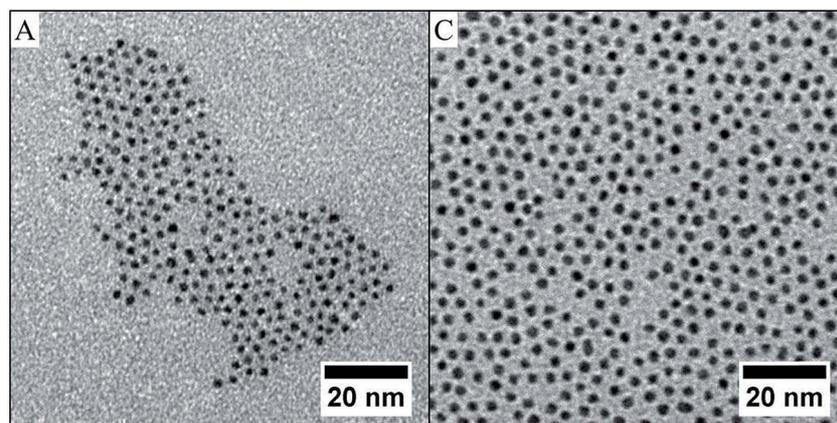
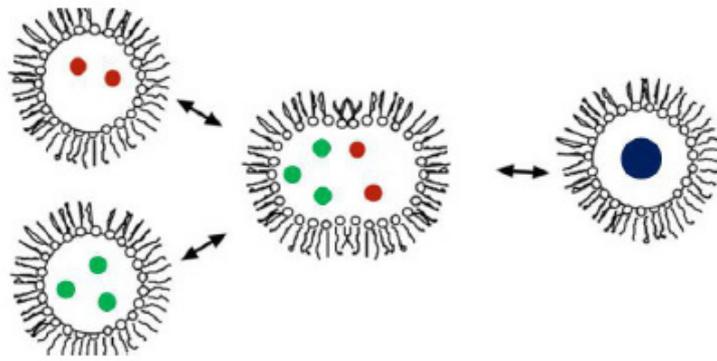


Figure 3 : images MET de nanoparticules de CoPt (A) et PdPt(B) synthétisées par la méthode de transfert de phase<sup>26</sup>

### 2.2.1.2 Micelles Inverses

Les micelles inverses sont des nanogouttelettes d'eau solubilisées dans l'huile par l'intermédiaire d'un agent tensioactif qui, en raison de son caractère amphiphile qui stabilise le système. Il a été montré au laboratoire que utilisant un système ternaire eau/AOT/huile, il est possible d'obtenir des nanogouttelettes dont la taille du cœur aqueux peut aisément être modulé entre 1 et 10 nm<sup>28</sup>. Le grand intérêt en termes de synthèse de nanoparticules est que ce système liquide est un système dynamique qui, du fait du mouvement brownien lié à l'agitation thermique, permet un grand nombre de collisions entre micelles inverses. Si les micelles conservent leur intégrité après collision, ces collisions (Figure 4). Cette possibilité a été utilisé historiquement au laboratoire LM2N (devenu MONARIS) pour synthétiser des nanoparticules métalliques<sup>29,30</sup>. La réduction des précurseurs métalliques est obtenue en mélangeant deux solutions micellaires, l'une contenant le sel métallique et l'autre le réducteur, qui sont mises en présence du fait des collisions intermicellaires. Le processus de nucléation/croissance se déroule donc en deux parties : la réduction se déroule de manière intramicellaire (à l'intérieur des micelles), et la croissance lors de la collision de deux micelles contenant des monomères (processus intermicellaires). La tension active et la structure micellaire permettent de stabiliser les nanoparticules.



**Figure 4 : Mécanisme de formation des nanoparticules en micelles inverses (nanoreacteurs).**

Les micelles ont ainsi été utilisées pour la synthèse de nanoparticules métalliques telles que :  $\text{Ag}^{31}$ ,  $\text{Cu}^{32}$ ,  $\text{Au}^{33}$ ,  $\text{Fe}^{34}$ , etc. Les premières nanoparticules de cobalt ont été synthétisées par Petit et al<sup>35</sup>. L'ajout de différents volumes d'eau, permettant ainsi de contrôler la taille des micelles et donc la taille des nanoparticules de cobalt entre 4 et 7 nm, mais avec une forte dispersion en taille (25 %).

Par la suite, cette synthèse de nanoparticules de cobalt a été modifiée et optimisée par les travaux de Lisiecki et al<sup>36</sup>. Il s'agit d'initier la réaction à partir d'une solution micellaire contenant le précurseur de cobalt (sous forme d'un tensioactif fonctionnalisé), puis d'ajouter le réducteur solubilisé directement en phase aqueuse, selon le principe montré dans la méthode par transfert de phase. L'ajout de cette grande quantité d'eau [ $w = 32$ ] déstabilise la structure micellaire mais permet une nucléation rapide. La croissance a ensuite lieu au sein d'une émulsion à laquelle on a ajouté un agent passivant qui va stabiliser les particules et limiter la croissance. Les tailles des nanoparticules de cobalt obtenues sont entre 6 à 8 nm avec une diminution de la dispersion en taille à 11 %. Nous reviendrons plus largement sur cette synthèse dans le chapitre 2.

### 2.2.2 Méthodes cinétiques

Ce sont les méthodes les plus couramment utilisées depuis les années 2000, car les nanoparticules obtenues ont une distribution de taille faible et une cristallinité élevée, ces synthèses ayant souvent lieu à haute température. Contrairement aux deux premières synthèses décrites, la synthèse des nanoparticules est effectuée entièrement dans une seule et même phase. Elle repose sur la réduction d'un précurseur, qui peut être un sel métallique ou un complexe organométallique. De très nombreuses synthèses entrent dans cette catégorie : synthèses de Faraday et Turkevich, mais nous parlerons ici des méthodes modernes et notamment organométalliques. Ce sont des méthodes cinétiques dues à l'utilisation de températures élevées pour effectuer la réduction des sels organométalliques. 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 rapide, ce qui permet de former des germes homogènes en taille et en forme (Figure 5). Cela permet d'avoir une très faible polydispersité (inférieure à 10 %), ainsi le contrôle de ces étapes est primordial. Le fait de pouvoir avoir une nucléation instantanée est donc essentiel et caractéristique des méthodes organométalliques. Il faut pour cela travailler dans des conditions spécifiques de température et de pression. Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes catégories : (i) injection à chaud (hot injection) et (ii) décomposition des précurseurs.

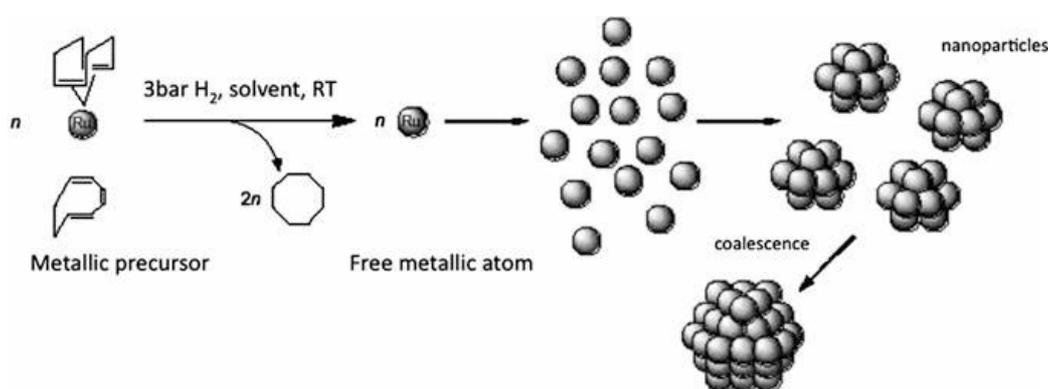


Figure 5 : Schéma du mécanisme réactionnel de la formation de nanocristaux de ruthénium par voie organométallique, d'après la référence<sup>37</sup>.

### 2.2.2.1 méthode d'injection à chaud « Hot injection »

Ce type de synthèse de nanocristaux métalliques conduit à une séparation cinétique très bien définie entre la formation de nucléi (très rapide) et la vitesse de croissance des nanocristaux, plus lente. Lors de l'injection à chaud, le précurseur se décompose immédiatement (« Burst nucléation»). La croissance des nanocristaux est plus lente, mais elle est influencée par le type d'agent passivant employé. En effet, la longueur de chaînes des agents passivants et leur nature chimique (amines, thiolates, carboxylates, etc.) peuvent avoir un effet sur la vitesse de croissance<sup>38</sup>.

Par cette méthode, Bawendi et al<sup>39</sup> ont synthétisé des nanoparticules de cobalt de 20 nm de taille mais avec une dispersion en taille de 15 % : Ils utilisent la décomposition du  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  solubilisé dans le toluène puis injecté dans une solution à haute température (150 °C) d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). A l'opposé, Sun et al<sup>40</sup>, propose l'injection d'un réducteur puissant dans un mélange réactionnel contenant un précurseur métallique ( $\text{CoCl}_2$ ) dissous dans l'acide oléique (OAc) à haute température (200 °C). Par cette méthode, ils obtiennent des nanocristaux de cobalt d'une taille variant entre 2 à 11 nm, avec une très faible dispersion en taille (7%).

### 2.2.2.2 Décomposition des précurseurs

La décomposition de précurseurs organométalliques s'effectue en partant d'un milieu réactionnel où tous les composés sont présents (précurseurs métalliques, solvants et tensioactifs) et résulte de l'action d'un stimulus extérieur (irradiation, réaction, chauffage, etc.) (Figure 5). Dans le cas d'une thermolyse, le mélange réactionnel est chauffé à haute température et lorsque la température atteint celle de décomposition du précurseur, le monomère est relâché, le plus souvent au même moment pour toutes les molécules. La cinétique de nucléation est donc extrêmement rapide et la croissance des nanocristaux peut alors démarrer<sup>41</sup>.

De nombreux matériaux ont pu être obtenus par ces méthodes de synthèses. Dans le cas du cobalt, des nanocristaux de cobalt ont ainsi été obtenus par le procédé polyol<sup>42</sup>, où un précurseur organométallique,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (acétate de cobalt), est solubilisé dans un diol (1,2-propanediol), qui agit comme solvant et réducteur, puis chauffé pendant une heure à 150°C. Des nanocristaux de grande taille, anisotropes et principalement de structure *cfc*, ont pu être obtenus. Wang<sup>43</sup> a procédé par décomposition thermique à 120 °C pendant 5 h d'un précurseur organométallique de type carbonyle  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans le toluène, pour obtenir des nanocristaux de cobalt de 9,2 nm de diamètre avec une faible distribution de taille, de structure epsilon ou *cfc*.

La décomposition organométallique peut aussi être effectuée à plus basse température. Ainsi Respaud et al<sup>44</sup> ont obtenu des nanocristaux de cobalt de type *hc* par décomposition du complexe  $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  sous 3 bars de dihydrogène à 60 °C. Le mécanisme est similaire à celui présenté en Figure 5. La synthèse a lieu en présence d'un polymère agissant comme stabilisant, le polyvinylpyrrolidone (PVP). Cette méthode est plus douce que les précédentes, les précurseurs mis en jeu sont très toxiques du fait du dégagement de CO pour les carbonyles, chers et très complexes à synthétiser.

Une méthode de décomposition organométallique par augmentation progressive de la température a été mise au point récemment au laboratoire MONARIS<sup>45</sup>, à partir d'un complexe de coordination simple et facilement synthétisable en grande quantité ( $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ). Il a ainsi été produit des nanocristaux dont la taille peut être contrôlée, avec une très faible polydispersité (9 %). Et qui surtout sont de structure *hc*. Nous reviendrons plus largement sur cette synthèse dans le chapitre 2.

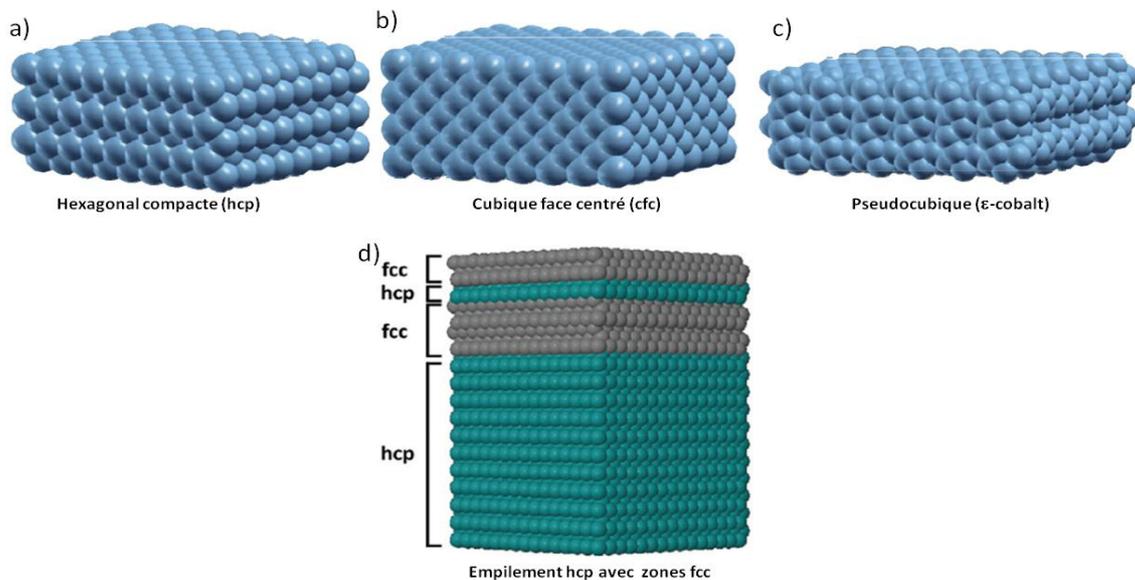
### 2.2.3 Autres méthodes de synthèse

Au cours des dernières années, de nombreuses autres méthodes chimiques ont été développées dans cette approche Bottom-Up pour obtenir des nanocristaux métalliques et qui ne peuvent être classées

ni dans les méthodes multiphasiques ni dans l'approche cinétique. On citera par exemple les particules obtenues par application d'un courant électrique favorisant les réactions redox<sup>46</sup>, d'autres utilisant le phénomène de la cavitation acoustique pour apporter de l'énergie au système et initier la réaction<sup>47</sup> ou par l'utilisation des micro-ondes<sup>48</sup>. Ces méthodes ont été utilisées pour réduire les coûts de synthèse ainsi que pour utiliser des solvants et des précurseurs plus respectueux de l'environnement (chimie verte). Cependant, elles sont très difficiles à contrôler la taille et la polydispersité.

### 3. Structure cristalline du cobalt.

Le cobalt métallique à l'échelle nanométrique présente trois structures cristallines différentes : hexagonale compacte (*hc*), cubique faces centrées (*cfc*) et une structure récemment observée dans le cas des nanocristaux, la structure  $\beta$ -manganèse ( $\epsilon$ -cobalt) (Figure 6). Cette dernière n'a été observée que pour les particules obtenues par voie chimique en solution. Ces structures nanocristallines dépendent du type de synthèse utilisée (méthodes multiphasiques, méthodes cinétiques). Le type de précurseur, le surfactant et la température ont également un effet sur l'organisation nanocristalline des atomes.



**Figure 6 : Structures nanocristallines possibles du Cobalt : a) hexagonale compacte (hc-Co), b) cubique faces centrées (cfc-Co), c)  $\epsilon$ -cobalt, d) mélange de phases cristallines cfc et hc<sup>49,50</sup>**

Les synthèses réalisées au laboratoire MONARIS en micelles inverses aboutissent à la formation de nanocristaux de cobalt de structure cristalline de type *cfc* quelque soient les conditions expérimentales<sup>51</sup>. De fait, il est très difficile de contrôler la nanocristallinité et surtout d'obtenir des nanocristaux de cobalt de structure *hc*, structure recherchée du fait de ses propriétés magnétiques. Ainsi, Dinega et al<sup>39</sup> ont rapporté l'effet des agents passivants sur la croissance et la stabilisation de structures *cfc* ou  $\epsilon$ -cobalt ou un mélange des deux, en utilisant des concentrations variables d'oxyde

de trioctylphosphine (TOPO). Park et al<sup>52</sup> utilisent un mélange d'agents tensioactifs de type alkylamine avec des quantités stœchiométriques de sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (Na(AOT)), ce qui donne des nanocristaux de 13 nm de diamètre ainsi qu'une coexistence des phases cristallographiques *cfc* et *hc*. Ces phases peuvent coexister puisque leurs caractéristiques structurales sont similaires (empilement compact). Les nanocristaux de cobalt de type *hc* n'ont cependant été obtenu que par des méthodes cinétiques à haute température ou par recuit post synthétique. Ainsi Murray et al<sup>40</sup> rapportent la formation de nanocristaux de tailles contrôlées entre 2 et 11 nm en réduisant l'acétate de cobalt, en utilisant la méthode d'injection à chaud . Ils aboutissent néanmoins à une structure cristalline de type  $\epsilon$ -cobalt et n'obtiennent la structure *hc* que par recuit post synthétique à 300°C. Chakroune et al<sup>42</sup>, par la méthode polyol en utilisant le même précurseur, ont aboutit a des nanocristaux très anisotropes et de plus grande taille mais de structure *hc*. Les travaux de Respaud<sup>44</sup> sur la réduction d'un sel organométallique sous pression de dihydrogène en présence de PVP aboutissent directement à des nanocristaux de type *hc*. Les travaux réalisées au laboratoire par Lynda Meziane<sup>45</sup> durant sa thèse ont permis de développer une synthèse simple par décomposition d'un précurseur organométallique à haute température dans l'oleylamine (OAm), qui permet d'obtenir directement des nanocristaux sphériques de structure *hc*, comme nous le verrons au chapitre 2.

Ces trois structures cristallines ont des stabilités énergétiques similaires et, par conséquent, de faibles variations de température ou de pression peuvent entrainer des changements de structure cristalline<sup>39</sup>. Pour les applications magnétiques, ce sont surtout les particules de structure *hc* qui sont recherchées (par son axe de facile aimantation), or cette structure est justement la plus difficile à obtenir quelque soit la méthode de synthèse. Pour obtenir cette structure, la méthode la plus couramment utilisée est un recuit en solution ou sur le matériau solide. Sun et al., ont recuit en solution des nanocristaux de cobalt  $\epsilon$ -cobalt à 300°C dans une atmosphère inerte argon/H<sub>2</sub> permet d'obtenir la structure *hc*<sup>40</sup>. Les nanocristaux polycristallins de structure *cfc*, obtenus en micelles inverses, peuvent être redispersé dans des solvants à point d'ébullition élevé pour être recuits en solution<sup>53</sup> et obtenir, là aussi, la structure *hc*. Il faut noter alors que le temps et la température du recuit sont des paramètres fondamentaux pour favoriser la maturation d'Oswald tout en limitant l'agrégation<sup>54</sup>. De même Park<sup>52</sup> procède a un recuit modéré a 180°C de mélanges *cfc/hc* ce qui conduit paradoxalement a une structure intermédiaire de type  $\epsilon$ -cobalt.

Le but de ces synthèses est en fait de contrôler les propriétés physico-chimiques des nanocristaux de cobalt en jouant sur la taille des particules, leur morphologie, leur environnement protecteur (chimie

de surface), ainsi que leur nanocristallinité. Ceci permet d'adapter les nanomatériaux à diverses applications en optique, catalyse et magnétisme. Dans le cadre de cette thèse c'est cette dernière propriété qui nous intéresse.

## **4. Magnétisme des nanomatériaux**

### **4.1 Généralités**

La classification des matériaux magnétiques est décrite en fonction des répulsions ou attractions entre dipôles magnétiques au sein du matériau lorsqu'un champ magnétique est appliqué. 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

Dans le cas des métaux, les électrons sont fortement délocalisés, ce qui est caractéristique de la liaison métallique. Les recouvrements d'orbitales sont donc 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, ce qui peut donner lieu à un changement d'orientation de l'électron. On parle d'interaction d'échange. L'électron peut alors passer d'un état spin haut à un état spin bas et réciproquement. Selon le signe de l'énergie d'interaction d'échange (IE), on observe différents comportements. Si IE est positif, les moments magnétiques de spin sont parallèles entre eux. On a alors un état ferromagnétique. En revanche, si cette énergie est négative, le système est antiferromagnétique (moments magnétiques de spin antiparallèles<sup>55-57</sup>).

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<sup>55-57</sup>. Le cas le plus général est le paramagnétisme. C'est une configuration où les moments ont des sens et orientations aléatoires (Figure 7a). Soumis à un champ magnétique externe, les moments vont s'aligner avec le champ mais toute orientation est perdue si le champ est coupé. Plusieurs éléments chimiques sont paramagnétiques à température ambiante. C'est le cas par exemple du platine, du palladium, du tungstène, de l'aluminium ou encore du sodium. Un matériau ferromagnétique (FM) est, lui, considéré comme un matériau dont les moments ont des orientations

identiques à longue distance, avec ou sans application d'un champ magnétique. Deux autres états sont rencontrés dans la littérature (Figure 7 A). 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. Le second cas est décrit comme possédant des moments alignés, parallèles et antiparallèles mais de somme non nulle. 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 parlera d'un matériau diamagnétique. Ce cas est le plus courant, la susceptibilité magnétique est alors négative<sup>43</sup>.

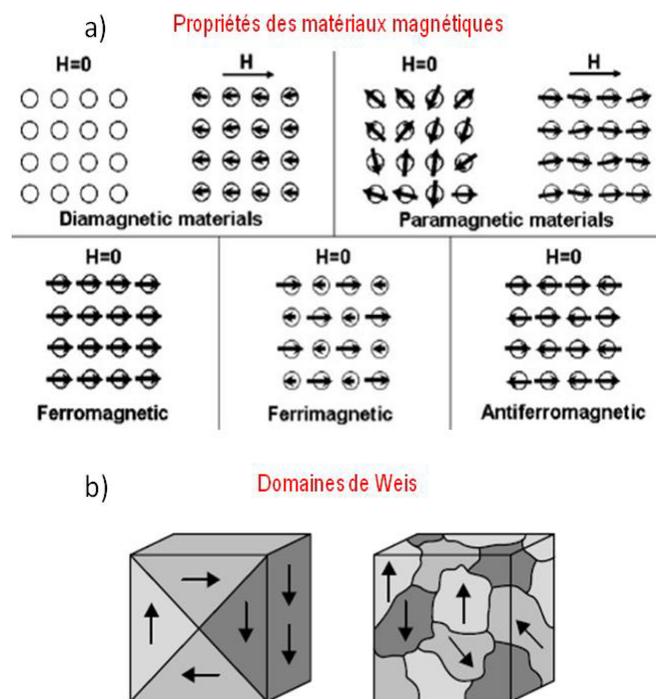


Figure 7 : a) propriétés magnétiques des matériaux, b) Domaines de Weis, séparés par les parois de Bloch<sup>43,58</sup>.

À noter que le moment magnétique peut s'exprimer en newton-mètre par Tesla (N.m/T), en ampère-unité de surface (A.m<sup>2</sup>), ou en unité électromagnétique de courant (e.m.u). Le champ magnétique peut quant à lui s'exprimer en Tesla (T), en Gauss (G) ou en Oersted (Oe).

Dans un matériau massif, des phénomènes supplémentaires 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 le moment magnétique par atome est faible<sup>58</sup>. Cela s'explique par le fait que les moments magnétiques sont alignés localement dans une direction. Cela vient de l'agitation thermique, qui empêche les moments de s'aligner entre eux sur de larges

distances et induit 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 » (Figure 7 B). Ces parois de domaine sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

#### 4.2 Comportement magnétique

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<sup>57</sup>. 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'hystérésis<sup>59</sup> (Figure 8). 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. 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*). 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.

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<sup>57</sup>. Différentes grandeurs physiques découlent de cette courbe, le premier est le champ coercitif ( $H_c$ ). Cette grandeur 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 qu'on qualifiera de « 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. Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, la valeur de  $M_r$  est non nulle, contrairement au cas du matériau paramagnétique. Plus la valeur de  $M_r$  est grande, plus le champ

magnétique à appliquer pour atteindre l'aimantation à saturation, (l'aimantation atteinte quand tous les moments sont alignés :  $M_s$ ), sera faible. L'aimantation est souvent normalisée ( $M/M_s$ ) car elle dépend de la quantité de matière présente sur l'échantillon, ce qui rend les études comparatives plus compréhensibles.

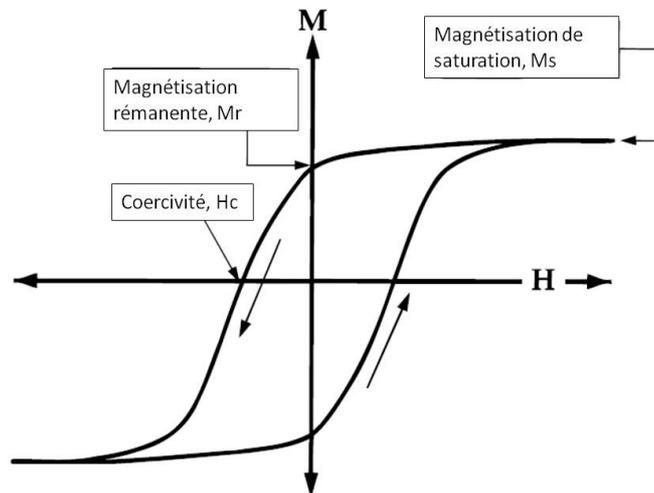


Figure 8: Cycle d'hystérésis, étude du comportement ferromagnétique des matériaux<sup>59</sup>.

### 4.3 Anisotropie magnétique

Afin d'avoir des matériaux ferromagnétiques à température ambiante, il faut augmenter l'énergie magnétique des nanoparticules afin de diminuer l'influence de l'agitation thermique. Cette énergie magnétique est en fait le produit du volume  $V$  de la particule par une constante  $K_{\text{eff}}$  caractéristique de la taille, de la forme et de la nature du matériau. L'anisotropie dépend de l'orientation de l'aimantation et dépend de plusieurs contributions. Elle traduit le fait que dans ces matériaux magnétiques, l'aimantation tend à s'orienter dans de directions privilégiées appelées axes de « facile aimantation », leurs origines peuvent être liées au réseau cristallin et à la forme des particules.<sup>59</sup>

#### 4.3.1 Anisotropie magnétocristalline.

Comme son nom l'indique, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dépend de la structure cristalline (hexagonale, cubique, tétragonale, etc.) des nanocristaux. L'anisotropie magnétocristalline est due à l'interaction entre l'aimantation de la particule et le réseau cristallin. Un atome de la structure cristalline ressent le champ électrique créé par la distribution de charges environnantes. L'orientation du moment est donc conditionnée par la symétrie du réseau cristallin. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est en fait l'énergie nécessaire pour vaincre le couplage spin-orbite

qui lie le spin de l'électron et son mouvement orbital. Étant donné que les orbitales sont fortement liées aux axes cristallins, alors les moments de spins sont également liés aux axes cristallins.

Dans le cas des métaux de transition, ce sont les électrons 3d qui sont responsables du magnétisme. L'aimantation est orientée selon certaines directions cristallographiques privilégiées. Lors de l'application d'un champ magnétique aux nanocristaux facettés de cobalt hexagonal, l'axe de facile aimantation s'oriente le long de l'axe *c* selon la direction (001) (Figure 9). L'application d'un champ de 100 Oe parallèle à l'axe *c* suffit pour atteindre l'aimantation à saturation, en revanche, il faut un champ plus élevé (2000 Oe) pour atteindre l'aimantation à saturation lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe *c*. Dans ce cas l'énergie magnétocristalline prend la forme suivante:

$$E_{AMC} = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

$\theta$ : correspond à l'angle entre l'aimantation et l'axe *c*.

V volume de la particule

$K_1$  et  $K_2$  : constantes d'anisotropie, pour le cobalt;  $K_1=41.2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  ;  $K_2=14.3 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ .

Le second terme peut être considéré comme négligeable devant le premier, cela revient à :

$$E_{AMC} = K_1 V \sin^2 \theta \quad \text{Équation 2}$$

On en déduit que l'anisotropie est uniaxiale.

Dans le cas du fer qui est cubique, les axes préférentiels sont les arêtes du cube qui sont les directions <100>. Pour le nickel, également de structure cubique, il s'agit des diagonales du cube dans les directions <111>. La Figure 9 montre des courbes d'aimantation pour les trois matériaux (Fe, Ni et Co) dans des directions de facile et difficile aimantation.

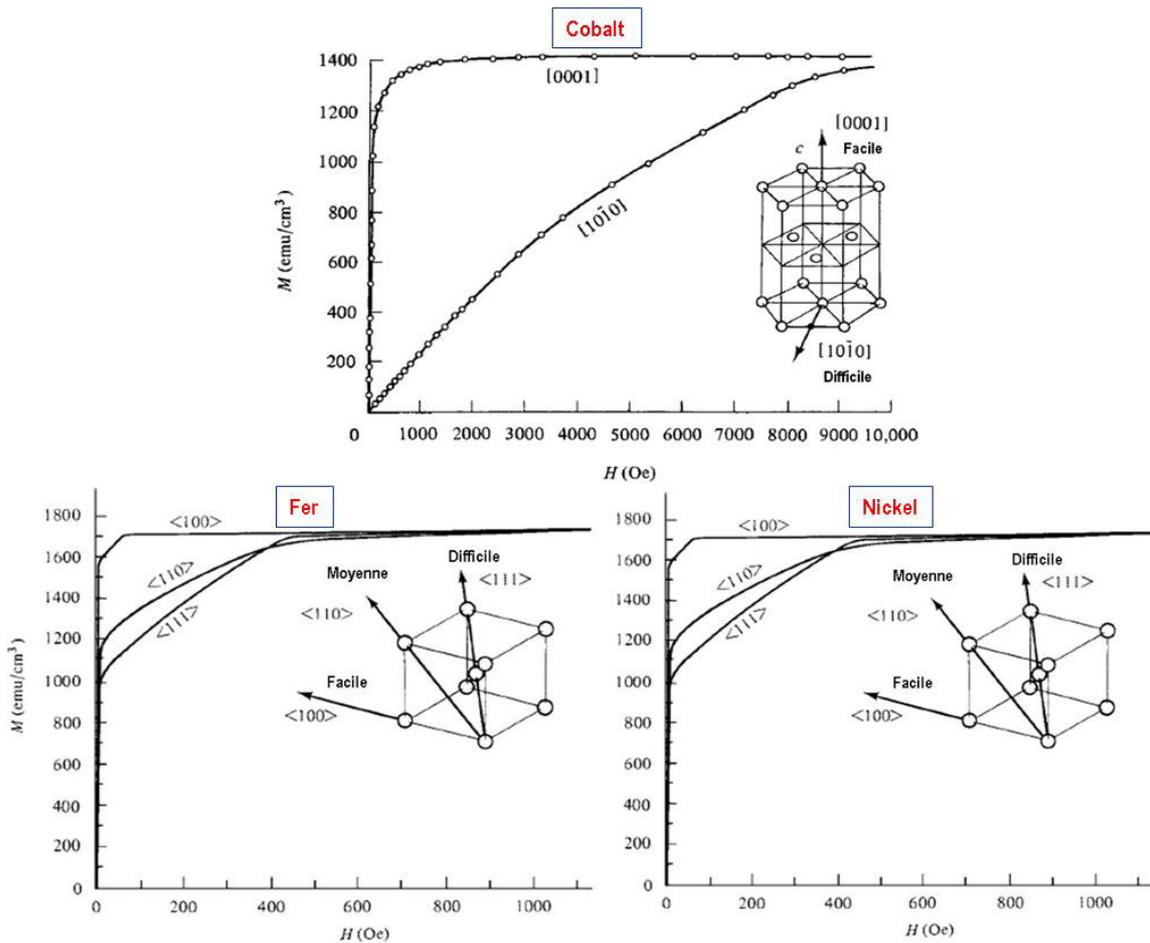


Figure 9 : Courbes d'aimantation des nanocristaux de cobalt (hc) fer (cc), nickel (cfc) ; on montre les axes de facile et difficile aimantation<sup>64</sup>.

#### 4.2.2 Autre source d'anisotropie magnétocristalline

Deux autres sources d'anisotropie doivent être prises en compte :

Tout d'abord, l'anisotropie de forme, liée au champ démagnétisant. Ce champ est 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 magnétique, sa contribution est nulle. 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<sup>56</sup>. En d'autres termes, elle sera orientée selon l'axe de l'objet, 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 faible que dans un objet isotrope.

La deuxième 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 rupture 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 nanoparticule

L'anisotropie de surface peut donc devenir très importante dans le cas des nano-aimants du fait de la proportion très importante d'atomes en surface (Figure 10). Dans certain cas, elle peut l'emporter sur les autres sources d'anisotropie. Ainsi Chaudret<sup>44</sup> montre que dans le cas de nanocristaux de cobalt, la réduction de la taille de 2 à 1 nm induit une augmentation de l'aimantation. C'est un effet direct de l'augmentation de l'anisotropie totale lié à l'augmentation de l'anisotropie de surface lorsque la taille diminue.

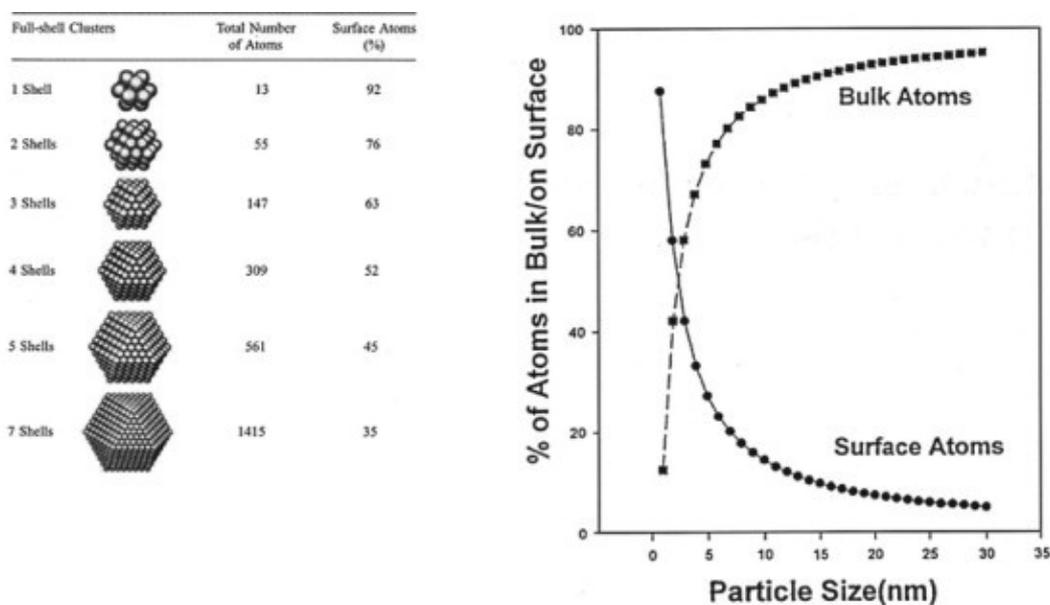


Figure 10 : évolution du nombre d'atome en surface et du nombre en fonction de la taille d'une nanoparticule de structure cfc<sup>65</sup>.

L'environnement entourant le nano-objet est un autre facteur d'anisotropie de surface, en raison des effets d'adsorption (physisorption ou chimisorption) entre un agent passivant et la surface métallique, selon la nature du surfactant et des transferts électroniques qu'il peut induire. Ainsi Puentes et al<sup>66</sup>, montrent que l'aimantation de nanocristaux de cobalt NCx (*ε-cobalt*) augmente en fonction du type de surfactant (acide oléique, acide dodécanoïque, pyridine et acide ou oxyde trioctylphosphine (TOPO)).

## 4.3 Nanomagnétisme

### 4.3.1 Diamètre critique

Les nanomatériaux magnétiques ne se comportent pas de la même manière que les matériaux massifs. Dans le cas des nanoparticules, il est possible d'atteindre ce qu'on nomme une structure monodomaine. En considérant une particule sphérique, il existe alors un diamètre critique ( $D_c$ ) et une énergie favorable pour laquelle la particule sera monodomaine. Au-delà de ce diamètre critique, la particule sera multidomaine. Afin d'obtenir la meilleure réponse magnétique (plus grande valeur  $H_c$ ), il est nécessaire de travailler avec des nanoparticules ayant un diamètre le plus proche possible de la valeur du  $D_c$  (Figure 11). Si on se rappelle que la taille d'une paroi de domaine est de l'ordre de 10 nm, il apparaît que c'est dans la gamme 1-10 nm que l'on aura l'apparition de la structure magnétique monodomaine.

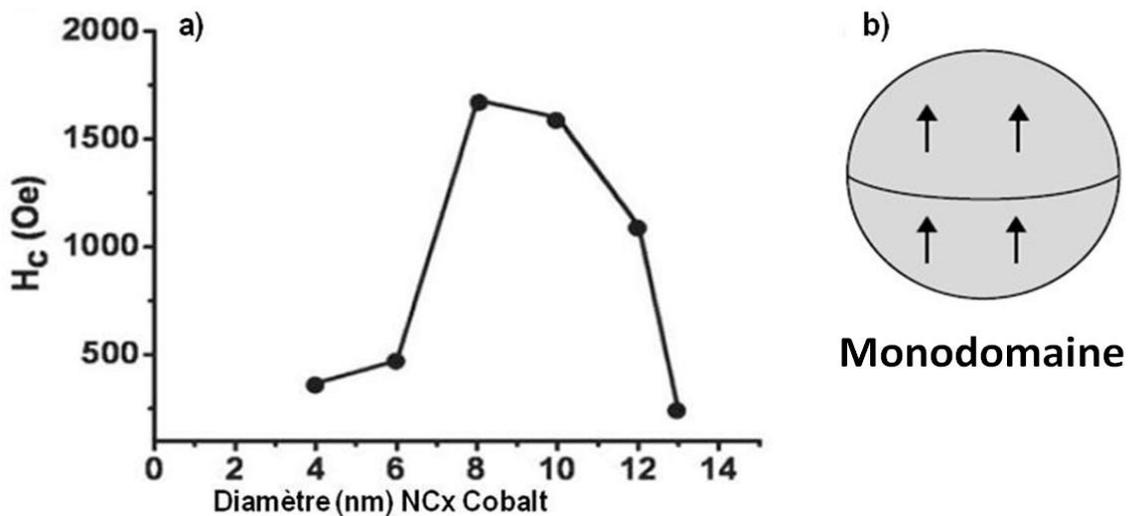


Figure 11 : a) Evolution du champ coercitif de nanocristaux de cobalt en fonction de la taille<sup>52,67</sup>, b) structure monodomaine des nanocristaux magnétiques<sup>58</sup>

Le diamètre critique des nanocristaux de cobalt se situe entre 8 et 10 nm, comme l'a montré Park<sup>52</sup>, où il a pu mesurer expérimentalement le champ coercitif ( $H_c$ ) des nanocristaux de cobalt  $hc$  en fonction de la taille (Figure 11). Il y a d'abord un régime monodomaine, où le champ coercitif augmente du fait de l'augmentation de la matière puis diminue avec l'apparition de structure multidomaine.

### 4.3.2 Superparamagnétisme

Dans le cas des nanoparticules magnétiques monodomaines, les particules se comportent comme un macromoment magnétique, il en résulte un phénomène très caractéristique qui est celui du superparamagnétisme<sup>68</sup>.

Lorsque la taille des nanocristaux est inférieure à  $D_c^{69}$ , ces nanocristaux peuvent être considérés comme des matériaux superparamagnétiques (SPM) : l'énergie d'agitation thermique,  $k_B T$ , est voisine ou supérieure à la barrière d'énergie  $\Delta E = K_{eff} V$ , nécessaire au retournement du macromoment (retournement des spins). (Figure 12).  $V$  est le volume de la particule et  $K_{eff}$  est l'anisotropie magnétocristalline effective, prenant en compte l'anisotropie magnétocristalline de volume, caractéristique du matériau et qui résulte de l'interaction entre l'aimantation de la particule et le réseau cristallin, ainsi que l'anisotropie magnétocristalline de surface, terme pouvant devenir très important pour les nanoparticules. Le retournement d'aimantation est alors activé thermiquement. Si le comportement macroscopique d'un système superparamagnétique se rapproche souvent de celui d'un matériau paramagnétique, à l'échelle microscopique les phénomènes sont fondamentalement différents. Il en résulte notamment que, dans le régime superparamagnétique, la coercivité est nulle de même que l'aimantation rémanente mais l'aimantation à saturation reste inchangée.

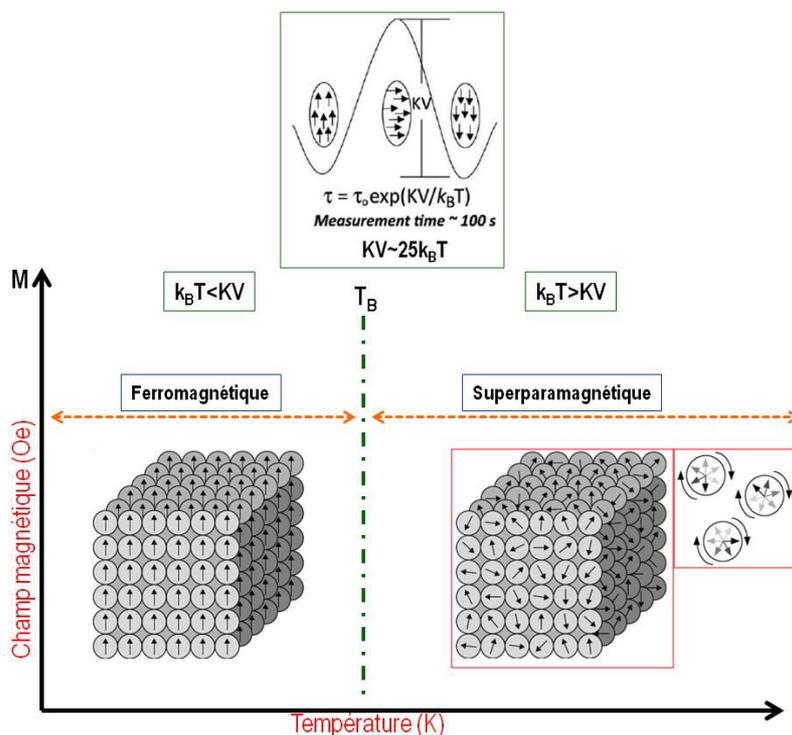


Figure 12 : Schéma de la barrière énergétique, pour passer d'un état ferromagnétique à superparamagnétique, lorsque la température de blocage est dépassée<sup>58,70,71</sup>.

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,  $KV$ . Il existe donc une température

où l'on observe la transition entre un état superparamagnétique et ferromagnétique. Celle-ci s'appelle température de blocage ( $T_B$ ).

Il existe différentes techniques pour déterminer cette température de blocage<sup>57</sup>, comme celle basée sur l'évolution de la valeur du moment magnétique en fonction de la température (Figure 13). 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). Nous reviendrons sur cette mesure dans le chapitre 2. Cette mesure permet au final de remonter à la constante d'anisotropie magnétocristalline  $K$ . Dans un magnétomètre de type SQUID ou VSM, par la relation :

$$K_{eff} = 25k_B T_B \quad \text{Équation 3}$$

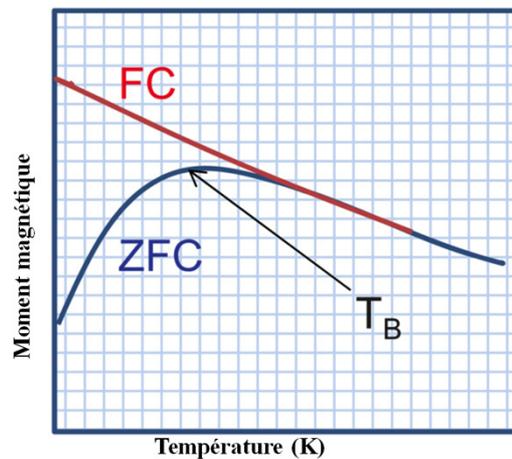


Figure 13 : exemple de courbe ZFC/FC

## 5. Auto-assemblages

Lorsque les nano-objets sont identiques en taille et en forme et passivés par des ligands, ils peuvent alors s'auto-organiser spontanément au sein de structure périodique à 2D ou à 3D, lorsqu'ils sont déposés sur une surface ou même en solution comme nous le verrons dans le chapitre 3. Le laboratoire MONARIS a une très grande expertise dans ce domaine. Du fait de leur faible polydispersité en taille et en forme, les nanoparticules de cobalt s'auto-assemblent spontanément lorsque l'on dépose une goutte de solution contenant les nanoparticules sur la membrane carbone d'une grille MET.

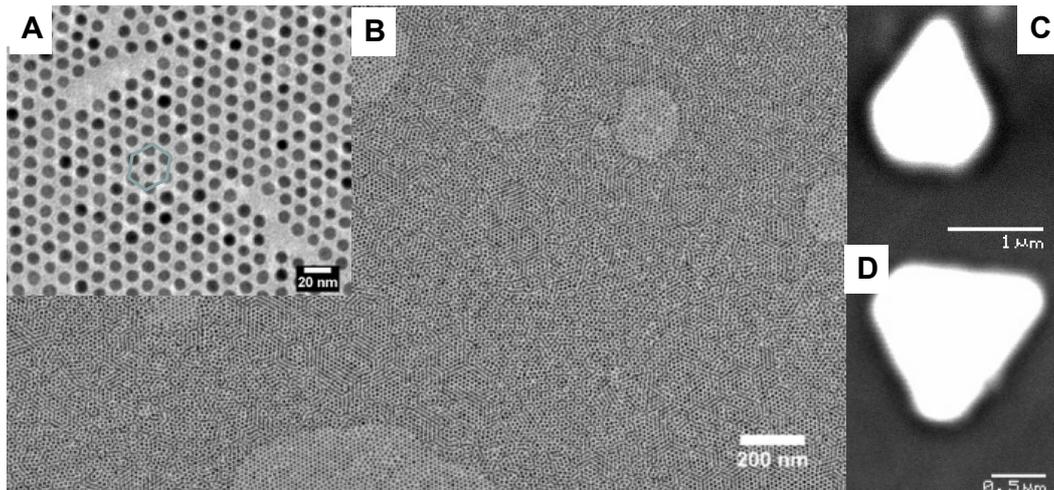


Figure 14 : auto-organisation à 2D (A et B) et 3D (C et D) de nanocristaux de cobalt obtenus par voie organométallique<sup>45</sup>.

La Figure 14 montre l'exemple d'une telle organisation obtenue lors des travaux de thèse de Lynda Mezziane<sup>72</sup> sur des nanocristaux de cobalt synthétisés par la voie organométallique et passivés par l'oleylamine. On peut ici considérer ces nanoparticules passivées par les chaînes d'oleylamine, comme des briques élémentaires permettant d'élaborer des mésostructures à 2D mais aussi à 3D. Le point clé de ce processus d'auto-assemblage est évidemment la très faible polydispersité des nanoparticules. L'assemblage en lui-même résulte des interactions entre nano-objets, interactions attractives de type Van der Waals entre les cœurs métalliques et interaction stériques répulsives entre les couches d'agents passivants. Ces interactions augmentant avec la taille des nanoparticules, l'interdigitation plus ou moins grande entre les chaînes des agents passivants assure la cohésion d'ensemble de la structure via des liaisons faibles non covalentes. Du fait de la forme quasi sphérique des objets, on obtient alors une organisation 2D de symétrie hexagonale.

Ces organisations de nano-objets selon un ordre périodique à longue distance par empilement compact des sphères dures sont mieux connues sous le nom de supercristaux. D'autres organisations de nano-objets peuvent être le résultat de facteurs externes, de sorte qu'elles ne sont plus spontanées, et sont connues sous le nom d'assemblage dirigé. Les forces impliquées qui donnent une direction d'assemblage aux nano-objets peuvent être des champs électriques ou des champs magnétiques<sup>73</sup>.

Dans le chapitre 3, nous aborderons plus en détail les méthodes de formation de ces réseaux supercristallins, qui sont le point principal de ce projet de recherche.

## **6. Objectif**

Le sujet de cette thèse est donc une étude comparative de l'effet de la nanocristallinité de nanoparticules de cobalt sur les propriétés physique tel que le nanomagnétisme et sur les processus d'auto-organisation hétérogène ou homogène en absence ou en présence d'un champ magnétique appliqué.

## Bibliographie

- (1) Park, J.; Joo, J.; Soon, G. K.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660.
- (2) Schmid, G. Metal Nanoparticles, Synthesis Of. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2011**.
- (3) Faraday M. Experimental Relations of Gold and Other Metals to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147* (1857), 145–181.
- (4) Edwards, P. P.; Thomas, J. M. Gold in a Metallic Divided State - From Faraday to Present-Day Nanoscience. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (29), 5480–5486.
- (5) Drexler, K. E. Nanotechnology: From Feynman to Funding. *Bull. Sci. Technol. Soc.* **2004**, *24* (1), 21–27.
- (6) Allen, P. A. 1985 Nature Publishing Group. *Nature* **1985**, *313* (6003), 47–48.
- (7) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 583.
- (8) Shokrollahi, H. Structure, Synthetic Methods, Magnetic Properties and Biomedical Applications of Ferrofluids. *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33* (5), 2476–2487.
- (9) Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Gold Nanoparticles: Interesting Optical Properties and Recent Applications in Cancer Diagnostics and Therapy. *Nanomedicine* **2007**, *2* (5), 681–693.
- (10) Sakagami, T.; Machida, K.; Kagaku, K.; Kabushiki, K.; Fujii, Y.; Arakawa, N.; Murayama, N. United States Patent (19). **1988**, No. 19.
- (11) Glais, E.; Dordević, V.; Papan, J.; Viana, B.; Dramićanin, M. D. MgTiO<sub>3</sub>:Mn<sup>4+</sup> a Multi-Reading Temperature Nanoprobe. *RSC Adv.* **2018**, *8* (33), 18341–18346.
- (12) Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V. Introduction: Nanoparticle Chemistry. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10343–10345.
- (13) Lamer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854.
- (14) Teunis, M. B.; Liyanage, T.; Dolai, S.; Muhoberac, B. B.; Sardar, R.; Agarwal, M. Unraveling the Mechanism Underlying Surface Ligand Passivation of Colloidal Semiconductor Nanocrystals: A Route for Preparing Advanced Hybrid Nanomaterials. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (20), 8838–8849.
- (15) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630.
- (16) Chichkov, B. N. Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids. *Appl. Phys. A* **1996**, *63*, 109–115.
- (17) Torrisi, L.; Gammino, S.; Mezzasalma, A. M.; Badziak, J.; Parys, P.; Wolowski, J.; Woryna, E.; Krása, J.; Lásková, L.; Pfeifer, M.; et al. Implantation of Ions Produced by the Use of High Power Iodine Laser. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *217* (1–4), 319–331.
- (18) Swihart, M. T. Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*.

- (19) Wegner, K.; Walker, B.; Tsantilis, S.; Pratsinis, S. E. Design of Metal Nanoparticle Synthesis by Vapor Over Condensation. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 1753–1762.
- (20) Carvell, J.; Ayieta, E.; Johnson, M.; Cheng, R. Characterization of Iron Nanoparticles Synthesized by High Pressure Sputtering. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (8), 715–717.
- (21) Lin, C.-K.; Lin, Y.-G.; Wu, T.; Barkholtz, H. M.; Lin, Q.; Wei, H.; Brewster, D. L.; Miller, J. T.; Liu, D.-J.; Ren, Y.; et al. Direct Synthesis of Bimetallic Pd<sub>3</sub>Ag Nanoalloys from Bulk Pd<sub>3</sub>Ag Alloy. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (24), 13281–13288.
- (22) Amendola, V.; Meneghetti, M. Laser Ablation Synthesis in Solution and Size Manipulation of Noble Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (20), 3805–3821.
- (23) Urban, F. K.; Hosseini-Tehrani, A.; Griffiths, P.; Khabari, A.; Kim, Y.-W.; Petrov, I. Nanophase Films Deposited from a High-Rate, Nanoparticle Beam. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2002**, *20* (3), 995.
- (24) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles In. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, No. 7, 801–802.
- (25) Demortière, A.; Launois, P.; Goubet, N.; Albouy, P.; Petit, C. Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (14), 14583–14592.
- (26) Salzemann, C.; Kameche, F.; Ngo, A. T.; Andrezza, P.; Calatayud, M.; Petit, C. Platinum and Platinum Based Nanoalloys Synthesized by Wet Chemistry. *Faraday Discuss.* **2015**, *181*, 19–36.
- (27) Demortière, A.; Petit, C. First Synthesis by Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetic CoPt<sub>100</sub>-X nanoalloys. *Langmuir* **2007**, *23* (16), 8575–8584.
- (28) Pileni, M. P. Reverse Micelles as Microreactors. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (27), 6961–6973.
- (29) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Microreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 3887–3896.
- (30) Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M. P. Synthesis of Highly Monodisperse Silver Nanoparticles from AOT Reverse Micelles: A Way to 2D and 3D Self-Organization. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (4), 950–959.
- (31) Courty, A.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Vibration of Self-Organized Silver Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (18), 8074–8078.
- (32) Lisiecki, I.; Lixon, P.; Pileni, M. P. Synthesis in Situ in Reverse Micelle of Copper Metallic Clusters. *Langmuir* **1991**, *7*, 342–344.
- (33) Wilcoxon, J. P.; Williamson, R. L.; Baughman, R. Optical Properties of Gold Colloids Formed in Inverse Micelles. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (12), 9933–9950.
- (34) Mira, J.; Rivas, S. W. C. Advances in the Preparation of Magnetic Nanoparticles by the Microemulsion Method. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 41.
- (35) Petit, C.; Pileni, M. P. Nanosize Cobalt Boride Particles: Control of the Size and Properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *166* (1–2), 82–90.

- (36) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles. *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9486–9489.
- (37) Philippot, K.; Chaudret, B. Organometallic Approach to the Synthesis and Surface Reactivity of Noble Metal Nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6* (8–10), 1019–1034.
- (38) Hyeon, T. Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2003**, *3* (8), 927–934.
- (39) Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt \*\*. **1999**, No. 12, 1788–1791.
- (40) Sun, S.; Murray, C. B. Synthesis of Monodisperse Cobalt Nanocrystals and Their Assembly into Magnetic Superlattices (Invited). *J. Appl. Phys.* **1999**, *85* (8), 4325–4330.
- (41) Schladt, T. D.; Schneider, K.; Schild, H.; Tremel, W. Synthesis and Bio-Functionalization of Magnetic Nanoparticles for Medical Diagnosis and Treatment. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (24), 6315–6343.
- (42) Chakroune, N.; Viau, G.; Ricolleau, C.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F. Cobalt-Based Anisotropic Particles Prepared by the Polyol Process. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (2), 312–318.
- (43) Jeong, U.; Teng, X.; Wang, Y.; Yang, H.; Xia, Y. Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (1), 33–60.
- (44) Respaud, M.; Broto, J. M.; Rakoto, H.; Fert, A. R.; Thomas, L.; Barbara, B. 27-Surface Effects on the Magnetic Properties of Ultrafine Cobalt Particles. Pdf. **1998**, *57* (5), 2925–2935.
- (45) Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Gérard, H.; Petit, C.; Petit, M. Hcp Cobalt Nanocrystals with High Magnetic Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis. *Nanoscale* **2016**, *8* (44), 18640–18645.
- (46) Becker, J. A.; Schäfer, R.; Festag, R.; Ruland, W.; Wendorff, J. H.; Pebler, J.; Quaiser, S. A.; Helbig, W.; Reetz, M. T. Electrochemical Growth of Superparamagnetic Cobalt Clusters. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (7), 2520–2527.
- (47) Goswami, P. P.; Choudhury, H. A.; Chakma, S.; Moholkar, V. S. Sonochemical Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Int. J. Chem. Eng.* **2013**, *2013*.
- (48) Vijayakumar, S.; Ponnalagi, A. K.; Nagamuthu, S.; Muralidharan, G. Microwave Assisted Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for High- Performance Supercapacitors. **2013**, *106*, 4.
- (49) de la Peña O’Shea, V. A.; de P. R. Moreira, I.; Roldán, A.; Illas, F. Electronic and Magnetic Structure of Bulk Cobalt: The  $\alpha$ , B, and  $\epsilon$  -Phases from Density Functional Theory Calculations. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* (2).
- (50) Cusinato, L.; Del Rosal, I.; Poteau, R. Shape, Electronic Structure and Steric Effects of Organometallic Nanocatalysts: Relevant Tools to Improve the Synergy between Theory and Experiment. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (2), 378–395.
- (51) Costanzo, S.; Simon, G.; Richardi, J.; Colomban, P.; Lisiecki, I. Solvent Effects on Cobalt Nanocrystal Synthesis - A Facile Strategy to Control the Size of Co Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (38), 22054–22061.

- (52) Park, J. Il; Kang, N. J.; Jun, Y. W.; Oh, S. J.; Ri, H. C.; Cheon, J. Superlattice and Magnetism Directed by the Size and Shape of Nanocrystals. *ChemPhysChem* **2002**, 3 (6), 543–547.
- (53) Cavalier, M.; Walls, M.; Lisecki, I.; Pileni, M. How Can the Nanocrystallinity of 7 Nm Spherical Co Nanoparticles Dispersed in Solution Be Improved ? **2011**, 5014–5020.
- (54) Yang, Z.; Cavalier, M.; Walls, M.; Bonville, P.; Lisecki, I.; Pileni, M. P. A Phase-Solution Annealing Strategy to Control the Cobalt Nanocrystal Anisotropy: Structural and Magnetic Investigations. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (29), 15723–15730.
- (55) Lacheisserie, E. de. *Magnétisme (Fondaments)*; Sciences, E., Ed.; 2000.
- (56) Degauque, J.; Magnétisme, J. D.; Physique, J. De; Colloque, I. V. Magnétisme et Matériaux Magnétiques : Introduction To Cite This Version : HAL Id : Jpa-00251506. **1992**, 02.
- (57) Buschow, K. H. J, de Boer, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, 1st ed.; Springer US, 2003.
- (58) Skomski, R. *Simple Models of Magnetism*; 2008.
- (59) Leslie-pelecky, D. L.; Rieke, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. **1996**, 4756 (96), 1770–1783.
- (60) Gambardella, P.; Rusponi, S.; Veronese, M.; Dhesi, S. S.; Grazioli, C.; Dallmeyer, A.; Cabria, I.; Zeller, R.; Dederichs, P. H.; Kern, K.; et al. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. *Science (80- )*. **2003**, 300 (5622), 1130–1133.
- (61) Yang, H. T.; Shen, C. M.; Su, Y. K.; Yang, T. Z.; Gao, H. J.; Wang, Y. G.; Yang, H. T.; Shen, C. M.; Su, Y. K.; Yang, T. Z.; et al. Self-Assembly and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles Self-Assembly and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles. **2012**, 4729 (2003), 1–4.
- (62) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, P. Single-Crystal  $\epsilon$ -Co Nanoparticles. **2008**, 2187 (2001), 1999–2002.
- (63) Lecheisserie, E. du T. de. *Magnétisme. I Fondements*; Science, C. G., Ed.
- (64) Graham, B. D. C. \* C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, Second edi.; IEEE, W., Ed.; 2009.
- (65) Stanislav Naboychenko, N. A. Y. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders Technologies and Applications*, Second edi.; 2019.
- (66) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, P. Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Behavior of a Two-Dimensional Superlattice of Single-Crystal  $\epsilon$ -Co Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78 (15), 2187–2189.
- (67) Jun, Y. W.; Choi, J. S.; Cheon, J. Heterostructured Magnetic Nanoparticles: Their Versatility and High Performance Capabilities. *Chem. Commun.* **2007**, No. 12, 1203–1214.
- (68) Néel, L. *Œuvre Scientifiques de Louis Néel*; CNRS, Ed.; 1978.
- (69) Krishnan, K. M.; Pakhomov, A. B.; Bao, Y.; Blomqvist, P.; Chun, Y.; Gonzales, M.; Griffin, K.; Ji, X.; Roberts, B. K. Nanomagnetism and Spin Electronics: Materials, Microstructure and Novel Properties. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41 (3), 793–815.

- (70) Krishnan, K. M. Biomedical Nanomagnetism: A Spin through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy. *IEEE Trans. Magn.* **2010**, *46* (7), 2523–2558.
- (71) Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. 11 Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *J. Phys. D Appl. Phys* **2003**, *36* (03), 167–181.
- (72) Meziane, L. Nanomatériaux Mono et Bimétalliques à Forte Anisotropie Magnétique, Sorbonne Université, 2016.
- (73) Germain, V.; Richardi, J.; Ingert, D.; Pileni, M. P. Mesostructures of Cobalt Nanocrystals. 1. Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (12), 5541–5547.



## **Chapitre 2 : Influence du mode de synthèse sur les propriétés structurales des nanocristaux de cobalt**

## 1. Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la synthèse des nanocristaux métalliques uniformes en forme et en taille a fait l'objet de très nombreuses études durant ces dernières décennies. Au laboratoire MONARIS en particulier, de nombreux nanocristaux métalliques tels que l'or<sup>1</sup>, l'argent<sup>2</sup>, le cuivre<sup>3</sup>, le nickel<sup>4</sup>, le platine<sup>5</sup> et le cobalt<sup>6,7</sup>, ont été synthétisés avec un contrôle de taille, de dispersion en taille et de forme suffisamment précis pour permettre de les auto-organiser au sein de mésostructures à 2D ou 3D. Malgré les avancées importantes obtenues ces dernières années dans ce domaine, la synthèse de nanocristaux métalliques de forme, de taille, de structure cristallographique et de stabilité contrôlée, est toujours à ce jour, une forme d'art et la compréhension fine des mécanismes de formation reste un grand défi. Dans ce cadre, l'obtention de nanocristaux magnétiques, les nano-aimants, est un domaine en plein essor du fait de leurs nombreuses applications potentielles. Au laboratoire MONARIS deux approches de synthèse ont été utilisées pour obtenir des nanocristaux de cobalt métallique, une approche micellaire à basse température<sup>6</sup> et une approche organométallique à haute température<sup>8</sup> mise en œuvre plus récemment .

Dans ce chapitre, nous présentons ces deux protocoles de synthèse après avoir rappelé quelques bases sur les systèmes utilisés. Pour chacun d'eux, nous caractérisons la taille, la structure cristalline ainsi que l'état magnétique des nanocristaux obtenus. Par ailleurs, nous décrivons les adaptations que nous avons faites pour optimiser la synthèse et adapter les nanocristaux obtenus par la voie organométallique) aux objectifs de ces travaux de thèses. Ainsi nous avons cherché à diminuer la taille des nanocristaux et à diminuer la teneur en oleylamine dans le protocole de synthèse. Par la suite des adaptations post-synthèses sont également menées visant à changer la nature des ligands, i.e., de l'oleylamine à l'acide dodécanoïque.

Ces deux synthèses aboutissent à l'obtention de nanocristaux de cobalt métallique de structure cristalline différente, l'une (la synthèse colloïdale) est de type *cfc* caractérisé par une faible anisotropie magnétocristalline, l'autre (la synthèse organométallique) est de type *hc* caractérisée par une forte anisotropie magnétocristalline. Ces deux types de nanomatériaux seront, au cours de cette thèse, utilisés pour l'étude comparative de leurs organisations à 3D dans le but d'étudier les effets de la nanocristallinité du cobalt, des agents de passivation et du solvant de dispersion sur les processus d'auto-assemblage.

## 2. Protocoles de synthèse des nanocristaux de cobalt

### 2.1 Nanocristaux de cobalt obtenus par voie micellaire

#### 2.1.1 Protocole de synthèse

La synthèse des nanocristaux de cobalt par réduction en micelles inverses est menée selon un protocole établi au laboratoire MONARIS<sup>9,10</sup> sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Dans cette synthèse, comme nous l'avons vu au chapitre I dans le cadre du modèle de La Mer, le contrôle de la dispersion en taille résulte de la séparation de l'étape de nucléation (réduction du sel métallique) qui est intra micellaire, de la croissance en milieu dispersé donc intermicellaires en présence d'agents tensioactifs.

Dans une synthèse typique, des micelles inverses sont formées par un mélange d'un système ternaire eau,  $\text{Co(AOT)}_2$  (cobalt (III) (2-ethylhexyl)sulfosuccinate) et isooctane, où la teneur en eau  $w$  ( $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ ) est égale à 32 et une concentration de  $\text{Co(AOT)}_2$  à  $5 \times 10^{-2}$  M. La formation des nanocristaux de cobalt résulte d'une réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  qui sont ancrés à l'interface eau/isooctane par l'ajout d'une solution aqueuse de tétraborohydrate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) en large excès, avec un ratio  $R = [\text{NaBH}_4]/[\text{Co(AOT)}_2] = 6$ . Nous sommes donc en régime sursaturé en réducteur. L'ajout de l'important volume de solution aqueuse d'agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ) entraîne la destruction instantanée des micelles inverses qui ne jouent donc plus le rôle de nanoréacteurs<sup>11</sup>, mais le tensioactif présent peut encore agir comme un agent protecteur lors de la croissance en milieu dispersée (Figure 1). Lors du processus, sous agitation, nous pouvons suivre l'évolution de la transformation chimique, par un changement de couleur de mauve à noir, qui rend compte de la réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  en cobalt métallique ( $\text{Co}^0$ ), suivi d'une nucléation et croissance des nanocristaux (Figure 15). Les particules sont ensuite extraites de la solution colloïdale, qui les stabilise temporairement, par l'ajout d'acide dodécanoïque ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$ , 0.2M), qui se greffent de façon covalente à la surface métallique. Les particules passivées d'acide dodécanoïque sont ensuite extraites définitivement du milieu par lavage à l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), trois fois, et finalement redispersé dans un solvant organique qui permet l'interaction avec l'agent passivant, ici, l'hexane ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Une ultime étape de centrifugation permet d'éliminer les particules instables et les agrégats en ne récupérant que le surnageant.

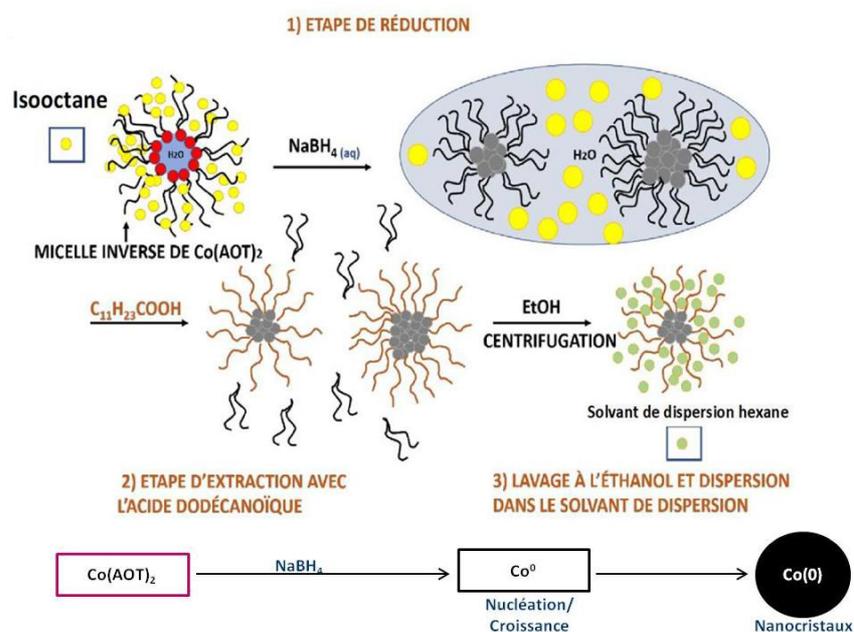
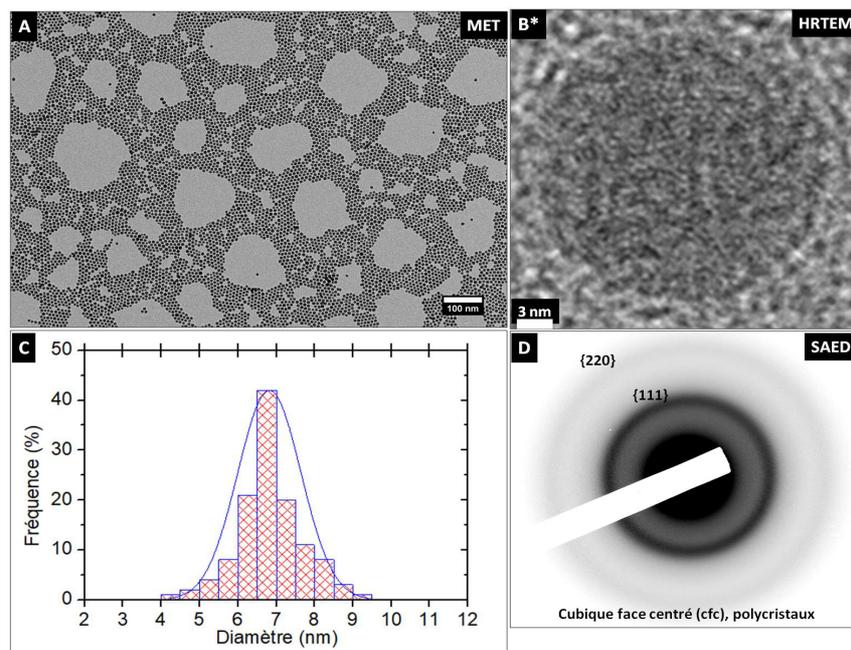


Figure 15 : Protocole de synthèse de Nanocristaux de cobalt par réduction en micelles inverses<sup>6,12</sup>

### 2.1.2 Caractérisation structurale

La microscopie électronique en transmission (MET) nous a permis d'analyser la taille, la morphologie la dispersion en taille des nanocristaux de cobalt. La structure cristalline a pu être caractérisée par diffraction électronique (SAED). La détermination de la taille moyenne des nanocristaux de cobalt a été réalisée par le comptage d'environ 300 nanocristaux à l'aide du logiciel *ImageJ*, puis un traitement statistique a été effectué sur le logiciel *Origin*, pour obtenir l'histogramme de taille et son ajustement par une courbe Gaussienne. Cela nous permet d'obtenir le diamètre moyen,  $D$ , la déviation standard  $\sigma$  et l'indice de polydispersité,  $\sigma\%$ , de la population de nanocristaux.

La préparation des échantillons pour l'étude MET est effectuée par le dépôt de quelques gouttes d'une solution colloïdale des nanocristaux dispersées dans l'hexane, sur une grille MET recouverte d'un film de carbone, placée sur un papier filtre. Le solvant est ainsi drainé et les particules se déposent sur la membrane de carbone.



**Figure 16 : Caractérisations des nanocristaux de cobalt synthésés par approche micellaire : A) Images MET des nanocristaux du cobalt, B) Cliche HRTEM d'un nanocristaux de cobalt, C) Histogramme et D) Diffraction électronique des nanocristaux de cobalt.**

L'analyse des nanocristaux de cobalt obtenu par voie micellaire (Figure 16 A et C), montre la formation de particules quasi sphériques présentant un diamètre moyen de 7,5 nm et une distribution de taille de l'ordre de 12 %. La diffraction électronique montre deux anneaux caractéristiques de la structure cfc du cobalt à 2,03 Å (plan 111) et 1,20 Å (plan 220). Ces anneaux sont diffus ce qui témoigne de la nature polycristalline des particules, dont les domaines cristallins sont peu étendus. Cette caractéristique est confirmée par l'image HRTEM, en n'observant pas les plans cristallins. Il en résulte aussi une faible stabilité des nanocristaux de cobalt lorsqu'ils sont exposés aux faisceaux d'électrons. Cet effet pouvant être renforcé par la présence de bore dans la structure résultant de l'utilisation de NaBH<sub>4</sub> dans la synthèse<sup>13</sup>.

Du fait de cette faible polydispersité en taille et bien que la méthode de dépôt implique un substrat relativement rugueux et ne soit pas optimisée, les nanocristaux s'organisent spontanément dans un réseau 2D. La distance interparticules moyenne (centre à centre) est de ~10 nm et 3,0 nm (bord à bord). Ce processus bien connu<sup>14</sup>, résulte des interactions de Van der Waals entre le cœur métallique des nanocristaux et de l'interdigitation des chaînes des agents passivant qui assurent aussi la cohésion de l'assemblage.

### 2.1.3 Contrôle de la nanocristallinité

Ainsi la synthèse micellaire permet un bon contrôle de la taille et de la dispersion en taille des nanocristaux de cobalts, mais il s'agit de particules polycristalline de structure cfc dont les propriétés

magnétiques sont plus douces que celle de la phase hc du matériau massif. Il a été montré que par des recuits soit sec ou en solution, il était possible d'obtenir la phase magnétiquement dure, hc

Les transitions des structures cristallines ont été mentionnées au chapitre 1, plusieurs méthodes ont été établies pour passer d'une structure *cfc* à *hc* ou  $\varepsilon$ -Co à *hc*, etc. La modification d'une structure cristalline *cfc* à *hc* à partir de nanocristaux de cobalt synthétisés par une voie micellaire a été menée par recuit en solution et à sec, grâce à des processus développées à MONARIS<sup>15,16</sup>.

## 2.2 Nanocristaux de cobalt obtenue par la voie organométallique

Le recuit présenté ci-dessus comme traitement post-synthétique des nanocristaux de cobalt *cfc* est assez complexe à mettre en œuvre si l'on veut obtenir de grandes quantités de matériaux pour l'élaboration de supracristaux. Aussi nous sommes nous tournés vers la synthèse organométallique mise au point au laboratoire en 2015<sup>8</sup>.

### 2.2.1 Protocole de synthèse

La synthèse de nanocristaux par voie organométallique est effectuée sous atmosphère d'azote, le précurseur et les particules étant sensibles à l'oxydation, selon un protocole établi au laboratoire MONARIS<sup>8</sup>. (Figure 17 A)

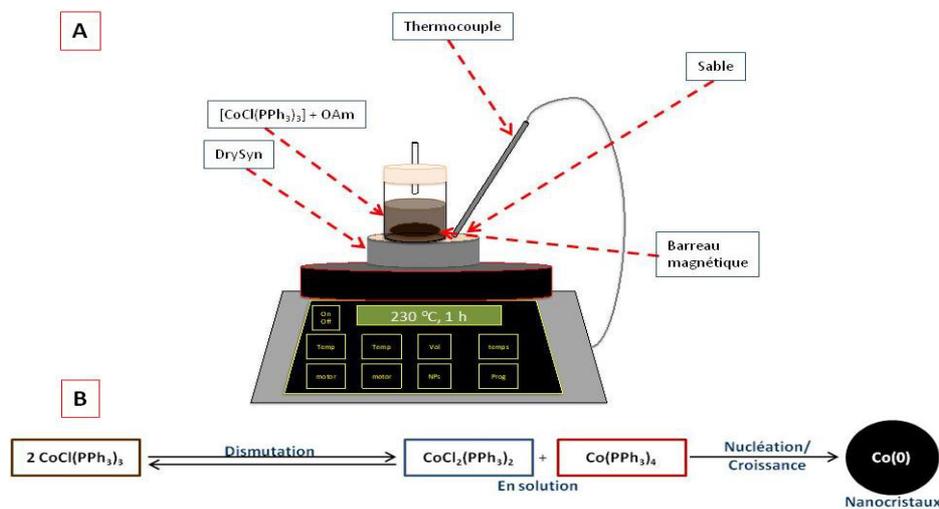


Figure 17 : Protocole de synthèse de Nanocristaux de cobalt par dismutation impliquant un complexe organométallique<sup>4,8</sup>

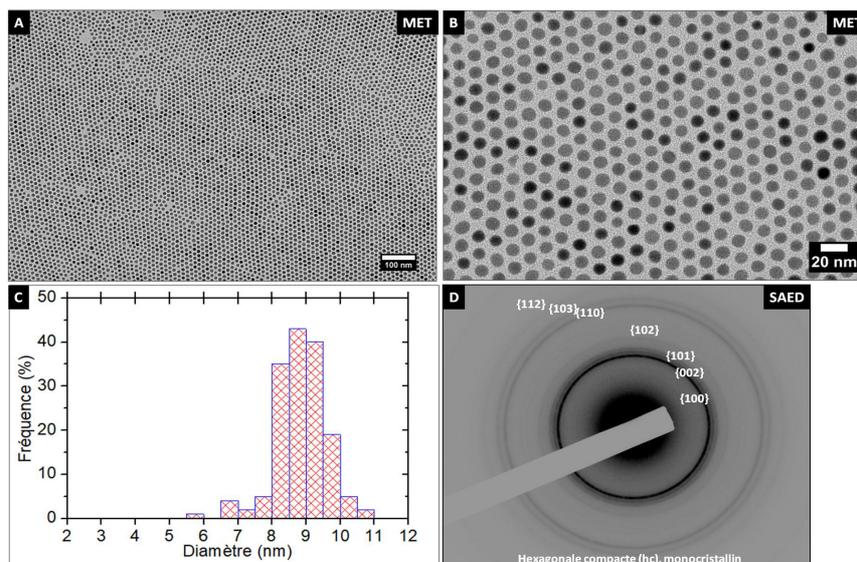
Dans ce mode de synthèse, la séparation des étapes de nucléation et de croissance est d'origine cinétique ce qui permet d'obtenir une faible distribution de taille<sup>8</sup>. Dans une synthèse type, Un précurseur organométallique, [CoCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (*chloro (triphenylphosphine) cobalt (I)*)<sup>17</sup>, 0,25 mmol, est solubilisé dans 10ml d'oleylamine (OA), puis chauffé sous agitation selon une rampe de 4 °C/min jusqu'à atteindre une température de 230 °C. Pendant le chauffage de la solution, la solution vire

rapidement du jaune-brun au noir du fait de la formation des nanocristaux de cobalt métallique ( $\text{Co}^0$ ). Après une heure de réaction, le mélange réactionnel est mis à refroidir jusqu'à la température ambiante toujours sous agitation à l'abri de l'air. L'extraction des nanocristaux de cobalt du milieu réactionnel se fait par l'ajout d'éthanol (20ml), mauvais solvant des chaînes d'oleylamine ce qui entraîne la précipitation des nanocristaux. La solution est alors centrifugée pendant 5 minutes à 2500 tours par minute, le surnageant est écarté et le précipité, formé par les nanocristaux non coalescés, est alors redispersé dans le toluène ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) ou un autre solvant organique.

Anthony Vivien en collaboration avec les théoriciens du LCT<sup>18</sup>, ont mis en évidence expérimentalement et théoriquement le mécanisme de formation des nanocristaux dans cette synthèse originale où il n'y a que deux constituants : le précurseur et le solvant qui joue aussi le rôle d'agent passivant. De fait il s'agit d'une réaction de dismutation du précurseur organométallique de basse valence du cobalt,  $\text{Co(I)}$ , produisant  $\text{Co(II)}$  et  $\text{Co(0)}$  (Figure 17 B). Cette réaction est normalement endothermique, mais l'oleylamine en stabilisant le complexe de  $\text{Co(II)}$  et la formation des germes conduisant au nanocristaux (étape de nucléation) déplace l'équilibre dans le sens de la dismutation. Il s'agit en fait d'un mécanisme original puisque souvent on attribue à l'oleylamine le rôle d'agent réducteur<sup>19</sup>, soit par la fonction amine soit par la double liaison. Or il a été montré que l'on pouvait obtenir cette réaction même en absence d'OAm<sup>4,20</sup>. Néanmoins, l'oleylamine est nécessaire pour contrôler la croissance (et donc le contrôle cinétique permettant la faible dispersion) et stabiliser les nanocristaux en empêchant la coalescence. On notera cependant que l'ancrage de l'oleylamine sur les nanocristaux est d'un type différent (probablement par la fonction amine) de celle des carboxylates utilisés dans la synthèse micellaire, ce qui fait que les nanocristaux sont plus sensibles à l'oxydation.

### 2.2.2 Caractérisation structurale

La synthèse par voie de dismutation du précurseur organométallique à hautes températures, permet ainsi la formation de nanocristaux sphériques avec un diamètre moyen de 9 nm et une faible polydispersité en taille (9 %). Il en résulte une très forte tendance à l'auto-assemblage à 2D comme le montre la Figure 18. La distance bord à bord est ici de l'ordre de 4 nm, distance supérieure obtenue dans le cas de la synthèse micellaire, où la longueur des chaînes d'OAm (2,1 nm) est supérieure à celle de l'acide dodécanoïque (1,7 nm).



**Figure 18 : Caractérisation des nanocristaux de cobalt hc : A) et B) clichés MET des nanocristaux, C) histogramme et D) Diffraction électronique des nanocristaux**

L'étude par diffraction électronique (SAED) révèle dans le cadre de cette synthèse une nanocristallinité complètement différente de celle des nanoparticules obtenues par voie micellaire. (Tableau 1).

Pour les nanocristaux obtenus par voie organométallique, nous pouvons observer (Figure 18), une diffraction électronique caractéristique d'une structure bien cristallisée, de type hexagonal compact (*hc*), qui contient 7 anneaux du Co-*hc* et qui exclut les structures cubiques (*cfc* ou  $\epsilon$ -cobalt) : trois anneaux externes qui indiquent les plans inter-réticulaires (112), (103) et (110), trois anneaux internes qui indiquent les plans (101), (002) et (100) du cobalt hexagonal. Un autre anneau entre les deux triplets indique la réflexion (102) du cobalt hexagonal.

Le Tableau 1 confirme aussi l'absence d'anneaux caractéristiques d'une oxydation du cobalt et ce quel que soit le mode de synthèse. Comme nous l'avons indiqué dans l'état de l'art (chapitre 1) différents type de structure cristalline ont été observés pour des nanocristaux de cobalt (Co-*hc*, Co-*cfc* et  $\epsilon$ -Co)<sup>23,24</sup>. Dans notre cas, l'étude par diffraction électronique (SAED) révèle clairement que les deux synthèses présentées mènent à deux types de nanocristallinité. La phase *hc* et la très bonne cristallinité des nanoparticules obtenues par la voie organométallique est confirmée par les clichés de haute résolution précédemment obtenus par A. Vivien et L. Mezziane<sup>20</sup> (Figure 19).

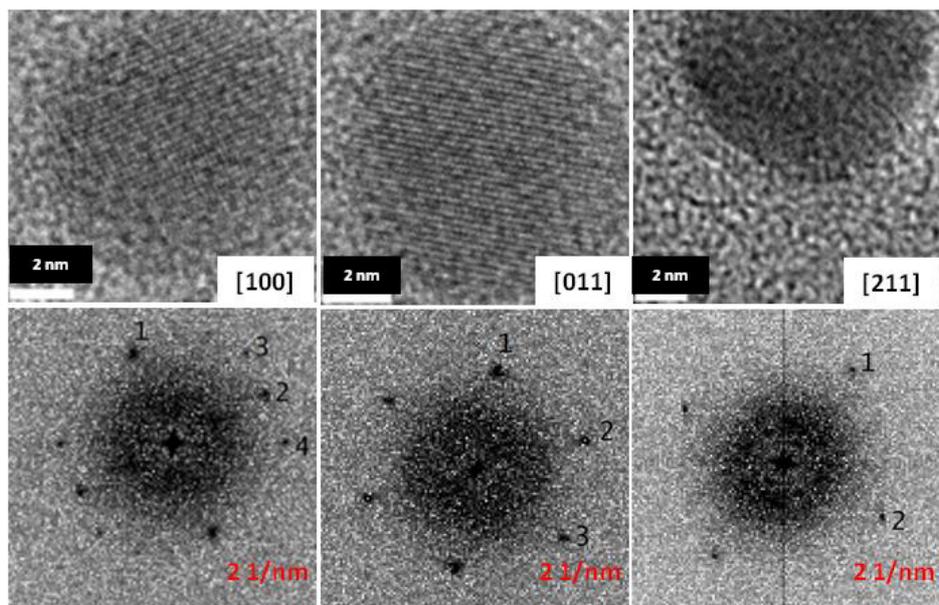


Figure 19 : Images HRTEM des nanocristaux individuelles de cobalt hc de  $9 \text{ nm}^{20}$ , ainsi que comme les transformées des Fourier

Tableau 1. Distances inter-réticulaires théoriques et expérimentales des nanocristaux de cobalt *hcp* et *cfc*<sup>21,22</sup>.

<b>Co-hc</b> <b>tables</b> $d_{hkl} (\text{Å})$	<b>Co-hc</b> <b>expérimentale</b> $d_{hkl}$ (Å)	<b>hkl</b>	<b>Co-cfc</b> <b>tables</b> $d_{hkl} (\text{Å})$	<b>Co-cfc</b> <b>expérimentale</b> $d_{hkl}$ (Å)	<b>hkl</b>	<b>CoO</b> <b>tables</b> $d_{hkl}$ (Å)	<b>hkl</b>
						2.46	{111}
2.13	2.06	{100}	2.05	2.03	{111}	2.13	{200}
2.02	1.97	{002}					
1.89	1.87	{101}					
1.46	1.66	{102}				1.51	{220}
1.25	1.20	{220}	1.25	1.20	{220}	1.28	{311}
						1.23	{222}
1.14	1.14	{103}					
1.05	1.04	{201}	1.07	-----	{311}		

### 2.2.3 influence du temps de vieillissement.

Comme nous l'avons décrit précédemment, le protocole de synthèse des nanocristaux par voie organométallique précédemment établi au laboratoire MONARIS, implique une étape de chauffage de la solution colloïdale pendant 60 minutes à 230 °C, au cours de laquelle les processus de nucléation puis de croissance ont lieu à la suite de la dismutation du précurseur. Cela est suivi d'une

étape de « refroidissement » jusqu'à la température ambiante pendant quelques heures. Cependant, l'influence de cette étape n'a pas été particulièrement étudiée ce qui peut mener à des variations de la distribution de taille d'une synthèse à l'autre. Afin d'optimiser le contrôle de taille des nanocristaux, nous avons étudié l'effet de la durée de « refroidissement », ou pour être plus exact « temps de vieillissement ». Les résultats de cette étude sont présentés sur Figure 20 et la Tableau 2. Ils montrent que les synthèses menées avec des temps de vieillissement croissant, 1 h, 17 h et 24 h, toute chose restant égale par ailleurs, favorisent des populations de nanocristaux dont la distribution de taille s'améliore de façon significative.

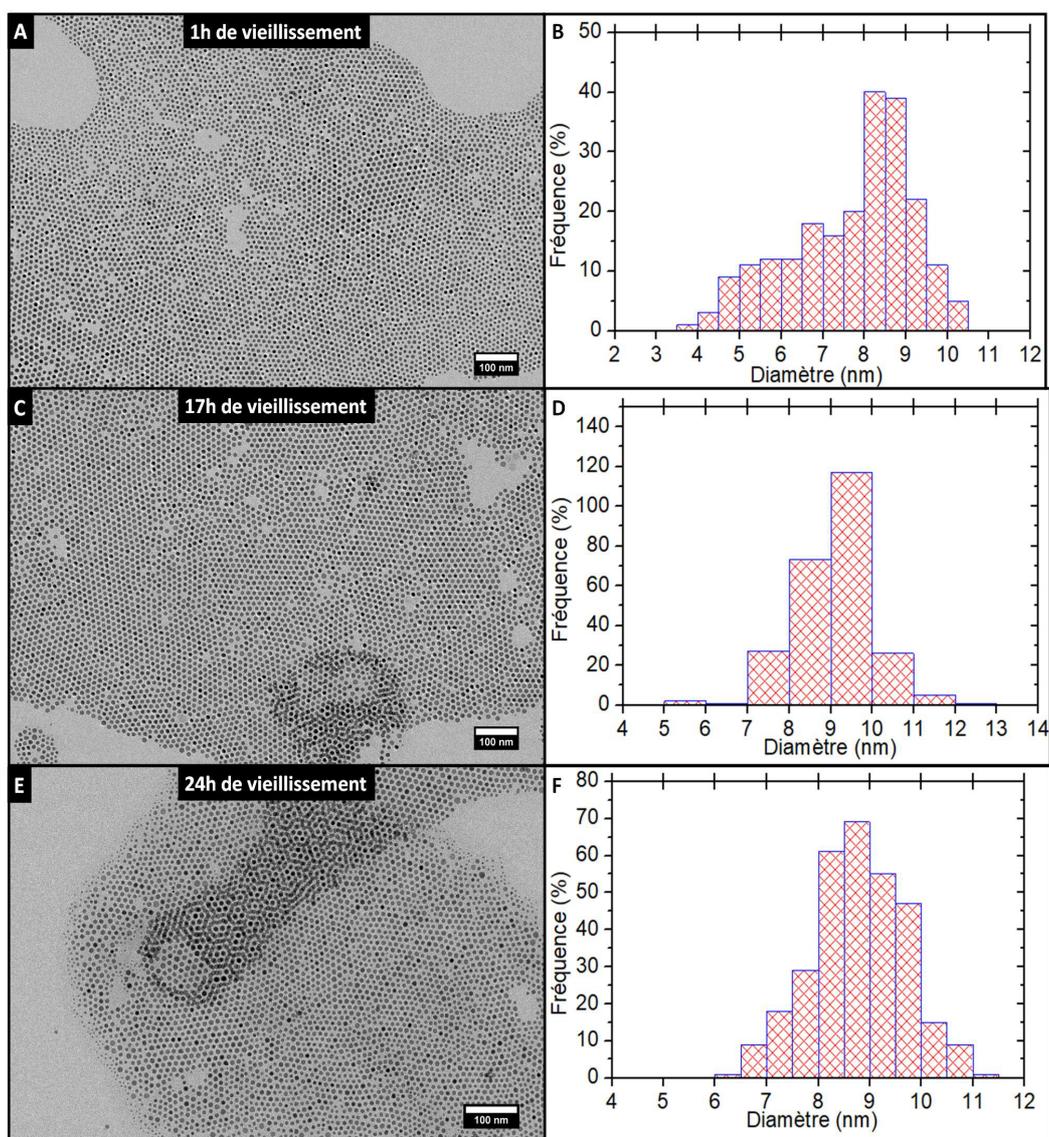


Figure 20 : Effet du temps de vieillissement, après l'étape de chauffage à 230 °C pendant 60 minutes : A) 1h, C) 17 h t E) 24 h et B), D), F) diagrammes de distributions associés

Compte tenu de l'incertitude de la mesure de la taille, le diamètre moyen des nanocristaux de Co n'est pas impacté par le temps de vieillissement et reste égal à environ 8,5 nm. En revanche, la polydispersité de taille diminue de façon significative lorsque le temps de vieillissement passe de 1h à 24h, en diminuant de 16 % à 10 %. La Figure 20 montre notamment que ce sont les petites particules qui disparaissent au profit des plus grosses. Ce comportement est tout à fait caractéristique d'un processus de mûrissement d'Oswald qui favorise, aux temps plus longs, la formation des plus grosses particules thermodynamiquement plus stables, par dissolution des petites.

**Tableau 2. Effet du vieillissement dans le temps de nanocristaux après synthèse**

<b>Temps de vieillissement</b>	<b>Taille (nm)</b>	<b>Dispersion en taille (σ%)</b>
1 heure	8,0 ± 1 nm	16 %
17 heures	9,1±0,9 nm	10,4 %
24 heures	8,7±0,9 nm	10 %

Par conséquent, les résultats présentés ci-dessous dans ce chapitre et les autres chapitres de ce projet de recherche ont été réalisés avec des nanocristaux de cobalt après 17 h de vieillissement.

### **3. Adaptation de la synthèse organométallique pour les études comparatives.**

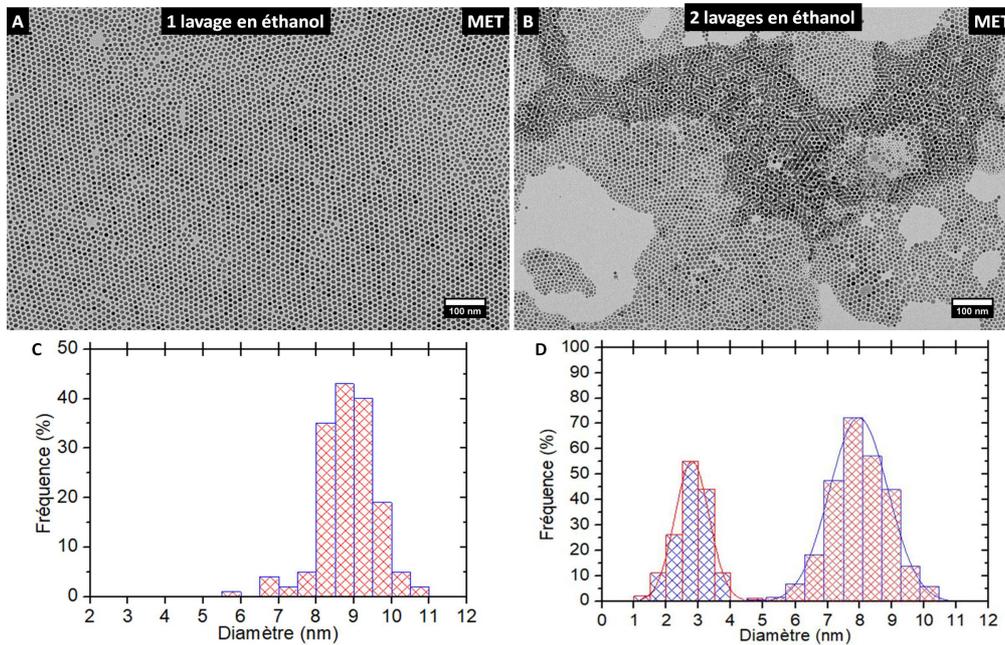
Le but de ce travail étant de comparer l'effet de la cristallinité et des propriétés magnétiques sur les mécanismes de croissance des supracristaux, il est aussi important d'avoir deux types de nanocristaux de cristallinité différente mais où les autres paramètres (tailles, ligands, solvant sont les plus proches possibles). La synthèse organométallique est à cet égard plus adaptable aussi avons nous cherché à : i) réduire la taille des nanocristaux autour de 7 nm ii) changer l'agent passivant au profit de l'acide dodécanoïque. Au préalable, si la synthèse ne comporte que deux composants, la contrepartie est la difficulté à éliminer complètement l'oleylamine en excès. En effet ce solvant à haut point d'ébullition peut gêner et/ou inhiber la formation des supracristaux lors des dépôts par immersion. De même cela peut perturber l'observation des mésostructures notamment par microscopie électronique à balayage.

#### **3.1 Elimination de l'excès d'oleylamine**

##### **3.1.1 Optimisation de la phase de lavage post synthèse.**

La synthèse de Co<sub>nc</sub> impliquant, de par le protocole utilisé, une quantité importante d'oleylamine (ce qui n'est pas le cas avec le Co<sub>cfc</sub>, une stratégie pour éliminer ce qui reste en trop fort excès dans la

solution colloïdale est nécessaire. Pour cela, nous avons adapté le protocole de synthèse en ajoutant une deuxième étape de lavage à l'éthanol.



**Figure 21 : Diminution de la quantité d'oleylamine autour de Nanocristaux de cobalt, par différents cycles de lavages à l'éthanol**

Un deuxième lavage à l'éthanol, avant la redispersion dans le solvant a été réalisé afin de diminuer cet excès d'oleylamine. Comme on peut le voir sur la Figure 21, cela perturbe la taille moyenne qui diminue et l'on peut noter une population, de petites particules plus importantes (Tableau 3). Cependant la diffraction d'électrons montre que les particules sont toujours de type hc et surtout qu'il n'y a pas d'oxydation lors de ce deuxième lavage, les particules restent donc protégées par l'oleylamine. On peut néanmoins voir sur la Figure 21 B que l'organisation en structure 2D est modifiée car elle apparaît plus compacte et on note aussi la présence de bicouche et donc de début de structure 3D rarement observées avec un seul lavage. La distance mesurée entre les nanocristaux d'un centre à l'autre est de 12 nm, tandis que la distance mesurée d'un bord à l'autre est d'environ 4 nm entre les nanocristaux. Cette distance entre les nanocristaux est en bon accord avec la distance précédemment obtenue (100 % OAm). En raison de l'interdigitation des chaînes alkylamine de l'agent passivant et des interactions de Van der Waals entre les noyaux métalliques des nanocristaux, la formation de plusieurs couches de nanocristaux entre eux est favorisée.

L'histogramme de taille montre clairement deux populations. Dans la mesure où l'oleylamine interagit avec le cobalt par une liaison non covalente, donc faible, ce comportement pourrait s'expliquer par son détachement de la surface métallique du fait des conditions de lavage devenues

trop drastiques et possiblement une redissolution des particules lors du lavage conduisant à une de plus petits. D'autre part l'élimination d'un excès d'oleylamine, permet une meilleure pénétration du solvant entre les chaînes de l'agent passivant, et donc la récupération de nanocristaux de tailles diverses, donnant comme résultat l'augmentation de la dispersion de taille obtenue.

**Tableau 3. Effet du deuxième lavage sur es caractéristique physiques des nanocristaux**

<b>Echantillon</b>	<b>Taille (nm)</b>	<b>Dispersion en taille (<math>\sigma\%</math>)</b>
1 lavage d'éthanol	9,1 $\pm$ 0,9 nm	10,4 %
2 lavages d'éthanol	8,4 $\pm$ 0,7 nm	9 %
2 lavages d'éthanol	2,7 $\pm$ 1 nm	19 %

### 3.1.2 Synthèse en solvant mixte

Au vu des résultats non probants obtenus ci-dessus, pour limiter la présence excessive d'oleylamine dans l'environnement des nanocristaux de Co, une deuxième méthode été mise en place suite aux travaux de thèse d'Anthony Vivian<sup>4,18</sup> où il a montré que l'oleylamine n'était pas l'agent réducteur mais servait dans un premier temps à stabiliser le complexe de Co(II) puis a passiver et stabiliser les nanocristaux en formation. Il est donc normalement possible de synthétiser les nanocristaux dans un mélange de solvant contenant la quantité minimale d'oleylamine nécessaire pour stabiliser le complexe de Co(II)<sup>4</sup>.

Les nanocristaux ont dont été synthétisés non plus dans de l'oleylamine pur, mais dans un mélange tétradécane-oleylamine (9:1 en proportion). Ceci permet de diminuer drastiquement la quantité d'OAM et d'éviter le deuxième lavage à l'éthanol qui déstabilise les nanocristaux. La Figure 22 et le Tableau 4 présentent la caractérisation structurale de ces nanocristaux comparée à la synthèse standard dans l'oleylamine pure. On peut constater une légère diminution de la taille moyenne (de 9,1 à 8,1 nm) et là encore une très bonne dispersion de taille, et notamment l'absence des petites particules. La figure montre aussi l'absence de coalescence, ce qui montre qu'il reste suffisamment d'agent passivant pour stabiliser les nanocristaux. De plus comme précédemment avec la procédure à deux lavages, on peut voir la présence de multicouches, ce qui semble montrer à contrario que l'excès d'OAM peut perturber la formation des structures 3D.

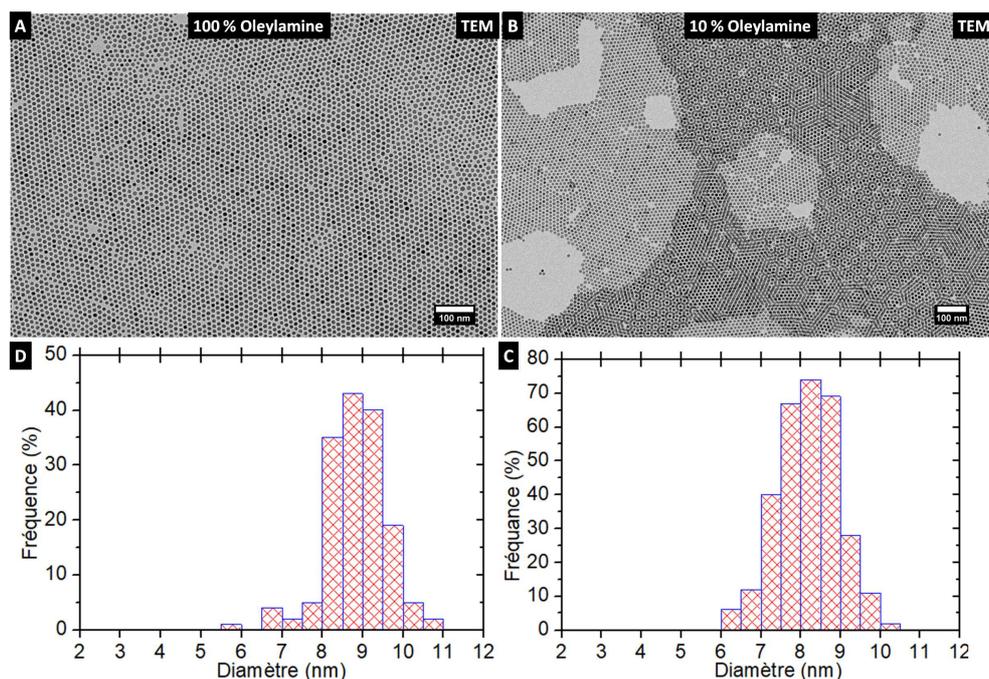


Figure 22 : Diminution volumique d’oleylamine pendant la synthèse organométallique de nanocristaux de cobalt.

Tableau 4. Diminution de la quantité d’oleylamine par un deuxième lavage d’éthanol

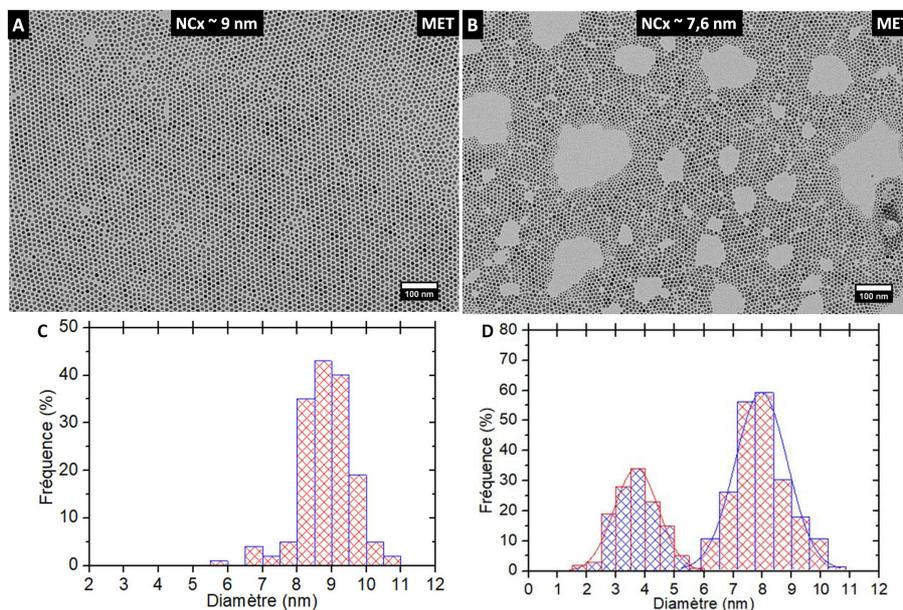
Echantillon	Taille (nm)	Dispersion en taille (σ%)
100 % OA	9,1±0,95 nm	10,4 %
10 % OA	8,1±0,76 nm	9,2 %

### 3.2 Contrôle de taille

L’intérêt d’avoir une réduction en taille des nanocristaux de  $Co_{hcp}$  pendant le développement des travaux de thèse, est de pouvoir mener une étude comparative des dépôts visant les organisations à 3D, avec des tailles de  $Co_{fcc}$  et  $Co_{hc}$  similaires, cela afin de mettre en évidence un éventuel effet de la nanocristallinité. Par ailleurs, l’utilisation de nanocristaux de  $Co_{hc}$  de taille plus grande, 9 nm, nous permettra de favoriser des organisations à 3D dont les propriétés magnétiques seront drastiquement modifiées (voir Chapitres 3 et 4) par comparaison à l’utilisation des plus petites tailles.

Les travaux de Lynda Meziane et al<sup>20</sup>, au laboratoire MONARIS, ont montré qu’il était possible de diminuer la taille des nanocristaux de Co, lorsque la quantité du précurseur organométallique est réduite d’un facteur deux (0,125 mmol). Nous observons la formation de nanoparticules sphériques de 8,0 nm de diamètre moyen avec une dispersion en taille évaluée à 10 % et la présence d’une population de petites particules (Figure 23). Ces résultats sont cohérents avec le modèle de LaMer présenté dans le chapitre I. En effet, en diminuant la concentration en monomères, la quantité de

matière disponible pour la croissance des nucléi diminue alors que la vitesse de nucléation n'est pas modifiée du fait de la décomposition thermique du sel organométallique. Nous obtenons, dans ce cas, des nanocristaux de plus petites tailles.



**Figure 23 : Contrôle de taille de nanocristaux de cobalt synthétisés par voie organométallique en diminuant la quantité de précurseur d'un facteur deux.**

Donc nous arrivons à réduire la taille moyenne des nanocristaux à environ 8,0 nm en diminuant la quantité de précurseur qui est comparable avec les résultats obtenus précédemment<sup>20</sup>. Mais par ailleurs, nous observons que la polydispersité de taille des nanocristaux augmente du fait de la présence de deux populations à 2,7 nm et 7,9 nm. Cette diminution de taille et la dispersion de taille élevée se traduisent par des films 2D plus désordonnés.

**Tableau 5. Comparaison des nanocristaux cobalt, à différentes structures cristallines à peu près la même taille.**

Echantillon	Taille (nm)	Dispersion en taille ( $\sigma\%$ )
0,25 mmol [CoCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	9,1 ± 0,95 nm	10,4 %
0,125 mmol [CoCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	7,6 ± 1 nm	10 %
0,125 mmol [CoCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2,7 ± 1 nm	18 %

L'étude par diffraction électronique montre l'existence de Co hc aux deux concentrations en précurseur et est présentée à la Figure 26. Dans les deux cas, on peut observer les anneaux caractéristiques d'une structure hc, c'est-à-dire trois anneaux externes représentant les plans (112),

(103), (110), trois anneaux internes attribués aux plans (101), (002), (100) et la distance inter-réticulaire (102) entre les deux triplets.

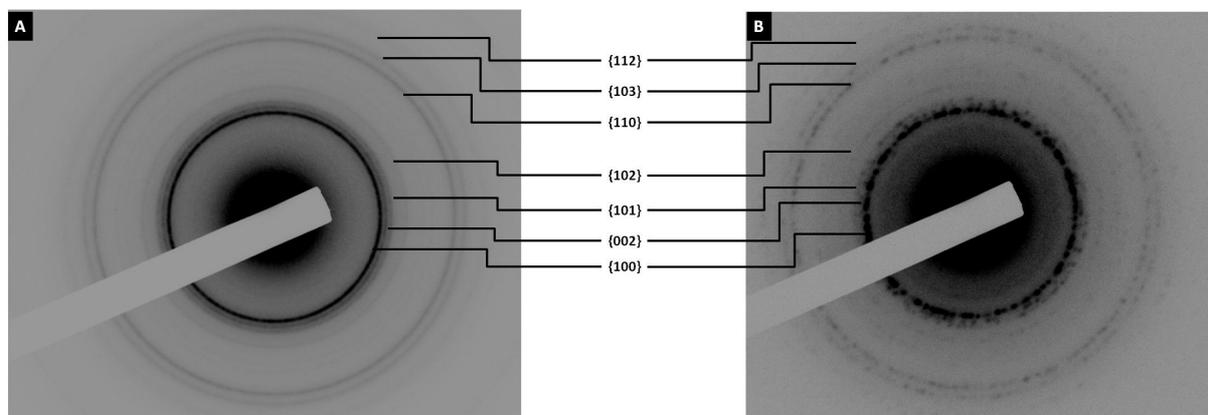


Figure 24 : Cliches de diffraction électronique des nanocristaux de cobalt de taille différente : A) 9 nm et B) 2,7 nm

Le Tableau 6 compare les distances inter-réticulaires calculées pour les différentes tailles de nanocristaux de cobalt synthétisés. Il n'y a pas de différence entre les distances entre les plans cristallins et les différentes tailles de nanocristaux.

Tableau 6. Comparaison des distances inter-réticulaires de nanocristaux de cobalt *hcp* à différente taille<sup>7</sup>.

Co- <i>hcp</i> théorique $d_{hkl}$ (Å)	<i>hkl</i>	Co- <i>hcp</i> 9 nm $d_{hkl}$ (Å)	Co- <i>cfc</i> 7 nm $d_{hkl}$ (Å)
2.13	{100}	2.06	2.07
2.02	{002}	1.97	1.96
1.89	{101}	1.87	1.86
1.46	{102}	1.66	1.66
1.25	{110}	1.20	1.20
1.14	{103}	1.14	1.15
1.05	{112}	1.04	1,05

### 3.3 Echange de ligands des nanocristaux de cobalt obtenus par voie organométallique

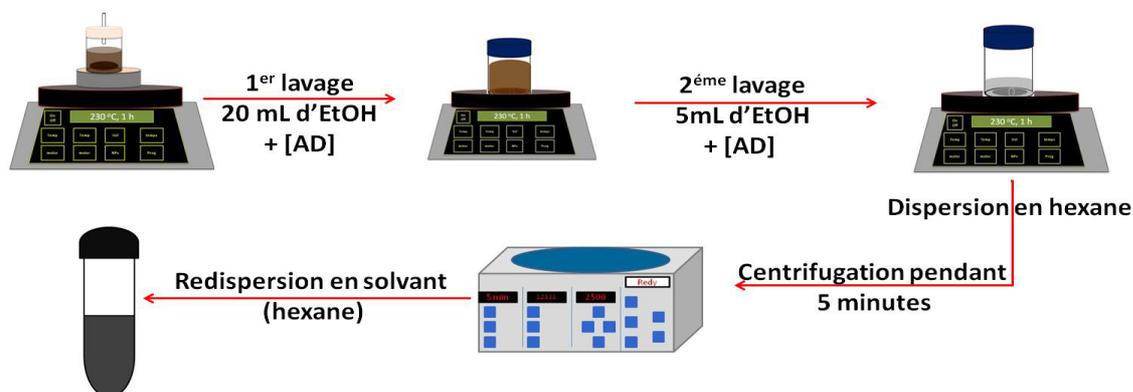
Comme nous l'avons vu précédemment, les nanocristaux de  $Co_{hcp}$  et de  $Co_{cfc}$  sont passivés par des molécules différentes, respectivement l'oleylamine et l'acide dodécanoïque. Celles-ci sont essentielles pour éviter l'oxydation et les phénomènes d'agglomération et de coalescence entre nanocristaux et donc pour permettre les auto-organisations des nanocristaux du fait de l'interdigitation des chaînes des agents passivants<sup>25</sup>. Dans ce travail, deux systèmes différents sont présentés en raison des deux méthodes décrites précédemment. D'une part, l'emploi de l'acide

dodécanoïque comme agent passivant, qui est considéré comme un ligand de type-X<sup>26</sup>, qui peut être lié à la surface d'un métal ou d'un non-métal, en raison des électrons libres des ions carboxylate<sup>27,28</sup>. Les travaux de Costanzo et al<sup>12</sup>, ont déterminé par spectroscopie Raman et infrarouge que la liaison entre l'acide dodécanoïque et les nanocristaux de cobalt *cfc* synthétisés par une approche micellaire, est covalente.

D'autre part, l'utilisation de l'oleylamine comme agent passivant des nanocristaux de cobalt synthétisés par voie organométallique, est considéré comme un ligand de type-L, qui peut avoir une coordination à la surface métallique des nano-objets, étant un donneur d'électrons (base Lewis), et donc a tendance à former des liaisons faibles. La littérature montre qu'en raison du point d'ébullition élevé de l'oleylamine (364 °C), elle peut avoir une coordination à la surface des nanocristaux à des températures élevées<sup>19,29</sup>. La littérature montre plusieurs analyses par spectroscopie IR, où l'oleylamine peut agir comme agent passivant dans les nanocristaux métalliques en formant une liaison de coordination à partir de ses électrons libres, maintenant le groupe amine intact<sup>30-34</sup>. Plusieurs recherches dans la synthèse de nanocristaux à partir d'un précurseur métal-phosphine avec l'oleylamine<sup>35,36</sup>, permettent la coordination des groupes amine et des groupes phosphine à la surface des nanocristaux. Nous pouvons donc suggérer que les nanocristaux de cobalt synthétisés à partir d'un précurseur [CoCl (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], sont passivés par l'oleylamine et la triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>).

Ce projet de recherche est centralisé dans l'étude comparative de la formation de supercristaux avec différentes nanocristallinités du cobalt (*cfc* et *hcp*). Comme mentionné ci-dessus, l'obtention de deux systèmes différents de liaisons métal-ligand rendant difficile les comparaisons pertinentes, il a donc été tenté d'effectuer un changement de ligand à partir des nanocristaux de cobalt passivé à l'oleylamine pour de l'acide dodécanoïque. Ainsi, profitant du fait que les liaisons métal-amines sont relativement faibles et que l'oleylamine, à température ambiante, est liquide et donc facile à laver<sup>19</sup>, une méthode de changement de ligand a été mise en place lors du lavage des nanocristaux après le refroidissement de la solution colloïdale (Figure 25). Une masse spécifique d'acide dodécanoïque a été solubilisée dans 25 ml d'éthanol. La première partie du changement de ligand, est l'ajout de 20 ml de la solution d'éthanol avec de l'acide dodécanoïque à la solution colloïdale de nanocristaux, en laissant en agitation 5 minutes, ce qui nous permettra d'éliminer l'oleylamine et la phosphine en excès, ainsi que le complexe [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Mais en même temps, il nous permet de changer l'agent passivant, avec le principe que des ligands de liaison plus forts (acide dodécanoïque) peuvent remplacer des ligands de liaison plus faibles (oleylamine)<sup>25</sup>. Après avoir éliminé le surnageant du premier lavage, nous ajoutons à nouveau 5 ml de la solution d'éthanol avec l'acide dodécanoïque

pour éliminer autant d'oleylamine que possible de la surface des nanocristaux de cobalt. Les nanocristaux de cobalt sont dispersés dans 5 ml d'un solvant non polaire (hexane), qui sont centrifugés pendant 5 minutes à 2500 tours par minute, afin d'éliminer toutes les impuretés et de garder la solution colloïdale de nanocristaux.



**Figure 25 : Schéma représentant la méthode de changement de ligand des nanocristaux de cobalt d'oleylamine à acide dodécanoïque**

Pour déterminer si un changement de ligand a été obtenu, un spectromètre infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR-IR) a été utilisé, ce qui nous permet de déterminer si les nanocristaux de cobalt sont passivés par l'acide dodécanoïque. Dans la Figure 26, nous pouvons observer la comparaison de plusieurs spectres infrarouges des surfactants qui nous intéressent (oleylamine et acide dodécanoïque) et le changement de ligand effectué à différentes concentrations en acide dodécanoïque.

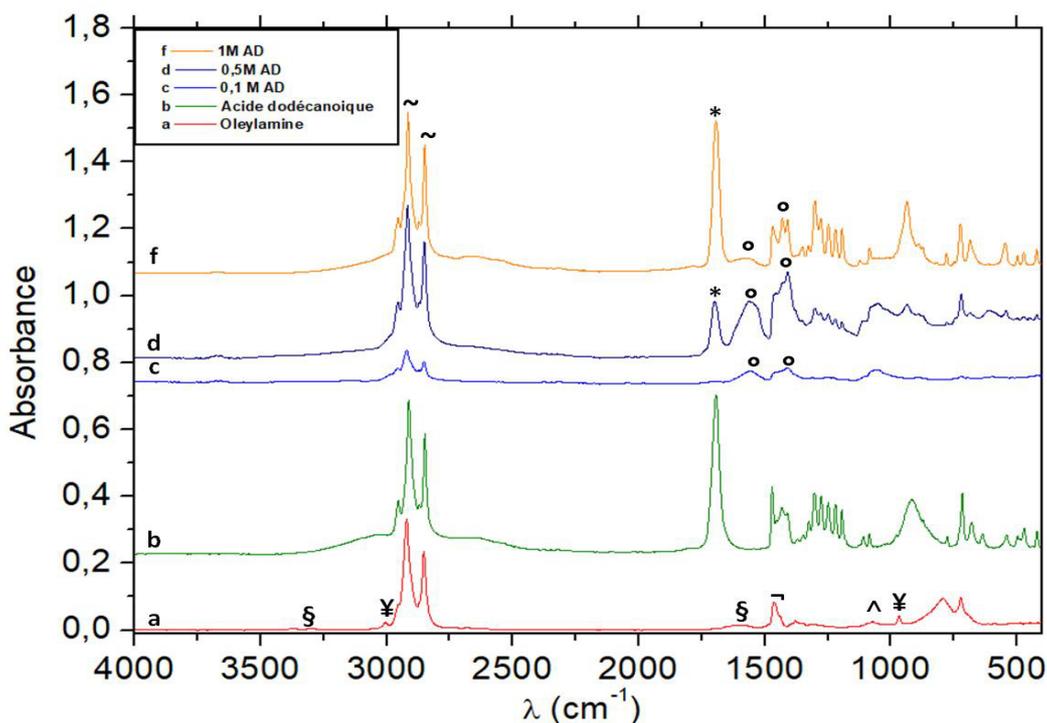


Figure 26 : Spectre infrarouge du changement de ligand à partir d'oleylamine à acide laurique : a) oleylamine pur sans nanocristaux, b) acide dodécanoïque pur sans nanocristaux, c) changement de ligand avec 0,1 M d'acide dodécanoïque, c) changement de ligand avec 0,5 M d'acide dodécanoïque, c) changement de ligand avec 1 M d'acide dodécanoïque.

Des spectres obtenus aux différentes concentrations d'acide dodécanoïque, on peut observer que dans aucun d'entre eux ne se trouvent des signes caractéristiques de la liaison amine (§), la présence de la double liaison carbone (¥) de la chaîne aliphatique de l'oleylamine ni la liaison C-N (^) sont attachées aux nanocristaux de cobalt<sup>19</sup>. Par contre, on observe qu'à une concentration de 0,1 M d'acide dodécanoïque utilisée pour le changement de ligand, nous n'observons pas une bande caractéristique à 1710  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à C=O (\*). Par contre, nous pouvons observer deux signaux caractéristiques importants des vibrations symétriques et asymétriques d'ions carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) (°) à 1561  $\text{cm}^{-1}$  et 1409  $\text{cm}^{-1}$ . Par conséquent, les nanocristaux sont passivés de manière covalente par l'acide dodécanoïque et non par l'oleylamine. Une autre indication du greffage de l'acide dodécanoïque sur les nanocristaux est le déplacement des bandes entre 1  $\text{cm}^{-1}$  à 4  $\text{cm}^{-1}$  des vibrations  $\text{CH}_2$  (~), par rapport aux mêmes bandes d'oleylamine. D'autre part, le spectre infrarouge ne montre pas de signes caractéristiques d'un complexe formé entre l'acide dodécanoïque et l'oleylamine, ce qui est possible d'après la littérature qui rapporte cette possibilité<sup>37</sup>. En augmentant la concentration d'acide dodécanoïque à 0,5 M (d) et 1 M (f), on peut observer une saturation de l'agent passivant à la surface des nanocristaux. Ceci se manifeste par l'augmentation du signal caractéristique du C=O (\*), à 1691  $\text{cm}^{-1}$ , probablement dû au fait que la couverture superficielle des nanocristaux est complète à des concentrations inférieures. En comparant les spectres de 1 M

d'acide dodécanoïque (f) et le spectre acide dodécanoïque (b), nous pouvons observer qu'ils sont pratiquement similaires, donc le changement de ligand à une concentration supérieure à 0,1 M génère une saturation autour des nanocristaux.

Les clichés du MET sont présentes dans la Figure 27. Des assemblages 2D entre les nanocristaux sont présents dans plusieurs endroits de la grille MET, la taille moyenne est de 7,9 nm et une dispersion en taille des nanocristaux de 7 % (Tableau 7).

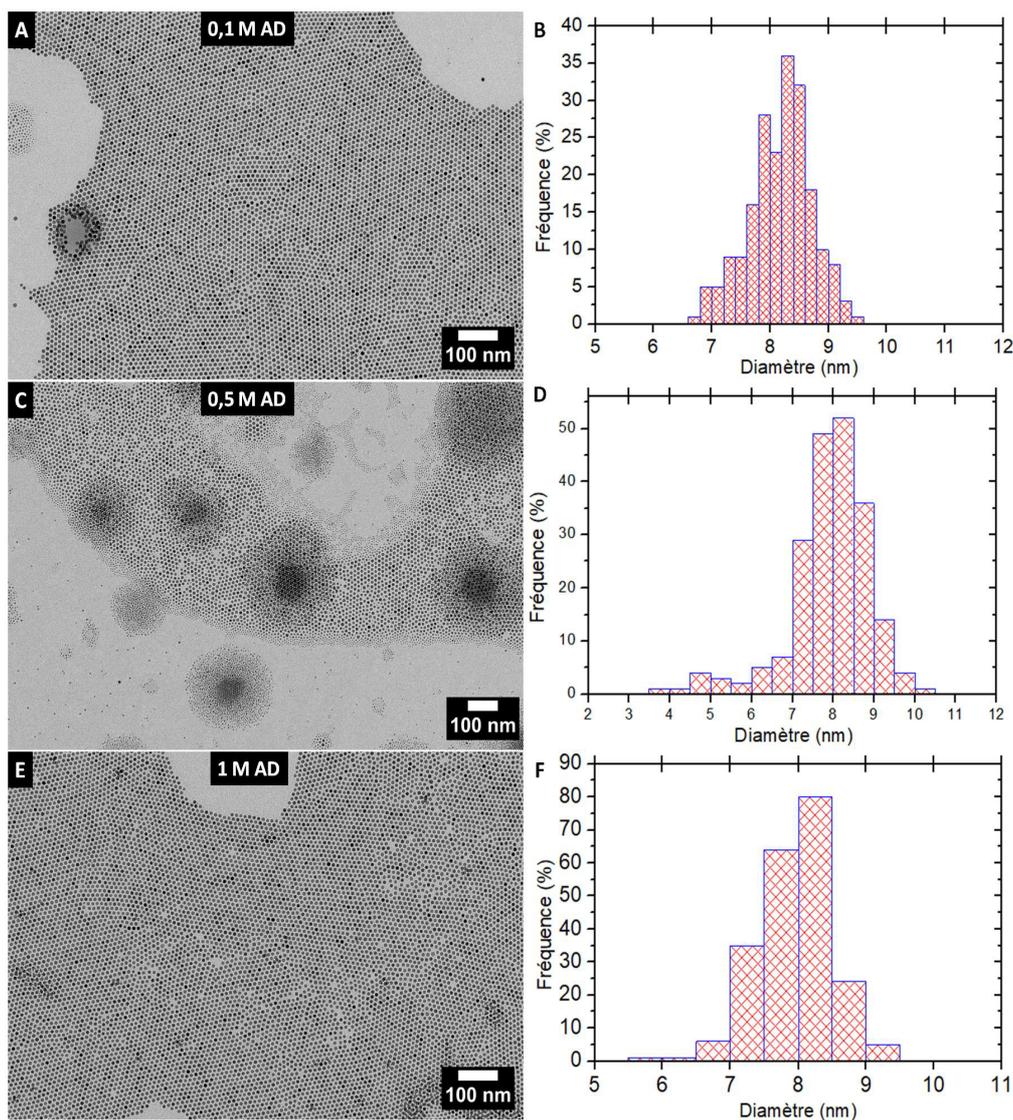


Figure 27 : Images MET des Nanocristaux cobalt après le changement de ligand : A, B) 0,1 M, C, D) 0,5 M et E, F) 1 M

Le changement de ligand favorise la diminution de la dispersion en taille des nanocristaux, ce qui peut être dû aux divers lavages lors de la modification que les nanocristaux ont été soumis, favorisant la séparation des petits nanocristaux des grands. La distance entre les nanocristaux (bord à bord) dans l'auto-assemblage est d'environ 3,5 nm (0,1 M), soit deux fois la longueur de l'acide

dodécanoïque. Cette distance est un peu supérieure à celle trouvée dans les organisations à 2D de nanocristaux de Co-cfc (3 nm). Cela s'explique une plus faible interdigitation des chaînes carboxyliques et/ou des répulsions entre nanocristaux métalliques plus importantes. La saturation plus importante en acide dodécanoïque autour des nanocristaux (0,5 M et 1 M) favorise une augmentation de la distance bord à bord entre les particules (~4,2 nm).

**Tableau 7 : Mesures des nanocristaux de cobalt, après changement de ligands**

Echantillon	Taille (nm)	s%	Di-p (nm)
NCx Co 0,1 M AD	8,1 ± 0,5	6 %	3,6
NCx Co 0,5 M AD	7,9 ± 1	12 %	4,1
NCx Co 1 M AD	7,9 ± 0,6	7 %	4,2

En conclusion, la nouvelle méthode proposée pour changer le ligand d'oleylamine par l'acide dodécanoïque sur les nanocristaux est réalisable à des concentrations que ne dépassent pas 0,1 M, afin de ne pas saturer la surface des nanocristaux. Ce changement de ligand non seulement n'affecte pas l'auto-assemblage 2D des nanocristaux mais augmente leur longueur de cohérence et nous permet de réduire la dispersion en taille des nanocristaux à 7%.

#### 4. Propriétés magnétiques des nanocristaux de cobalt isolé (sans interactions).

Le diamètre critique superparamagnétique d'un nanocristal (sphérique) peut être estimé par la relation<sup>38</sup> :

$$D_{cr}^{spm} = \left(\frac{6}{\pi} V_{cr}^{spm}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation 4}$$

Où

$$V_{cr}^{spm} = \left(25 \frac{k_b T}{K}\right) \quad \text{Équation 5}$$

en connaissant l'anisotropie magnétique du cobalt massif à différentes structures cristallines : cfc ( $2,7 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ )<sup>39</sup> et hc ( $4,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ )<sup>40</sup> à température ambiante. Le diamètre superparamagnétique critique calculé dans les nanocristaux de type cfc est d'environ 9 nm, alors que le calcul obtenu pour le cobalt hc est d'environ 8 nm. Par conséquent, les calculs tendent à montrer qu'un comportement ferromagnétique se produira si la taille des nanocristaux est supérieure aux valeurs calculées. Par conséquent, un comportement superparamagnétique est attendu dans les nanocristaux de cobalt cfc, car la taille est inférieure à celle calculée (~7,5 nm). En revanche, les nanocristaux de cobalt hc devraient être ferromagnétiques, puisque leur taille est de 9 nm.

Pour confirmer les résultats obtenus, des mesures magnétiques ont été effectuées sur les nanocristaux de cobalt hc et cfc en solution, c'est-à-dire sans interaction entre nanocristaux. Les études ont été réalisées avec un VSM (Vibrating Sample Magnetometer) et un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interface Device).

#### **4.1 Préparation des échantillons pour les mesures magnétiques**

##### **4.1.1 Nanocristaux cfc obtenus par micelles inverses**

Les mesures magnétiques sur les nanocristaux de cobalt synthétisés en micelles inverses, ont été effectuées avec un magnétomètre SQUID. 70  $\mu\text{L}$  d'une solution colloïdale ( $1 \times 10^{-2}$  M) a été transféré dans un petit pilulier en téflon et scellé pour éviter des pertes volumiques de la solution. La mesure Zero Field Cooled- Field Cooled (ZFC-FC) a été faite à 20 Oe.

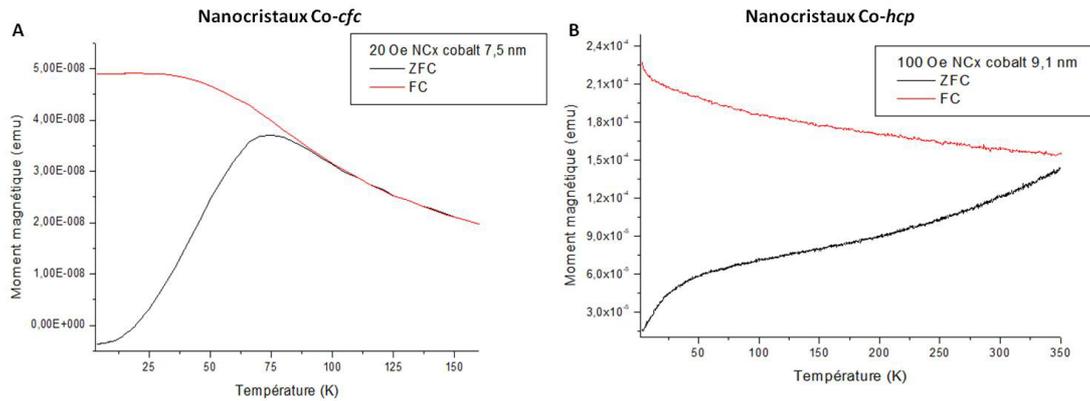
##### **4.1.2 Nanocristaux hcp obtenus par voie organométallique**

Première méthode : une solution colloïdale a été mélangée à un polymère type époxy puis, 150  $\mu\text{L}$  de ce mélange est transféré avant solidification, dans une capsule de gélatine. Le séchage est obtenu après 8h. Deuxième méthode : 2 ml d'une solution colloïdale a été évaporée sous flux constant d'azote jusqu'à avoir une pâte, dans laquelle est ajouté 1 ml d'oleylamine auparavant désoxygénée. 150  $\mu\text{L}$  de la nouvelle solution est transférée dans une capsule de gélatine. Les mesures ZFC-FC ont été effectuées à 100 Oe sur un magnétomètre VSM.

#### **4.2 Etude comparative du magnétisme des nanocristaux de cobalt**

##### **4.2.1 Aimantation des nanocristaux de cobalt cfc et hc (ZFC-FC)**

Les courbes ZFC-FC des nanocristaux de Co cfc et Co hc sont rapportées sur la Figure 28. Comme nous pouvons l'attendre, les nanocristaux de cobalt hc en solution ont une température de blocage supérieur à 350 K, donc un comportement ferromagnétique à la température ambiante, alors que les nanocristaux de cobalt cfc ont une température de blocage de 80 K, et donc un comportement superparamagnétique à la température ambiante. Ces observations sont cohérentes avec les calculs présentés auparavant. Par ailleurs, un léger épaulement vers 40 K est observé pour les nanocristaux de Co hc, qui peut être attribué à la présence d'une deuxième population de nanocristaux de plus petites tailles d'environ 3 nm. Aucune oxydation des nanocristaux n'est détectée dans aucun des cas, car du fait de l'absence d'épaulement caractéristique à 8 K dans la courbe ZFC.



**Figure 28 : Etude comparative des propriétés magnétiques de nanocristaux de cobalt selon la structure cristalline : A) *cfc*, B) *hc*.**

Ces mesures faites en solution ou en résine époxy, c'est-à-dire sur des nanocristaux isolées, permettent d'estimer l'anisotropie magnétocristalline effective ( $K_{eff}$ ), des nanocristaux par la relation  $T_B = K_{eff}V/25k_b$ <sup>38,41</sup>. Les valeurs obtenues sont présentées au Tableau 8, et comparées avec celles du cobalt massif de structure *cfc* et *hc*.

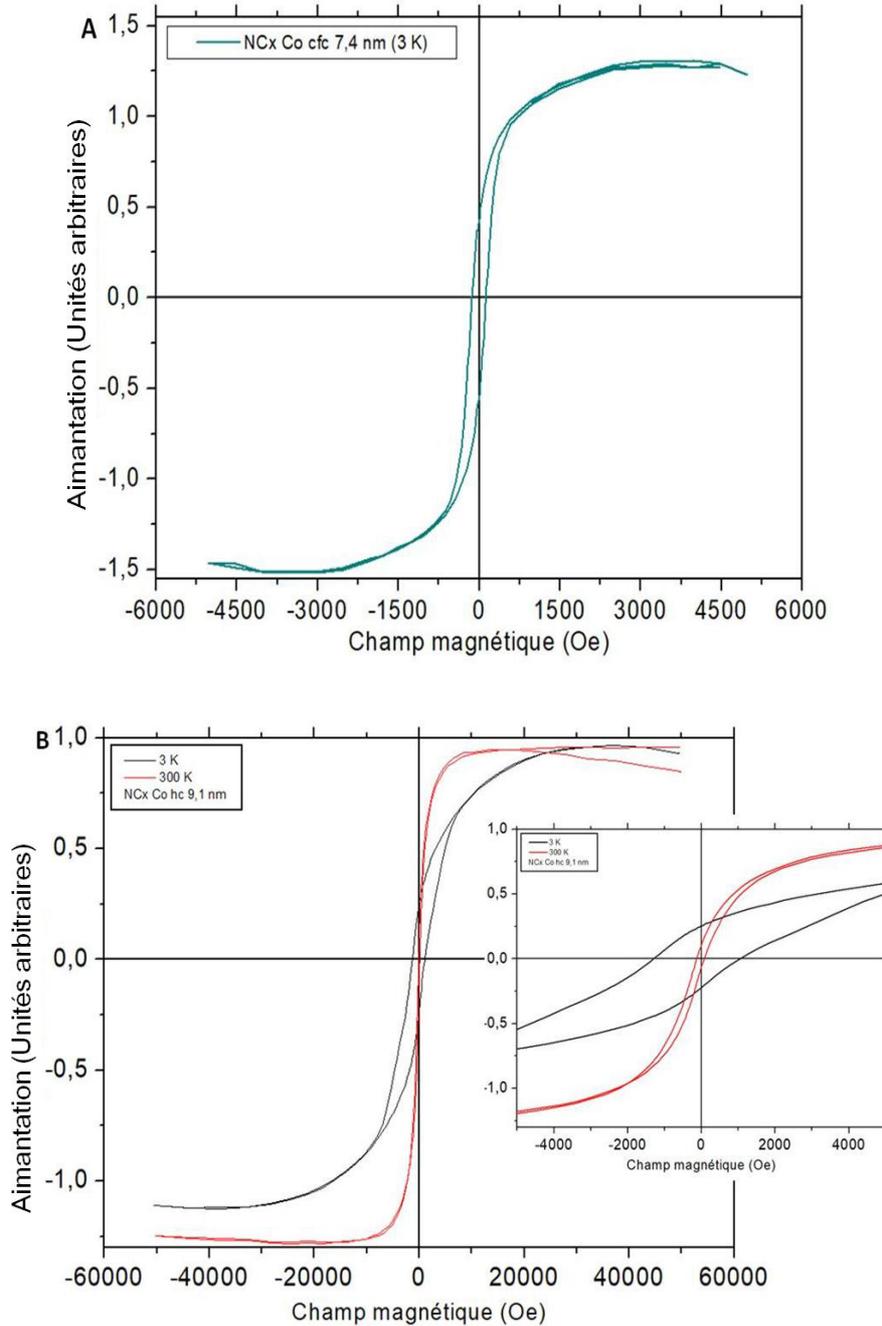
**Tableau 8 : comparaisons de température de blocage et de l'anisotropie magnétocristalline effective**<sup>42,43</sup>

Echantillon	$T_B$	$K_{eff}$	$K_{eff}$ Cobalt massif
7,4 nm	80 K	$1,2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$	$2,7 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ Co- <i>cfc</i>
9,1 nm	350 K	$3,0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$	$4,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ Co- <i>hc</i>

Les valeurs trouvées des anisotropies magnétocristallines des nanocristaux de Co *cfc* et de Co *hc* sont en bon accord avec celles des matériaux à l'état massif.

#### 4.2.2 Mesures magnétiques en fonction du champ magnétique-cycle d'hystérésis

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique des nanocristaux de cobalt *cfc* et *hc* à 3 K et/ou 300 K sont rapportées sur la Figure 29. Les nanocristaux de 7,4 nm présentent un champ coercitif ( $H_c$ ) de 1088 Oe à 3 K, donc à basse températures les nanocristaux de cobalt *cfc* ont un comportement ferromagnétique, par contre les mesures à 300 K n'ont pas été effectuées. Les nanocristaux de 9 nm présentent un  $H_c$  de 1166,5 Oe à 3 K et 122 Oe à 300 K. Ce résultat indique que les nanocristaux de Co *hc* ont un comportement ferromagnétique à 3K ainsi qu'à l'ambiante. La diminution du champ coercitif à 300 K par comparaison avec celui obtenu à 3 K, est en bon accord avec ce qui est attendu<sup>38</sup>.



**Figure 29 : Courbes d'aimantation à 3 K et 300 K des nanocristaux de cobalt : A) nanocristaux cfc à 7,4 nm et B) nanocristaux hc à 9,1 nm.**

En conclusion, les résultats obtenus (calculs et mesures magnétiques) montrent que les nanocristaux de Co cfc ont un comportement superparamagnétique alors que le cobalt hc présente des propriétés ferromagnétiques à température ambiante. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats publiés précédemment<sup>18,44,45</sup>.

## Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté et utilisé deux protocoles de synthèse pour obtenir des nanoparticules de Co de nanocristallinité différente. En bon accord avec les résultats obtenus précédemment au laboratoire MONARIS, l'étude structurale montre que l'approche micellaire favorise des nanocristaux de Co-cfc passivés d'acide dodécanoïque de taille, et de polydispersité égales à respectivement 7,5 nm et 11%. Dans le but de mener l'étude comparative des organisations à 3D de nanocristaux de différentes nanocristallinités (voir chapitre 3), nous avons adapté et optimisé la synthèse utilisant l'approche organométallique. Cette approche favorise des nanocristaux de Co hc passivés d'oleylamine, caractérisés par une plus forte anisotropie magnétocristalline que les nanocristaux de Co-cfc. En contrôlant la concentration en précurseurs, leur taille varie de 9,1 nm à 7,6 nm et leur polydispersité est de l'ordre de 11 %. En augmentant le temps de vieillissement, c'est-à-dire en favorisant le mûrissement d'Oswald, nous avons diminué la polydispersité tout en gardant une taille moyenne de 8 nm. Nous avons utilisé deux stratégies, visant à diminuer la teneur en oleylamine des solutions colloïdales. L'une consiste à diminuer la quantité d'oleylamine (utilisée comme solvant) lors de la synthèse. L'autre stratégie que nous avons établie dans cette thèse, consiste à ajouter une étape supplémentaire de lavage. Afin d'effectuer la comparaison des organisations de nanocristaux de cobalt hc et cfc dans le même système solvant-ligand, nous avons aussi établi une stratégie pour changer la nature du ligand, de l'oleylamine à l'acide dodécanoïque. La caractérisation infrarouge que nous avons menée met en évidence ce changement de ligand. Enfin, les propriétés magnétiques des différents nanocristaux de cobalt cfc (7,4 nm) et hc (9,1 nm) montrent qu'ils ont un comportement superparamagnétique et ferromagnétique à température ambiante respectivement.

## Bibliographies

- (1) Goubet, N.; Portalès, H.; Yan, C.; Arfaoui, I.; Albouy, P. A.; Mermet, A.; Pileni, M. P. Simultaneous Growths of Gold Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3714–3719.
- (2) Courty, A.; Mermet, A.; Albouy, P. A.; Duval, E.; Pileni, M. P. Vibrational Coherence of Self-Organized Silver Nanocrystals in f.c.c. Supra-Crystals. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (5), 395–398.
- (3) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Microreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 3887–3896.
- (4) Vivien, A.; Guillaumont, M.; Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Halbert, S.; Gérard, H.; Petit, M.; Petit, C. The Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2019**, acs.chemmater.8b04435.
- (5) Salzemann, C.; Kameche, F.; Ngo, A. T.; Andrezza, P.; Calatayud, M.; Petit, C. Platinum and Platinum Based Nanoalloys Synthesized by Wet Chemistry. *Faraday Discuss.* **2015**, *181*, 19–36.
- (6) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles. *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9486–9489.
- (7) Petit, C.; Wang, Z. L.; Pileni, M. P.; Marie, P. Seven-Nanometer Hexagonal Close Packed Cobalt Nanocrystals for High-Temperature Magnetic Applications through a Novel Annealing Process. **2005**, 15309–15316.
- (8) Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Gérard, H.; Petit, C.; Petit, M. Hcp Cobalt Nanocrystals with High Magnetic Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis. *Nanoscale* **2016**, *8* (44), 18640–18645.
- (9) Pileni, M. P. Reverse Micelles as Microreactors. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (27), 6961–6973.
- (10) Pileni, M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir* **2002**, *13* (13), 3266–3276.
- (11) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles. *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9486–9489.
- (12) Costanzo, S. Synthèse, Caractérisation et Spectroscopie de Nanoparticules de Co et (Coeur) Co/(Coquille) CoO Auto-Organisées, Université Pierre et Marie Curie, 2017 (Thèse).
- (13) Petit, C.; Pileni, M. P. Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (11), 1805–1810.
- (14) M. Lahmani, C. Bréchnac, P. H. *Les Nanosciences . Nanomatériaux et Nanochimie*, Belin.; 2006.
- (15) Cavalier, M.; Walls, M.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. How Can the Nanocrystallinity of 7 Nm Spherical Co Nanoparticles Dispersed in Solution Be Improved? *Langmuir* **2011**, *27* (8), 5014–5020.
- (16) Yang, Z.; Cavalier, M.; Walls, M.; Bonville, P.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. A Phase-Solution Annealing Strategy to Control the Cobalt Nanocrystal Anisotropy: Structural and Magnetic Investigations. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (29), 15723–15730.

- (17) Aresta, M.; Rossi, M.; Sacco, A. Tetrahedral Complexes of Cobalt (I). *Inorganica Chim. Acta* **1969**, *3* (1), 227–231.
- (18) Vivien, A. Complexes de Cobalt(I) : Synthèse Raisonnée de Nanocristaux Mono- Ou Bimétalliques et Applications Catalytiques, Sorbonne Université, 2018 (Thèse).
- (19) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476.
- (20) Meziane, L. Nanomatériaux Mono et Bimétalliques à Forte Anisotropie Magnétique, Sorbonne Université, 2016 (Thèse).
- (21) Petit, C.; Wang, Z. L.; Pileni, M. P. Seven-Nanometer Hexagonal Close Packed Cobalt Nanocrystals for High-Temperature Magnetic Applications through a Novel Annealing Process. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15309–15316.
- (22) Petit, C.; Wang, Z. L.; Pileni, M. P. Ferromagnetic Cobalt Nanocrystals Achieved by Soft Annealing Approach-From Individual Behavior to Mesoscopic Organized Properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *312* (2), 390–399.
- (23) Cusinato, L.; Del Rosal, I.; Poteau, R. Shape, Electronic Structure and Steric Effects of Organometallic Nanocatalysts: Relevant Tools to Improve the Synergy between Theory and Experiment. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (2), 378–395.
- (24) De La Peña O’Shea, V. A.; De la Piscina, P. R.; Homs, N.; Aromí, G.; Fierro, J. L. G. Development of Hexagonal Closed-Packed Cobalt Nanoparticles Stable at High Temperature. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (23), 5637–5643.
- (25) Si, K. J.; Chen, Y.; Shi, Q.; Cheng, W. Nanoparticle Superlattices: The Roles of Soft Ligands. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (1).
- (26) Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S. Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (49), 18536–18548.
- (27) Bu, W.; Chen, Z.; Chen, F.; Shi, J. Oleic Acid/Oleylamine Cooperative-Controlled Crystallization Mechanism for Monodisperse Tetragonal Bipyramid Ni<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (28), 12176–12185.
- (28) De Roo, J.; De Keukeleere, K.; Hens, Z.; Van Driessche, I. From Ligands to Binding Motifs and beyond; The Enhanced Versatility of Nanocrystal Surfaces. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (34), 13277–13283.
- (29) Pradhan, N.; Reifsnnyder, D. Surface Ligand Dynamics in Growth of Nanocrystals (Supporting Information). *J. ...* **2007**, *43* (10), 9500–9509.
- (30) Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D. FTIR Study of Surfactant Bonding to FePt Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *266* (1–2), 178–184.
- (31) De Roo, J.; Justo, Y.; De Keukeleere, K.; Van Den Broeck, F.; Martins, J. C.; Van Driessche, I.; Hens, Z. Carboxylic-Acid-Passivated Metal Oxide Nanocrystals: Ligand Exchange Characteristics of a New Binding Motif. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (22), 6488–6491.

- (32) Chen, M.; Feng, Y. G.; Wang, X.; Li, T. C.; Zhang, J. Y.; Qian, D. J. Silver Nanoparticles Capped by Oleylamine: Formation, Growth, and Self-Organization. *Langmuir* **2007**, *23* (10), 5296–5304.
- (33) Bernard, A.; Zhang, K.; Larson, D.; Tabatabaei, K.; Kauzlarich, S. M. Solvent Effects on Growth, Crystallinity, and Surface Bonding of Ge Nanoparticles. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (9), 5299–5306.
- (34) Klokkenburg, M.; Hilhorst, J.; Ern , B. H. Surface Analysis of Magnetite Nanoparticles in Cyclohexane Solutions of Oleic Acid and Oleylamine. *Vib. Spectrosc.* **2007**, *43* (1), 243–248.
- (35) Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (28), 14850–14857.
- (36) Ben Aissa, M. A.; Tremblay, B.; Andrieux-Ledier, A.; Maisonhaute, E.; Raouafi, N.; Courty, A. Copper Nanoparticles of Well-Controlled Size and Shape: A New Advance in Synthesis and Self-Organization. *Nanoscale* **2015**, *7* (7), 3189–3195.
- (37) Uznanski, P.; Zakrzewska, J.; Favier, F.; Kazmierski, S.; Bryszewska, E. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles from (Bis)Alkylamine Silver Carboxylate Precursors. *J. Nanoparticle Res.* **2017**, *19* (3).
- (38) Guimarães, A. P. *Principles of Nanomagnetism*, Second Edi.; Springer, 2009.
- (39) Hillenkamp, M.; Oyarz n, S.; Troc, N.; Ramade, J.; Tamion, A.; Tournus, F.; Dupuis, V.; Rodrigues, V. Size Effects of the Magnetic Anisotropy of Fcc Cobalt Nanoparticles Embedded in Copper. *Eur. Phys. J. D* **2017**, *71* (12), 1–5.
- (40) Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Gérard, H.; Petit, C.; Petit, M. Nanoscale Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis †. **2016**, 18640–18645.
- (41) Lin, X. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. Temperature Dependence of Morphology and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles Prepared by an Inverse Micelle Technique. *Langmuir* **1998**, *14* (17), 7140–7146.
- (42) Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M. P. Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice : Synthesis , Characterization , and Magnetic Properties. **1999**, 1805–1810.
- (43) de la Peña O’Shea, V. A.; de P. R. Moreira, I.; Roldán, A.; Illas, F. Electronic and Magnetic Structure of Bulk Cobalt: The  $\alpha$ , B, and  $\epsilon$  -Phases from Density Functional Theory Calculations. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* (2).
- (44) Lisiecki, I. From the Co Nanocrystals to Their Self-Organizations: Towards Ferromagnetism at Room Temperature. *Acta Phys. Pol. A* **2012**, *121* (2), 426–433.
- (45) Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Gérard, H.; Petit, C.; Petit, M. Hcp Cobalt Nanocrystals with High Magnetic Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis. *Nanoscale* **2016**, *8* (44), 18640–18645.

## **Chapitre 3 : Effet de la nanocristallinité du cobalt et de la combinaison solvant/ligand sur la formation des supercristaux de nanocristaux de cobalt**

## Introduction

Les auto-organisations à 3D de nanoparticules que l'on appelle aussi des supercristaux constituent une nouvelle génération de matériaux avancés. Dans ces systèmes, les nanoparticules jouent le rôle d'« atomes artificiels » et occupent les sites du réseau pour former de façon périodique, des plans artificiels. Leurs propriétés sont déterminées à la fois par les nanoparticules individuelles et les interactions collectives. Résultant des interactions collectives entre nanoparticules voisines, de nouvelles propriétés (magnétiques, mécaniques, optiques etc.) sont mises en évidence. D'un point de vue fondamental, ils constituent de bons modèles pour étudier les croissances cristallines. Dépendant de la stratégie de dépôt utilisée, différents types d'assemblages peuvent être obtenus. En absence de forces extérieures, des supercristaux organisés sur longue distance peuvent être obtenus. Dépendant des interactions entre nanoparticules et solvant, la croissance est soit hétérogène soit homogène. Dans le premier cas, la croissance se fait couche par couche et induit la formation de films supercristallins. Dans le second cas, la nucléation et la croissance ont lieu en solution et favorise des supercristaux isolés aussi appelés cristaux colloïdaux de formes régulières (triangles, hexagone etc.). Des mésostructures en forme de colonnes peuvent résulter d'un auto-assemblage dirigé, par l'application d'un champ magnétique pendant le dépôt.

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier la croissance des différents types de supercristaux (films, cristaux colloïdaux et colonnes) en utilisant comme brique élémentaire les NPs de Co-hcp (synthétisées par la voie organométallique). Une étude comparative entre ces supercristaux et ceux obtenus avec les NPs de Co-cfc (synthétisées par voie micellaire) est réalisée. Les résultats obtenus sont interprétés en tenant compte de la diversité des systèmes en termes de solvant, d'agent de passivation et de nanocristallinité du cobalt. En bénéficiant de l'étude menée sur le changement de ligand des nanoparticules de Co-hcp, présentée au chapitre II, nous étudions la croissance des cristaux colloïdaux de nanoparticules de Co-hcp passivées d'acide dodécanoïque. Ce résultat permettra, par la suite, d'identifier l'effet propre de la nanocristallinité des nanoparticules de cobalt sur la croissance des supercristaux.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux paramètres clés qui gouvernent les mécanismes de croissance des supercristaux. Dans la seconde partie, nous présentons quelques études visant à améliorer la qualité des supercristaux de nanoparticules de Co-cfc. Les troisième, quatrième et cinquième parties sont dédiées aux études comparatives des croissances des films supercristallins, des cristaux colloïdaux et des mésostructures en colonnes composés soit de nanoparticules de Co-cfc soit de nanoparticules de Co-hc.

## 1. Les organisations spontanées de nanocristaux magnétiques.

On peut ici considérer les nanoparticules passivées par les chaînes d'oleylamine ou d'acide dodécanoïque, comme des briques élémentaires permettant d'élaborer des supercristaux à 2D mais aussi à 3D. Le point clé de ce processus d'auto-assemblage est évidemment la très faible polydispersité des nanoparticules ce que les modes de synthèses présentés au chapitre II permettent d'atteindre.

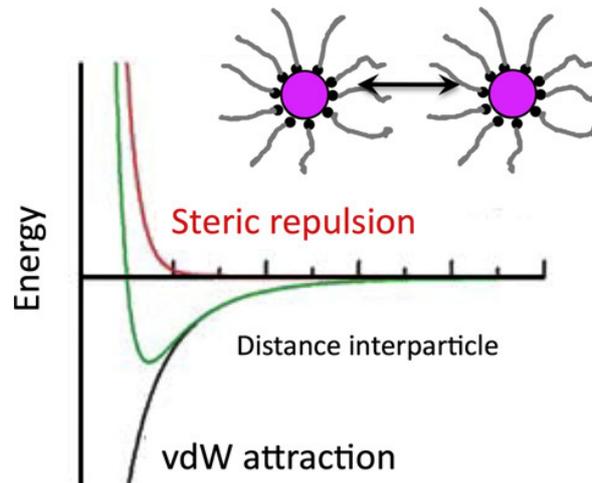


Figure 30 : Courbes d'énergie décrivant les interactions entre nanoparticules passivées dans un solvant apolaire.

L'assemblage en lui-même résulte des interactions entre nano-objets, interactions attractives de type Van der Waals entre les cœurs métalliques et interaction stérique répulsive entre les couches d'agents passivants (Figure 30). Ces interactions augmentant avec la taille des nanoparticules, l'interdigitation plus ou moins grande entre les chaînes des agents passivants, assure la cohésion d'ensemble de la structure via des liaisons faibles non covalentes<sup>1,2</sup>. Du fait de la forme quasi sphérique des objets, on obtient alors une organisation 2D de symétrie hexagonale.

Mais dans le cas des nanocristaux magnétiques il faut prendre en compte les interactions dipolaires magnétiques et l'organisation spontanée résulte donc de la balance entre :

1. les forces attractives de van der Waals entre cœurs métalliques,
2. les interactions stériques répulsives liées aux chaînes de l'agent passivant
3. les interactions magnétiques dipolaires entre les nanoparticules ferromagnétiques et/ou superparamagnétiques à température ambiante.

Il a été montré au laboratoire qu'un autre paramètre clé est :

L'interaction ligand/solvant, autrement dit, le choix de la combinaison ligand/solvant qui détermine la solvatation des chaînes de l'agent passivant (ligand) et par conséquent la solubilisation des nanocristaux. Pour une taille donnée et un matériau donné, lorsque cette interaction est

relativement importante, les nanocristaux sont bien solubilisés (on parle de bon solvant), de fait, les interactions ligand/ligand (qui assure la cohésion du supercristal) et donc particule/particule sont relativement faibles. Dans ce cas, lors de l'évaporation du solvant, la croissance des supercristaux se fait de façon hétérogène, monocouche par monocouche sur le substrat. Lorsque les interactions ligand/solvant sont moins importantes (on parle de mauvais solvant), les ligands ont tendance à interagir entre eux, favorisant l'interaction entre particules. Dans ce cas, la croissance des supercristaux se fait de façon homogène. Typiquement, ce type de croissance est obtenue en déstabilisant lentement la solution colloïdale soit par la technique de diffusion d'alcool (mauvais solvant) dans la solution colloïdale soit en ajoutant un excès de chaînes alkyles. Elle a lieu en solution et, une fois la taille critique atteinte, les supercristaux isolés (cristaux colloïdaux) formés précipitent sur le substrat. Par ailleurs, l'ordre à longue distance est favorisé par :

- (i) une évaporation lente du solvant
- (ii) l'utilisation d'un substrat (ou environnement) favorisant la diffusion des nanocristaux.

## 1.1 Etude comparative de la formation des films supercristallins de nanocristaux de cobalt cfc et hc par croissance hétérogène

### 1.1.2 Méthode de dépôt

Les films supercristallins de nanocristaux de Co sont obtenus en immergeant horizontalement un substrat de graphite (HOPG (10 x 5 mm)) dans 200  $\mu$ l d'une solution colloïdale concentrée ( $1 \times 10^{-2}$  M). La Figure 31 montre le schéma du système d'évaporation utilisé pour la formation des films cristallins<sup>3</sup>. L'évaporation se fait sous flux d'azote pour éviter l'oxydation du métal. La température est contrôlée par un bain thermostaté. Dans ces conditions et pour assurer un ordre à longue distance l'évaporation peut prendre plusieurs heures.

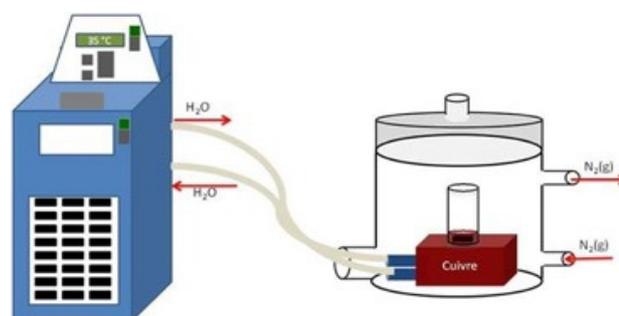


Figure 31 : Schéma du dispositif utilisé pour la formation des films supercristallins<sup>3</sup>

### 1.1.3 Films supercristallins de nanocristaux de Co-cfc, échantillons de référence

Dans un premier temps nous avons reproduit des films de supracristaux à partir des nanoparticules de Co cfc synthétisées par la voie micellaire, afin de calibrer la méthode et pour permettre l'étude comparative. Les nanocristaux de Co-cfc utilisées pour ce dépôt sont caractérisés par un diamètre moyen et une polydispersité respectivement égaux à 6,8 nm et 12% (Figure 32 A et B). Le solvant utilisé est l'hexane, qui est un « bon solvant » pour les chaînes d'acide dodécanoïque. Après totale évaporation du solvant menée à 35 °C, l'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que l'on obtient un film inhomogène présentant les domaines les plus épais en périphérie. L'image MEB (Figure 32 C), présente l'un de ces dépôts dont l'épaisseur est de quelques micromètres. Il se présente sous la forme d'un film craquelé, conséquence des contraintes mécaniques se produisant lors de l'étape de séchage. Les domaines résultants sont caractérisés par une surface pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres carrés.

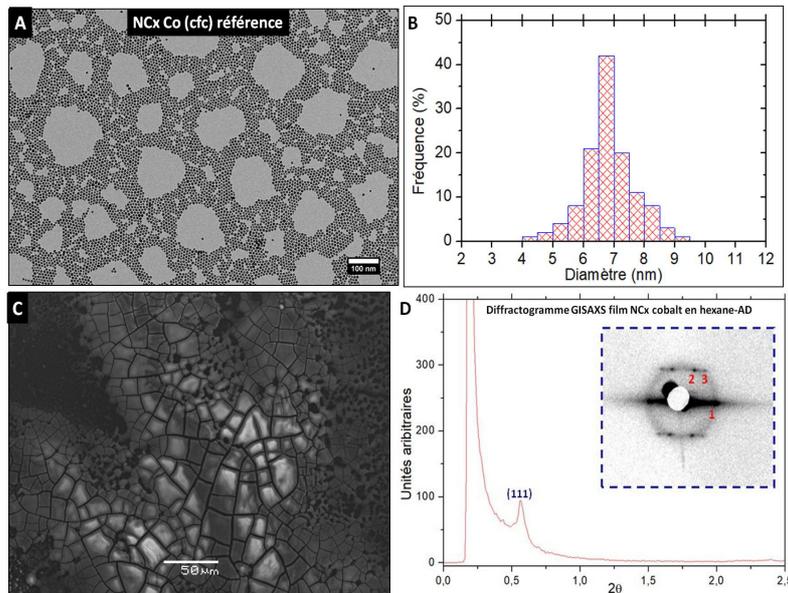


Figure 32 : Caractérisation structurale de nanocristaux de Co-cfc, échantillon de référence : A) cliché MET, B) distribution associée au nanocristaux, C) cliché MEB du film supercristallin, D) diffractogramme GISAXS, insert : cliché de la diffraction.

Des études réalisées au laboratoire de Physique des Solides (LPS à Paris-sud, P.A. Albouy), ont permis la caractérisation structurale par diffraction des rayons-X aux petits angles à incidence rasante (GISAXS) des films supercristallins (Voir annexe).

Le spectre de diffraction (Figure 32 D) montre le 1er ordre d'un pic de Bragg (111) qui indique un ordre hors-plan sur longue distance. L'image de diffraction (insert Figure 32 D) montre 2 réflexions supplémentaires de Bragg (11-1) et (200) permettant d'identifier la structure cfc<sup>3</sup>. La présence de ces réflexions signifie que nous avons un désordre dans le plan s'apparentant aux diverses orientations

des supercristaux sur le substrat. La réflexion (111) donne une période d'empilement des plans (111) de 7,8 nm. En considérant une superstructure cfc, la distance centre à centre ( $D_{c-c}$ ) entre nanocristaux est donc égale à 9,6 nm. Le diamètre moyen des nanocristaux étant de 6,8 nm, la distance bord à bord entre nanocristaux est égale à 2,8 nm (Tableau 9). Cette étude structurale montre la formation de films supercristallins cfc constitués de plusieurs centaines de couches de nanoparticules de Co-cfc. La distance  $D_{i-p}$ , rend compte de l'interdigitation des chaînes d'acide dodécanoïque passivant les particules.

En tenant compte de la différence de diamètre moyen des nanocristaux, ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Lisiecki et al<sup>3</sup> pour lesquels la taille des nanocristaux est de 7,5 nm (Tableau 9). Ils seront utilisés comme référence pour les études comparatives ci-après de la formation des divers films supercristallins avec les nanocristaux de Co-cfc et Co-hc.

Echantillon	Expérimentale	Référence <sup>4</sup>
$d_{111}$	7,8 ± 0,1 nm	8,6 ± 0,1 nm
$D_{c-c}$	9,6 ± 0,1 nm	10,5 ± 0,1 nm
$D_{i-p}$	2,8 ± 0,1 nm	3,0 ± 0,1 nm
$D_{i-p}$ (TEM)	2,9 ± 0,1 nm	3,0 ± 0,1 nm

Tableau 9 : Comparaison des caractéristiques structurales extraites de l'étude GISAXS et TEM des films supercristallins de NCx de Co-cfc obtenus dans cette thèse et par, Lisiecki et al<sup>4</sup>.

#### 1.1.4 Optimisation des films supercristallins de Co-cfc

##### 1.1.4.1 Diminution de la distribution en taille des nanocristaux de Co-cfc

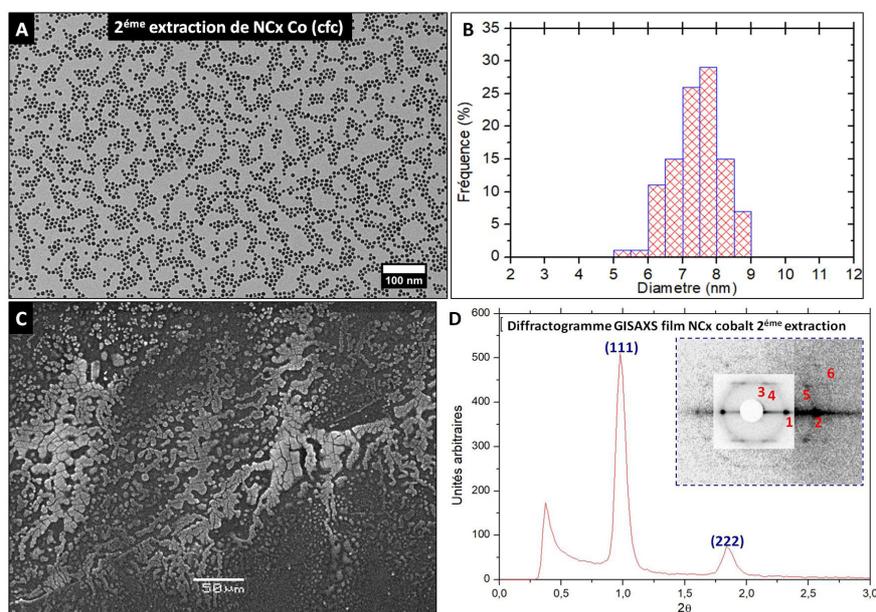
La distribution en taille est le critère principal permettant l'obtention d'un film supracristallin.<sup>5</sup> Comme indiqué au chapitre 2 la synthèse des nanocristaux de cobalt réalisés par voie micellaire permet d'obtenir une dispersion en taille proche de 12 %<sup>6</sup>. Bien que suffisant pour obtenir une organisation spontanée, nous avons cherché à encore diminuer leur dispersion en taille, pour favoriser un ordre sur plus longue distance des films supercristallin. Pour cela nous avons utilisé trois stratégies basées sur la sélection en tailles des nanocristaux après leur synthèse.

Comme présenté au chapitre 2, en fin de synthèse micellaire, l'ajout de l'hexane suivi d'une étape de centrifugation favorise la solubilisation des plus petits nanocristaux de cobalt. Cette population, présente dans le surnageant, coexiste avec le précipité. (Première extraction) Ce précipité contient d'autres populations de nanocristaux de tailles un peu plus grandes, plus ou moins « piégés » dans le précipité. Les trois stratégies proposées dans cette thèse consistent à éliminer le « premier surnageant » autrement dit la « première solution colloïdale » dont le solvant de dispersion est soit

l'hexane soit le cyclohexane puis à ajouter 1 ml de solvant (soit l'hexane soit le cyclohexane) afin de disperser une nouvelle population de nanocristaux, dont la dispersion en taille devrait être plus petite et le diamètre moyen plus grand (deuxième extraction).

**1<sup>ère</sup> stratégie: le solvant utilisé lors de la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> extraction est l'hexane**

Les résultats obtenus lorsque le solvant utilisé lors de la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> extraction est l'hexane sont présentés sur la Figure 33. L'image MET (Figure 33 A) montre une population de nanocristaux homogènes en taille et stables sous le faisceau électronique, qui commencent à s'organiser à 2D. Le diamètre moyen de cette population comme attendu est légèrement supérieur à celui obtenu lors de la synthèse référence (7,4 nm contre 6,8 nm) et la dispersion de taille inférieure (9 % contre 12 %) (Figure 33 B). Le dépôt mené dans les mêmes conditions que précédemment (voir §1.1.2) favorise les mêmes morphologies de films (Figure 33 C). Comparativement au dépôt référence, le diffractogramme montre, en plus de la réflexion (111), le second ordre (222). L'image de diffraction, montre cette fois plusieurs réflexions caractéristiques d'une organisation cfc. Ces réflexions numérotées 1, 2, 3, 4, 5 et 6 correspondent respectivement aux plans (111), (222), (11-1), (200), (113) et (11-3). La Figure 33 D présente les caractéristiques structurales (1) des films de référence précédemment publiés, (2) des films obtenus dans cette thèse avec une seule extraction et (3) des films obtenus avec une deuxième extraction dans l'hexane.



**Figure 33 : Caractérisation structurale de l'optimisation des films supercrystallins par l'emploi d'une deuxième extraction des nanocristaux : A) cliché MET des nanocristaux Co-cfc, B) distribution associée au nanocristaux, C) cliché MEB du film supercrystallin et D) diffractogramme du film supercrystallin, insert : cliché de la diffraction.**

Echantillon	Première extraction	Deuxième extraction	Référence <sup>4</sup>
$d_{111}$	$7,8 \pm 0,1$ nm	$9,1 \pm 0,1$ nm	$8,6 \pm 0,1$ nm
$D_{c-c}$	$9,6 \pm 0,1$ nm	$11,1 \pm 0,1$ nm	$10,5 \pm 0,1$ nm
$D_{i-p}$	$2,8 \pm 0,1$ nm	$3,7 \pm 0,1$ nm	$3,0 \pm 0,1$ nm
$D_{i-p}$ (TEM)	$2,9 \pm 0,1$ nm	$3,4 \pm 0,1$ nm	$3,0 \pm 0,1$ nm

**Tableau 10 : Comparaison des résultats, entre les films supercristallins obtenus pour une première et deuxième extraction dans l'hexane avec le film de référence.**

Cette étude comparative montre que la stratégie de la deuxième extraction avec l'hexane permet de diminuer la polydispersité de taille et d'augmenter le diamètre moyen des nanocristaux de Co. Cette nouvelle population permet la formation de films supercristallins, présentant un ordre sur plus longue distance comparativement au film référence, comme le montre la présence d'un second ordre sur le diffractogramme. L'augmentation de la distance inter particule (de 2,9 nm à 3,4 nm) pourrait s'expliquer par l'augmentation du volume des nanocristaux qui permet à la monocouche d'agent passivant recouvrant la surface d'être plus compacte (le rayon de courbure des faces diminuant) et ainsi de diminuer l'interdigitation des chaînes aliphatique.

**2<sup>ème</sup> stratégie: les solvants utilisés lors de la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> extraction sont respectivement l'hexane et le cyclohexane.**

Il s'agit, comme précédemment d'éliminer le premier surnageant (particules dans l'hexane) puis, d'utiliser la stratégie du contrôle de la solvation des ligands (bon et mauvais solvant), comme pour la croissance des supercristaux (voir §1) mais cette fois étendue à l'échelle atomique. Cette stratégie a été développée dans la thèse du Dr. S Costanzo<sup>7</sup> pour le contrôle de la croissance des nanocristaux de cobalt, ce qui a permis d'obtenir différentes tailles de particule. Dans notre cas, après élimination du premier surnageant (particules dans l'hexane), une seconde extraction est menée avec le cyclohexane. En d'autres termes, nous utilisons un solvant ayant une interaction moyenne avec l'agent passivant des nanocristaux pour pouvoir récupérer une première fraction de petite taille, puis un solvant ayant une plus grande interaction avec l'acide dodécanoïque pour extraire des nanocristaux de plus grande taille tout en diminuant la dispersion des tailles. Les paramètres d'interaction ( $\chi_{12}$ ) ont été calculé lors des travaux réalisés par S. Costanzo<sup>7,8</sup> pour les combinaisons acide dodécanoïque/hexane et acide dodécanoïque/cyclohexane. Ils sont respectivement égaux à  $0,06424 \text{ J.mol}^{-1}$  et  $0,03062 \text{ J.mol}^{-1}$ . La valeur plus faible de  $\chi_{12}$  pour le cyclohexane montre que celui-ci est un meilleur solvant de l'acide dodécanoïque: il minimise les attractions induites par les ligands entre les nanocristaux ce qui permet l'extraction des nanocristaux de plus grande taille. Cette stratégie combine ainsi l'élimination des plus petites tailles lors de la 1<sup>ère</sup>

extraction dans l'hexane et l'efficacité d'une seconde extraction qui solubilise une population de plus grande taille.

Malheureusement, cette stratégie qui favorise des plus grandes tailles de NCx ne permet pas de diminuer la polydispersité de taille. Le Tableau 11 montre la comparaison des tailles et polydispersité de taille, obtenues avec la référence et les deux stratégies (2 extractions avec l'hexane, une extraction avec l'hexane et une avec le cyclohexane). L'absence de diminution de la polydispersité de taille pourrait s'expliquer par la trop grande affinité cyclohexane /ligand, qui favorise la solubilisation d'une trop grande diversité en taille de NCx.

1 <sup>ère</sup> Extraction	2 <sup>ème</sup> Extraction	Taille	$\sigma\%$
Hexane-C <sub>12</sub>	/	6,8±0,8 nm	12 %
Hexane-C <sub>12</sub>	Hexane-C <sub>12</sub>	7,4±0,7 nm	9 %
Hexane-C <sub>12</sub>	Cyclohexane-C <sub>12</sub>	8,1±0,9 nm	12 %

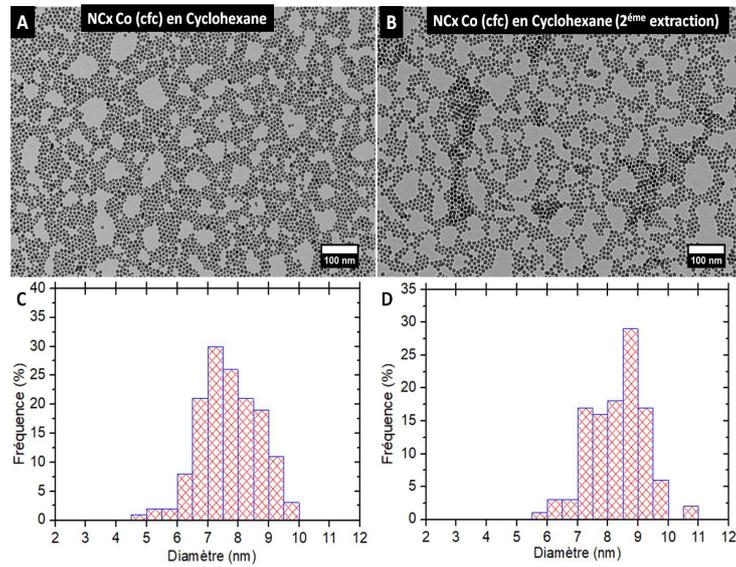
Tableau 11 : Comparaison des résultats obtenus du à les extractions faites par deux solvants différents

### 3<sup>ème</sup> stratégie: le solvant utilisé lors de la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> extraction est le cyclohexane

A la vue des résultats obtenus en utilisant comme 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> solvant d'extraction l'hexane et le cyclohexane, nous avons utilisé le cyclohexane pour réaliser les deux extractions. L'objectif est d'utiliser la plus grande affinité du cyclohexane avec les ligands (comparativement à l'hexane) pour extraire davantage de petits nanocristaux lors de la 1<sup>ère</sup> extraction afin que la seconde favorise une plus faible polydispersité de taille que précédemment.

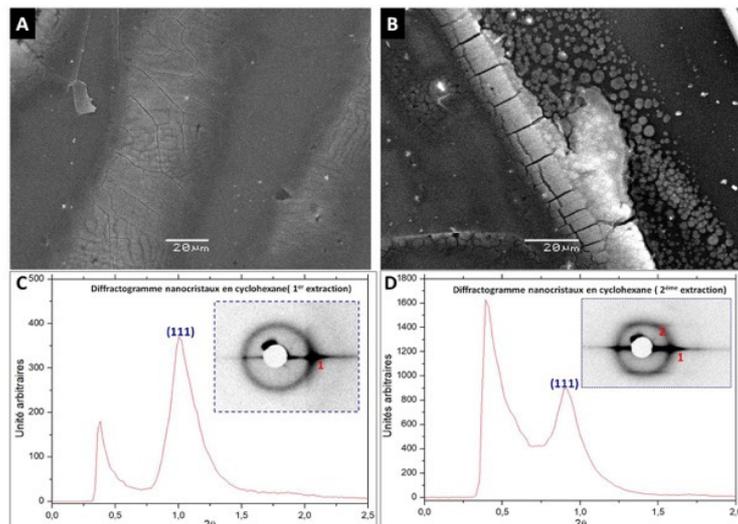
Les résultats obtenus lorsque le solvant utilisé lors de la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> extraction est le cyclohexane sont présentés sur la figure 5. L'image MET (Figure 34 A et B) montre une population de nanocristaux inchangée comparativement à la synthèse menée avec une première extraction avec l'hexane et la seconde avec le cyclohexane (Figure 34 A et B) en termes d'homogénéité en taille et de stabilité. Dans les deux cas, des organisations à 2D sont observées. Le diamètre moyen de cette population est supérieur à celui obtenu lors de la synthèse menée avec une première extraction avec l'hexane et la seconde avec le cyclohexane (8,3 nm contre 7,6 nm) et la dispersion de taille légèrement inférieure (11% contre 12 %) (Figure 34 C et D). Cependant la contrepartie de ce traitement est que la concentration finale après deux extractions est environ deux fois plus faible. La conséquence du dépôt d'une solution colloïdale de concentration plus faible que pour les autres est que les films résultants sont plus fins et donc présentent moins de craquelures (Figure 35 A et B). Le diffractogramme montre une réflexion (111) relativement large et l'image de diffraction montre

principalement un anneau diffus (insert Figure 35 D). Ce résultat met en évidence l'absence d'organisation sur longue distance.



**Figure 34 : Images MET de la 3<sup>ème</sup> stratégie pour de nanocristaux de cobalt-cfc en cyclohexane. A) cliché MET avec une premier extraction, B) cliché MET de nanocristaux avec une deuxième extraction, C) et D) distributions associées à la premier et deuxième extraction respectivement.**

En conclusion, cette stratégie, bien que favorisant des NCx de plus grande taille et peu polydisperses, ne permet pas leur organisation à longue distance. La grande affinité des ligands avec le cyclohexane et donc la diminution des interactions entre nanocristaux pourrait expliquer cette croissance de films plus désordonnés.



**Figure 35 : Caractérisation structurale de la 3<sup>ème</sup> stratégie sur la formation des films supercristallins de nanocristaux Co-cfc en cyclohexane aux différentes extractions : A) cliché MEB première extraction, C) diffraction GISAXS du film, insert : cliché du diffractogramme, B) cliché MEB du film de nanocristaux deuxième extraction, D) Diffractogramme GISAXS du film, insert : cliché de diffraction.**

En conclusion de cette étude, la stratégie N°1 est la plus appropriée pour favoriser une polydispersité de taille étroite des nanocristaux. En utilisant l'hexane comme solvant final, ces nanocristaux s'organisent sur plus longue distance que le dépôt référence.

#### **1.1.4.2. Contrôle de la solvation des chaînes d'acide dodécanoïque passivant les NCx de Co**

Comme nous l'avons présenté au paragraphe 1, la solubilisation des nanocristaux métalliques passivées de chaînes de ligand (ici l'acide dodécanoïque) dépend de l'interaction ligand/solvant. Lorsque cette interaction est importante, les nanocristaux sont bien solubilisés, et les interactions entre particules sont relativement faibles. En revanche, lorsque les interactions ligand/solvant sont moins importantes, les ligands ont tendance à interagir entre eux, favorisant l'interaction entre nanocristaux (tout autre paramètre étant égal par ailleurs). Afin d'étudier l'influence de ces interactions sur l'organisation des nanocristaux de Co, nous avons réalisé des dépôts de solutions colloïdales dont le solvant est soit le toluène soit un mélange toluène/hexane.

#### **Solvant N°1 : le toluène**

Le choix du toluène comme autre solvant pour la dispersion des nanocristaux de Co-cfc passivées d'acide dodécanoïque (au lieu de l'hexane) a été dictée par le fait qu'il est un moins bon solvant que l'hexane pour les chaînes d'acide dodécanoïque. Il pourrait donc favoriser les interactions entre nanocristaux, et ainsi la croissance de supercristaux organisés sur plus longue distance. De plus le point d'ébullition plus élevé comparé à l'hexane (110 °C au lieu de 69 °C), peut influencer la formation de supercristaux<sup>9</sup>, car son processus d'évaporation du solvant est beaucoup plus lent. Nous avons vu que la diminution du temps d'évaporation influence la diffusion des nanocristaux sur le substrat et favorise donc la formation des super-réseaux cristallins.

En fin de synthèse, lorsque les nanocristaux de Co sont dispersés dans le toluène nous observons leur précipitation après 5 minutes. On observe malgré tout de petites particules non agrégées dont la taille est de 6,7 nm mais avec une forte polydispersité de 18% (en excluant les agrégats). Comme attendu du fait de ces limitations, les films obtenus lors du dépôt sont très hétérogènes et ne montrent pas la morphologie caractéristique des films supracristallins. Ce résultat montre l'importance du choix du solvant sur les interactions entre nanocristaux. Le toluène, comparativement à l'hexane, diminue fortement les interactions ligands/solvant, induisant une forte interaction entre les nanocristaux. Du fait de leur faible solubilité, les particules tendent à précipiter avant que l'on ait le temps d'amorcer le processus de croissance des films supercristallins

### **1.1.4.3. Addition d'agent passivant dans la solution de nanocristaux de cobalt**

#### **1.1.4.3.1 Additions de surfactant**

Lors des étapes d'extraction et de lavage inhérentes aux synthèses chimiques quel qu'elle soit, les molécules passivant les nanoparticules peuvent se désorber. La conséquence est que l'interdigitation des chaînes assurant l'organisation régulière du réseau périodique de nanoparticules et sa stabilité n'est plus aussi efficace. Une façon de favoriser l'auto-organisation des nanocristaux est alors de rajouter du ligand à la solution colloïdale de nanoparticules, dans le but de favoriser l'organisation à longue distance. Cette méthode a déjà été rapportée par Lin et al<sup>10</sup>, cet ajout d'un surfactant à la solution colloïdale favorise les interactions homogènes entre nanocristaux et donc une meilleure organisation. Dans le but de vérifier cette hypothèse, différentes quantités d'acide dodécanoïque (concentration finale  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-2}$  M) sont ajoutées à la solution colloïdale de nanocristaux de cobalt. La mesure de la distance interparticule ( $D_{i-p}$ ), obtenue par MET, a été utilisée pour déterminer la qualité de l'organisation du fait de l'ajout d'agent passivant (Figure 36 et Tableau 12).

L'augmentation de la concentration en acide dodécanoïque, s'accompagne de fait d'une diminution de la distance interparticule au sein des films auto-organisés à 2D. On peut noter aussi que l'extension du film augmente ce qui traduit à l'échelon local un plus grand ordre. On notera aussi que la taille moyenne des particules déposées augmente légèrement pour la concentration la plus élevée, cela peut être dû au fait que l'apport d'agent passivant permet de mieux récupérer les grosses particules et/ou que l'organisation plus étendue s'accompagne lors du dépôt d'une ségrégation des petites particules qui ne seraient plus visible à l'échelle microscopique.

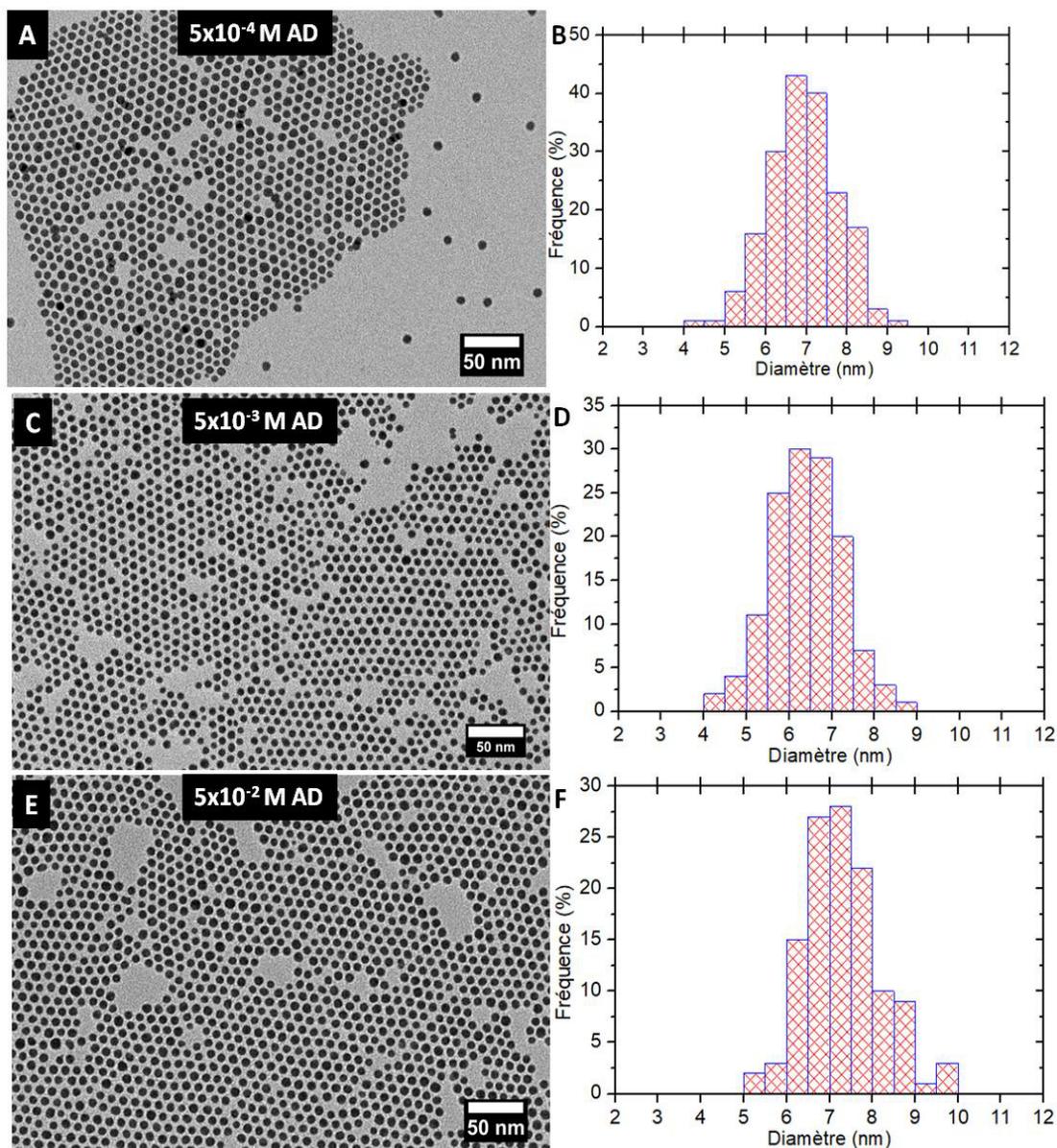


Figure 36 : Caractérisation structurale de l'addition de différentes concentrations de surfactant à des solutions colloïdales de nanocristaux Co-cfc : A)  $5 \times 10^{-4}$  M, C)  $5 \times 10^{-3}$  M, E)  $5 \times 10^{-2}$  M ; B), D) et F) distributions associées au différents concentrations de surfactants employées respectivement.

[Acide dodécanoïque]	$5 \times 10^{-2}$ M	$5 \times 10^{-3}$ M	$5 \times 10^{-4}$ M
$D_{\text{TEM}}$	$7,4 \pm 0,8$ nm	$6,8 \pm 0,8$ nm	$6,9 \pm 0,9$ nm
$\sigma\%$	10 %	12 %	12 %
$D_{\text{c-c}}$	10,9 nm	10,2 nm	9,9 nm
$D_{\text{f-p}}$	3,6 nm	3,4 nm	3,0 nm

Tableau 12: Effet de l'ajout d'acide dodécanoïque sur la structure du film 2D de nanoparticules.

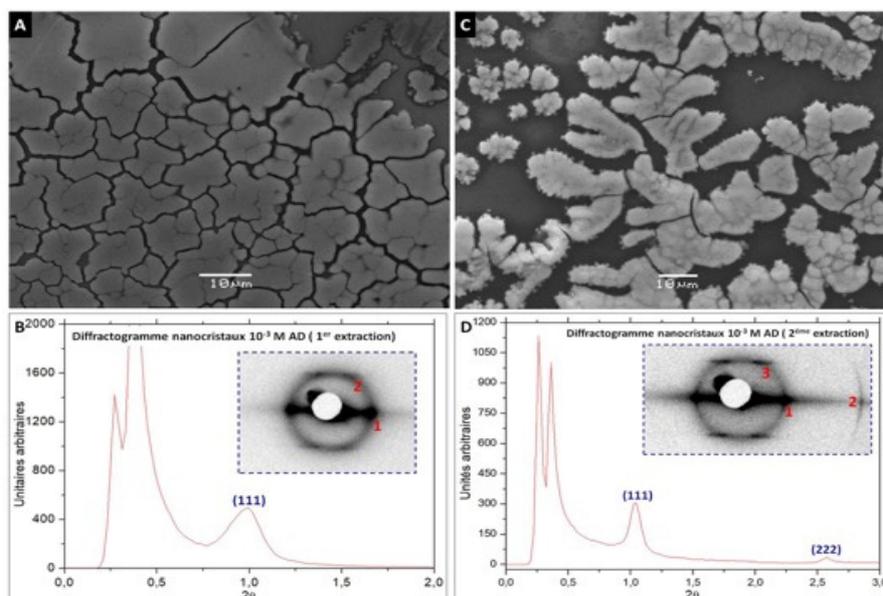
Afin de pouvoir comparer cet effet sur la qualité des films supracristallins avec les dépôts de références, nous avons réalisé un film par croissance hétérogène en utilisant une solution colloïdale

de nanocristaux après ajout de  $5 \times 10^{-3}$  M d'acide dodécanoïque (la taille des particules et la dispersion sont identiques (6,8 nm et 12% de polydispersité). Là encore nous avons comparé par imagerie MEB et GISAXS les films obtenus après une et deux extractions dans l'hexane (stratégie 1 voir ci-dessus). La Figure 37 rassemble ces résultats. Avec une seule extraction on a un aspect du film supracristallin (Figure 37 A) assez proche de celui de l'échantillon de référence (cf Figure 32). La caractérisation GISAXS (Figure 37 B) montre un pic assez large due à la réflexion (111) caractéristique de l'empilement des plans, mais probablement assez désordonné puisque la distance entre les nanocristaux dans le film 3D, ( $D_{i-p}$ ), est de 4,1 nm. L'image de diffraction, montre cette fois plusieurs réflexions caractéristiques d'une organisation cfc des nanoparticules. Le même dépôt avec la solution extraite deux fois et à laquelle on rajoute  $5 \times 10^{-3}$  M d'acide dodécanoïque Les résultats obtenus l'allure du film est assez différente (Figure 37 C) puisque l'on a certes un film craquelé, caractéristique, mais laissant apparaître des structures dendritiques. Sans que l'on puisse à ce stade l'origine de ce phénomène. Sukhanova et al<sup>11</sup> suggèrent que la formation de ce type de structures dendritiques est due un taux d'évaporation plus rapide que la diffusion des nanocristaux dans le substrat. Peut-être s'agit-il là d'un effet de la sursaturation en acide dodécanoïque qui modifierait la vitesse de diffusion des nanoparticules dans le milieu.

Néanmoins, les études réalisées par GISAXS (Figure 37 D), montre tant en diffraction que pour l'image de diffraction un pic plus fins et une image mieux définies ce qui semble indiquer que la meilleure organisation obtenue à 2D lorsque l'on augmente la sursaturation en acide dodécanoïque se retrouve à 3D.

Echantillon	Premier extraction	Deuxième extraction	Référence (hexane)
$d_{111}$	$8,9 \pm 0,1$ nm	$8,5 \pm 0,1$ nm	$8,6 \pm 0,1$ nm
$D_{c-c}$	$10,9 \pm 0,1$ nm	$10,4 \pm 0,1$ nm	$10,5 \pm 0,1$ nm
$D_{i-p}$	$4,1 \pm 0,1$ nm	$3,0 \pm 0,1$ nm	$3,0 \pm 0,1$ nm
$D_{i-p}$ (TEM)	$3,4 \pm 0,1$ nm	$3,4 \pm 0,1$ nm	$3,0 \pm 0,1$ nm

Tableau 13 : Analyse de comparaison des distances GISAXS des nanocristaux de cobalt avec ajout d'acide dodécanoïque  $5 \times 10^{-3}$  mol/L<sup>1</sup>.



**Figure 37 : Caractérisation structurales des films supercristallins par l'addition du surfactant ( $5 \times 10^{-3}$  M) aux nanocristaux Co-cfc à différente extraction : A) et B) clichés du MEB et GISAXS (insert : cliché de diffraction) du film (premier extraction) ; C) et D) clichés MEB et GISAXS du film avec une deuxième extraction, (insert : cliché de diffraction).**

Nous avons donc mis en évidence différente stratégie pour réaliser des films supracristallins par croissance homogène de meilleure qualité structurale. Ces résultats fournissent une base pour la suite de ces travaux de recherche. Notamment pour déterminer s'il existe un effet de la nanocristallinité et d'état magnétique (ferromagnétique ou superparamagnétique à température ambiante) dans le développement un super-réseau de nanocristaux, ou si seules les interactions ligands solvants reste le facteur déterminant. C'est l'objet des résultats présentés par la suite.

### 1.1.5 Etude de la croissance de films supercristallins de nanocristaux de cobalt hc

En utilisant la même méthode de dépôt que pour les nanocristaux de Co-cfc (*voir ci-dessus paragraphe 1.1.3*) nous étudions ici la croissance des supercristaux de nanocristaux de Co-hc obtenue par voie organométallique. Dans tous les cas, le ligand est l'oleylamine. Cette étude est menée avec différentes quantités résiduelles d'oleylamine (dans la solution colloïdale) et deux solvants de dispersion, le toluène et l'hexane. Des travaux préliminaires mené par Lynda Mezziane lors de sa thèse<sup>12</sup> avait montré que les particules solubilisées dans le toluène permettaient d'obtenir des supracristaux colloïdaux lors d'un dépôt à température ambiante sur substrat de graphite HOPG. Les nanoparticules ont donc cette capacité à s'auto-organiser spontanément, nous avons donc optimisé là encore les conditions d'obtention des films supracristallins.

### 1.1.5.1 Effet de la quantité d'oleylamine résiduelle lors la croissance des supercristaux.

#### 1.1.5.1.1 Excès d'oleylamine (1 lavage, OAm (100%), toluène)

La solution colloïdale utilisée dans cette étude résulte de la synthèse menée dans 100 % d'oleylamine avec 1 seul lavage (Figure 18 correspondante MET montrée au chapitre 2). L'étude des dépôts sur HOPG, menée par MEB (Figure 38) montre la formation d'un ensemble d'objets isolés de forme mal définie et de l'ordre du micromètre. La surface de ces objets, observée par MEB-FEG (Figure 38 C et D) apparaît constituée de NCx isolés englués dans une matrice, l'oleylamine. Nous concluons à la formation d'assemblées non organisées de NCx de Co-hc. Cependant l'oleylamine résiduelle (dans la solution colloïdale), est très probablement en trop grande quantité et empêche, stériquement, l'organisation des nanocristaux, voire leur l'assemblage.

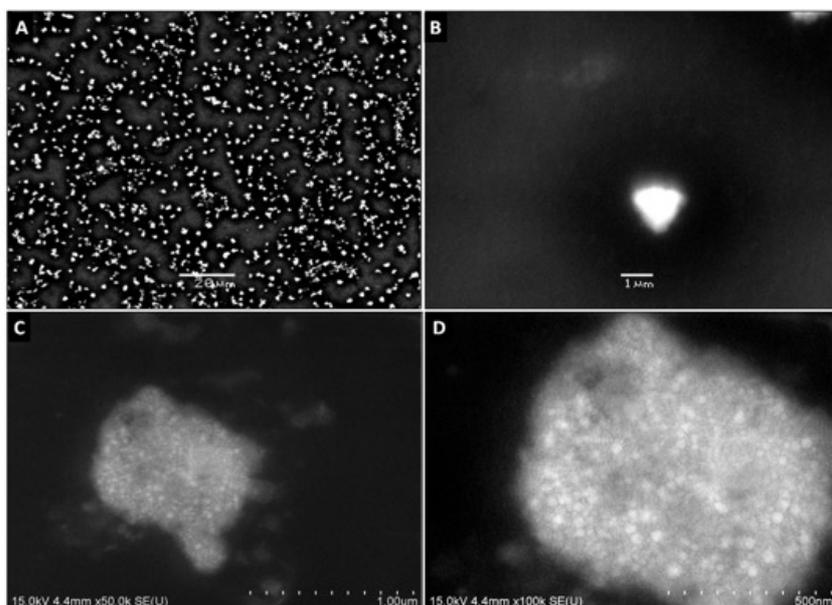


Figure 38 : Clichés des structures après évaporation d'une solution colloïdale de nanocristaux Co-hc (100 %) : A) et B) caractérisation en MEB ; C) et D) caractérisation en MEB-FEG.

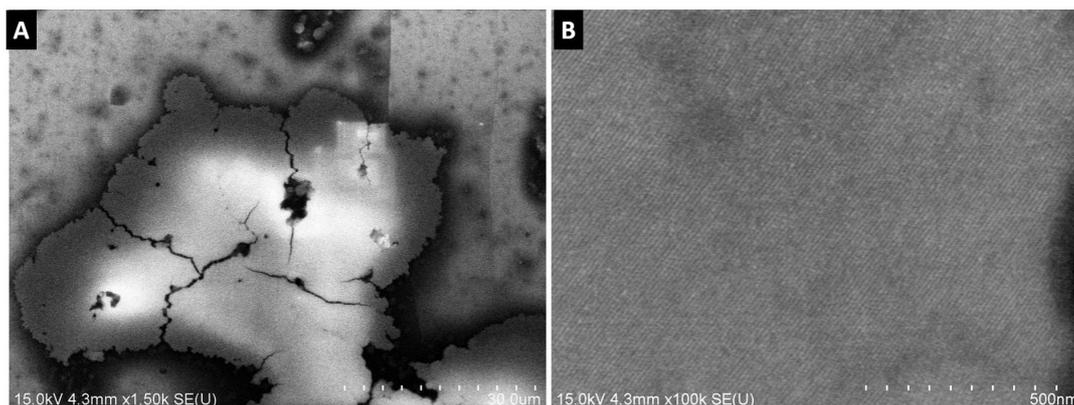
Puntes et al<sup>13</sup>, s'est heurté à ce problème lors de la réalisation de film supracristallins menées avec des nanocristaux similaires passivés par les mêmes chaînes en obtenant des monocouches désordonnées. Ce résultat, ne peut par conséquent être comparé directement à celui obtenu avec les nanocristaux de Co-cfc. Afin de s'affranchir de l'excès de ligands, nous avons reproduit le dépôt en utilisant la même synthèse mais avec un lavage supplémentaire, afin d'éliminer le maximum d'oleylamine libre.

#### 1.1.5.1.2 Diminution de la quantité d'oleylamine résiduelle (2 lavages, OAm (100 %), toluène)

L'influence du lavage sur l'aspect du film supracristallin est claire (Figure 39). Le nouveau dépôt réalisé avec une solution colloïdale constituée de nanocristaux lavés 2 fois présente cette fois une morphologie de film craquelé (Figure 39 A et B) dont la surface peut atteindre plusieurs dizaines de

micromètre carré. L'étude MEB-FEG, met en évidence une organisation régulière des nanocristaux en surface. Ce qui suggère un ordre cristallin au sein du film. Ces films sont en fait très similaires morphologiquement à ceux obtenus avec les nanocristaux de Co-cfc passivés par l'acide dodécanoïque et dispersés dans l'hexane (Figure 32 et 33). La comparaison est toutefois limitée en termes de type de superstructures (cfc, hc) car l'étude GISAXS n'a pu être menée. Cependant l'organisation périodique observée sur la surface des nanocristaux est une bonne indication de la structure cristalline interne, mais on ne peut mesurer l'étendue de cet ordre cristallin en absence de mesure de diffraction. Lors d'une étude précédente, le calcul des potentiels d'interaction a été mené par le Dr J. Richardi<sup>14,15</sup> pour des nanocristaux d'or passivés par l'oleylamine, dans le toluène. Le potentiel d'interaction est la somme des attractions de Van der Waals entre les cœurs métalliques des nanocristaux, l'énergie libre de mélange des ligands et la compression élastique des ligands (Glocking and Wilbey, 1868). Ces calculs, menés en utilisant le modèle de type Flory, ont montré que l'interaction entre nanocristaux passivés d'oleylamine est répulsive lorsque le diamètre des nanocristaux d'or est de 5 nm puis devient attractive lorsque le diamètre est de 11 nm. Notre résultat est par conséquent en bon accord avec les calculs théoriques.

Ces résultats suggèrent néanmoins qu'il n'y a pas d'effet spécifique du ligand ou de la structure cristalline du cobalt sur l'obtention des films supracristallins. Cependant une étude plus quantitative par diffractions X est nécessaire pour confirmer cette première analyse (notamment à partir de la structure du film cfc ou hc) et de la distance interparticule.



**Figure 39 : Clichés de MEB-FEG du film supercristallin des nanocristaux Co-hc, par la diminution de la quantité d'oleylamine résiduelle : A) surface de quelques  $\mu\text{m}^2$ , B) visualisations d'une organisation entre les nanocristaux de cobalt-hc.**

#### **1.1.5.1.3 Diminution de la quantité d'oleylamine résiduelle (1 lavage, OAm (10 %), toluène)**

Une autre voie pour diminuer la quantité d'oleylamine résiduel est de partir d'une synthèse non pas dans 100 % d'oleylamine mais dans le mélange tétradécane-oleylamine (9:1), avec le toluène comme

solvant (Figure XX du Chapitre 2, (8,1 nm, 9,2 %)) La quantité d'oleylamine est donc également réduite par rapport à la synthèse utilisée précédemment. La caractérisation structurale du dépôt a été réalisée par MEB (Figure 40). Elle montre la formation de films craquelés (Figure 40 A) qui s'étendent sur de grandes surfaces sur le substrat. En comparant avec les résultats obtenus dans la Figure 32, des films supercristallins de nanocristaux de cobalt cfc et hc, on peut observer une similitude dans la formation de ces films.

Cependant, la Figure 40 montre aussi des structures bien définies, avec une morphologie triangulaire. Les formes régulières de ces dernières, sont en faveur d'une organisation sur longue distance des nanocristaux. Bien que nous ayons toujours une croissance de type hétérogène, la présence de formes isolées aux géométries régulières, qui ne sont jamais observées dans le dépôt référence (nanocristaux de Co-cfc micellaires), tend à indiquer une plus grande organisation entre nanocristaux de Co-hc/oleylamine/toluène qu'entre les nanocristaux de Co-cfc/acide dodécanoïque/hexane. Ce comportement pourrait être attribué à l'effet de la nanocristallinité et/ou à la combinaison ligand/solvant. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons discriminer entre ces deux paramètres. Par ailleurs, nous constatons que le lavage plus important de la solution colloïdale permet également une meilleure organisation des nanocristaux puisque l'on évolue de films supercristallins (voir § 1.1.5.1.2) vers un mélange film/triangles réguliers. Il faut voir ici un effet de l'élimination de l'oleylamine libre qui, en excès, gêne l'organisation.

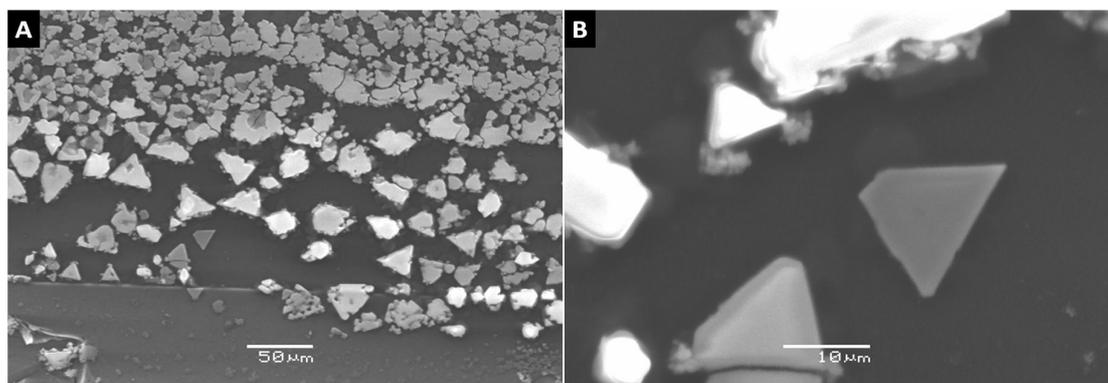


Figure 40: Caractérisation MEB des films supercristallins de nanocristaux de Co-hc (10 % d'oleylamine) : A) surfaces de quelques  $\mu\text{m}^2$  avec ou sans une morphologie, B) structures avec des morphologies type triangulaires.

#### 1.1.5.2.4 Nanocristaux synthétisés dans le mélange oleylamine/tétradécane et redispersé dans l'hexane

Afin d'étudier le rôle du solvant dans la croissance des supercristaux tout en s'affranchissant des effets liés à l'excès d'OAm, nous avons fait le dépôt en remplaçant, là encore le toluène par l'hexane comme solvant d'extraction tout en maîtrisant maintenant la quantité d'oleylamine résiduelle dans le système. La synthèse a donc été réalisée dans un mélange tétradécane/OAm 9/1 avec 1 lavage.

L'étude MET montre que la dispersion des nanocristaux/OAm dans l'hexane induit une population de tailles de 7,6 nm et une polydispersité de 17 % (Figure 41). On retrouve l'effet de solvation de l'hexane mentionné ci-dessus qui conduit à une augmentation de la distribution de taille après redispersion dans le solvant. Néanmoins l'effet est moins marqué, ce qui montre là encore l'effet perturbateur de l'OAm résiduelle, et on voit sur la Figure 41 A que l'on obtient sur la grille MET des organisations spontanées régulières de nanoparticules.

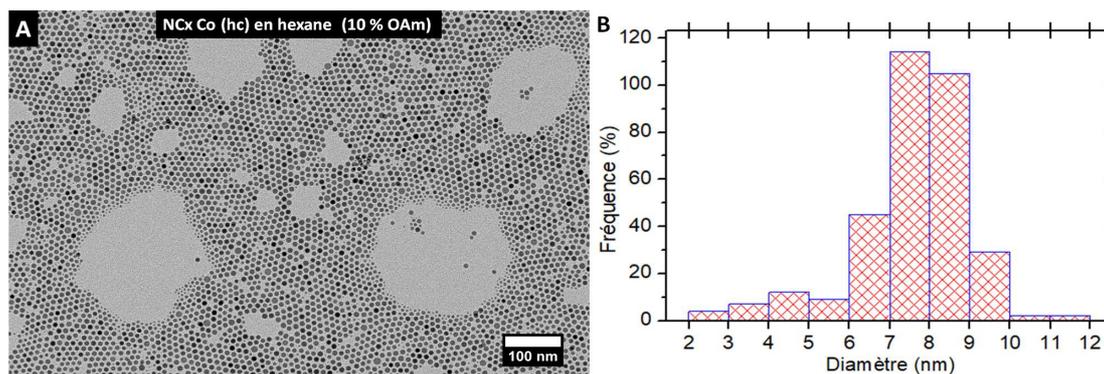


Figure 41 : Nanocristaux de cobalt dans l'hexane comme solvant de la solution colloïdale (10 % d'oleylamine) : A) cliché MET, B) distribution associée au comptage des nanocristaux.

Solvant	Taille	$\sigma\%$	$D_{i-p}$ (TEM)
Toluène-C <sub>18</sub>	8,8±0,8 nm	10 %	3,1 nm
Hexane-C <sub>18</sub>	7,6±1 nm	17 %	2,4 nm

Tableau 14 : Comparaison de tailles obtenues avec différents solvants de dispersion de nanocristaux cobalt hc avec une quantité minimale d'oleylamine autour de nanocristaux.

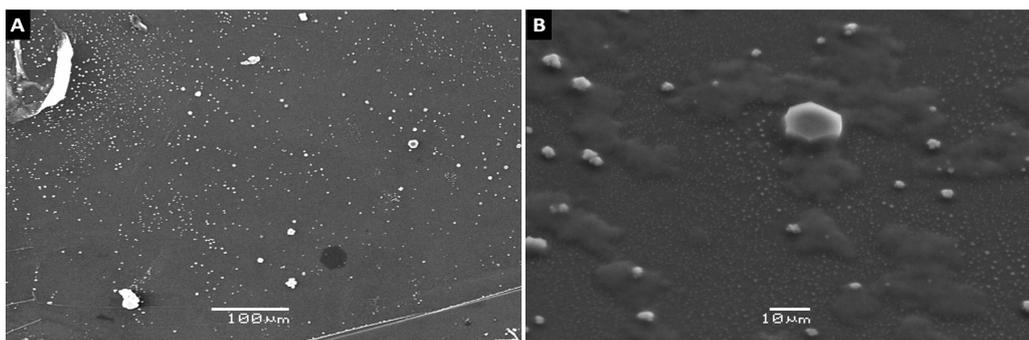


Figure 42 : Formation des structures à dimension finie type triangulaires : A) et B) clichés MEB de la formations des structures

L'étude MET montre que le dépôt d'une solution colloïdale de NCx de Co-hc passivés d'oleylamine dispersés dans l'hexane favorise des supercristaux de dimension finie, de forme mal définies mais aussi régulières tels que des hexagones ou triangles tronqués (Figure 42). Leur taille varie de 7 μm à 1 μm La forme régulière de ces objets témoigne d'une organisation sur longue distance des

nanocristaux. A ce stade, il est difficile de discriminer entre une croissance homogène ou hétérogène. Les calculs théoriques<sup>15,16</sup> montrent que la combinaison C<sub>18</sub>/hexane favorise des interactions répulsives pour des tailles de NCx d'or de 5 et 11 nm. Si les conclusions sont similaires pour des nanocristaux de Co, nous pouvons éliminer la croissance homogène. Les formes isolées sont expliqués par une meilleure organisation des NCx de Co-hc/C<sub>18</sub> comparativement au dépôt référence.

En conclusion, nous montrons que le même protocole de dépôt utilisé pour obtenir les films supercristallins de nanocristaux de Co-cfc/acide dodécanoïque/hexane, favorise aussi, sous certaines conditions, des films supercristallins de nanocristaux de Co-hc/OAm/toluène. Nous montrons que la formation de ces films nécessite de minimiser la quantité résiduelle d'OAm dans la solution colloïdale. Cette minimisation de l'OAm est réalisée soit en optimisant le lavage des nanocristaux en fin de synthèse soit en réalisant la synthèse en diminuant fortement la quantité d'OAm. Enfin, nous montrons que des supercristaux de formes régulières (triangles) coexistent avec les films lorsque le lavage des nanocristaux est renforcé ou lorsque le toluène est remplacé par l'hexane. La formation des films et triangles supercristallins, induits par une croissance hétérogène sont en bon accord avec les calculs théoriques montrant que l'interaction entre les nanocristaux est probablement répulsive que ce soit pour le toluène ou l'hexane.

## **1.2. Etude comparative de la croissance des cristaux colloïdaux de nanocristaux de cobalt cfc et hc. Croissance homogène**

Comme introduit au §1, et comme nous l'avons vu précédemment un des paramètres clés déterminant le type de croissance des supercristaux de nanocristaux est la combinaison ligand/solvant. De fortes interactions ligand/solvant (on parle de bon solvant) favorise la solubilisation des nanocristaux. Dans ces conditions, la croissance des supercristaux se fait de façon hétérogène, monocouche par monocouche sur le substrat et induit la formation de films supercristallins comme nous l'avons montré précédemment. Inversement, lorsque les interactions ligand/solvant deviennent faibles (on parle de mauvais solvant), les interactions entre NCx deviennent importantes et favorisent une croissance homogène de supercristaux isolés aussi appelés cristaux colloïdaux. Une des stratégies utilisées pour les obtenir est de déstabiliser lentement la solution colloïdale par la technique de diffusion d'alcool (mauvais solvant) dans la solution colloïdale. Au cours d'une étude menée au laboratoire, cette stratégie a été utilisée avec succès lors de la thèse du Dr Costanzo pour obtenir des cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-cfc<sup>7,8</sup>. Nous les utiliserons comme référence pour mener l'étude comparative de la croissance des cristaux colloïdaux de NCx de cobalt cfc et de Co-hc.

### 1.2.1 Méthode de dépôt

Un substrat de Si (dimension 5x5 mm) est lacé horizontalement au fond d'un godet (godet 1) et immergé dans 200µl d'une solution colloïdale de nanocristaux de Co ( $5 \times 10^{-3}$  M) (Figure 43). Un second godet (godet 2) identique au précédent et contenant 100 µl d'éthanol est placé juste à côté. Ces deux godets sont placés dans une bouteille que l'on referme le plus hermétiquement possible. Après totale évaporation du solvant, qui dure une vingtaine d'heures, l'échantillon est récupéré. La température durant toute la phase d'évaporation est maintenue à environ 21 °C.

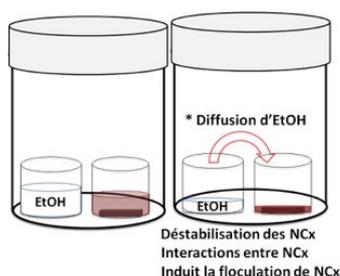


Figure 43 : Schéma du système de déstabilisation de nanocristaux pour la formation de cristaux colloïdaux.

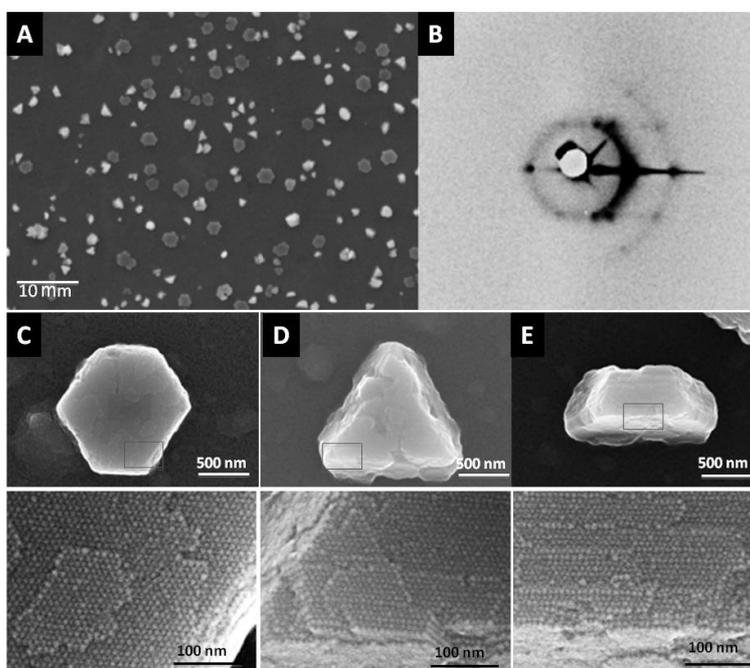
Dans ces conditions la croissance homogène des cristaux colloïdaux résulte de la diffusion de l'éthanol, lors de son évaporation, dans la solution colloïdale des nanocristaux. L'éthanol étant un mauvais solvant des chaînes, les interactions entre nanocristaux en solution sont favorisées (c'est pour cela que lors de la synthèse on fait précipiter les nanoparticules en rajoutant de l'éthanol dans le milieu réactionnel), ce qui permet aux nanocristaux de former des nucléi qui vont mener à la croissance des supracristaux, dans un mécanisme assez proche de celui décrit par La Mer sur la croissance homogène des nanoparticules en solution. Les travaux menés par Ngo et al<sup>17</sup>, ont montré expérimentalement et théoriquement dans le cas de nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (12,7 nm) que lorsqu'une proportion de 15 % d'éthanol est atteinte en solution, l'interaction entre les nanocristaux devient attractive et conduit à la formation de cristaux colloïdaux.

### 1.2.2 Système de référence : Cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-cfc.

Là encore pour mesurer les effets induits par la cristallinité et les différents couples solvants/ligands nous partons d'abord d'un système de référence qui permettra cette étude comparative. Les nanocristaux de Co-cfc passivés d'acide dodécanoïque (obtenus par voie micellaire)<sup>18</sup> ont un diamètre moyen et une polydispersité respectivement égaux à 7,0 nm et 11%. Contrairement au dépôt mené en absence d'éthanol (favorisant la croissance de films), l'étude MET montre que ce type de dépôt favorise la formation d'une multitude d'objets isolés dont la taille est d'environ 4,5 µm (Figure 44 A). Ces objets sont bien facettés et caractérisés essentiellement par trois types de morphologies, triangulaire, triangulaire tronquée et hexagonale. L'étude MEB-FEG (Figure 44 C, D, E)

révèle une organisation sur longue distance pour les couches de surface. L'étude structurale menée par GISAXS met en évidence une organisation cfc sur longue distance des NCx dans ces superstructures (Figure 44 B). Si la structure supercristalline, cfc, est la même que celle observée dans les films supercristallins (§1.1.2), il apparaît que la distance interparticule est plus faible, elle passe de 3,0 nm à 2,5 nm. Ce comportement s'explique par la croissance homogène favorisant la formation de cristaux colloïdaux ordonnés sur plus longue distance comparativement aux films supercristallins. En bon accord avec l'étude structurale, les mesures magnétiques mettent en évidence une augmentation des interactions dipolaires dans les cristaux colloïdaux comparativement aux films supercristallins<sup>18</sup>.

Le processus de formation des cristaux colloïdaux (composés de nanocristaux de maghémite) impliquant le même protocole, a été étudié expérimentalement par le Dr Ngo<sup>17</sup>. Les potentiels d'interaction entre nanocristaux ont été calculés par le modèle de Flory (en collaboration avec le Dr Richardi). Pendant l'évaporation, la quantité d'éthanol augmente dans le godet 1 contenant la solution colloïdale. Lorsque le pourcentage en éthanol atteint une valeur critique > 15 %, les interactions entre NCx deviennent attractives grâce à la présence d'éthanol qui joue le rôle de mauvais solvant, ce qui induit la nucléation et la croissance des supercristaux en solution, favorisant des cristaux colloïdaux.



**Figure 44 : Caractérisation structurale des cristaux colloïdaux de nanocristaux Co-cfc, employés comme références<sup>18</sup> : A) Cliché MEB des cristaux colloïdaux, B) diffractogramme GISAXS de l'échantillon, C), D) et E) clichés MEB-FEG, à morphologies différents des cristaux colloïdaux.**

Nous avons donc reproduit cette expérience de références et les résultats sont rassemblés sur la Figure 45. Les nanocristaux sont obtenus par la voie micellaire, passivés par l'acide dodécanoïque et le solvant utilisé est l'hexane.

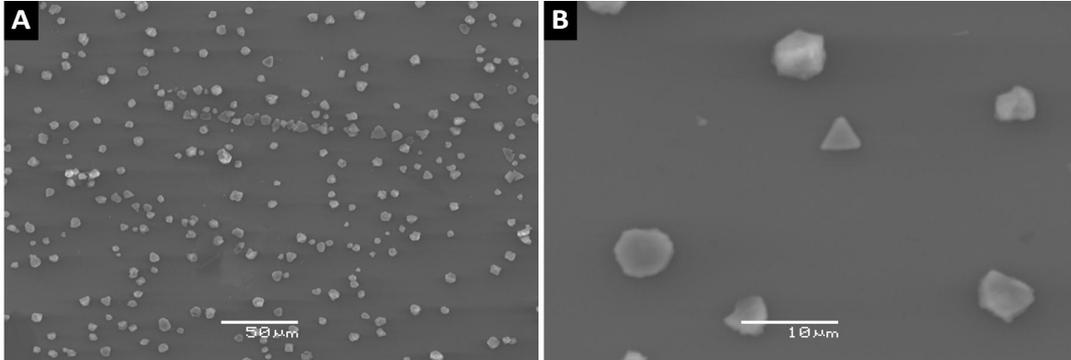


Figure 45 : Reproductions des cristaux colloïdaux des nanocristaux Co-cfc : A) et B) Images MEB des cristaux colloïdaux à différentes morphologies

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats précédents obtenus par Costanzo et al<sup>7</sup>, puisque l'on retrouve des supracristaux d'environ 4-5 µm de taille caractéristiques. Là encore ces objets sont facettés et caractérisés essentiellement par des morphologies, triangulaire et triangulaire tronquée. Nous avons reproduit avec succès la croissance de cristaux colloïdaux de Co-cfc passivés d'acide dodécanoïque, qui va nous servir de référence dans la suite de cette étude.

### 1.2.3 Etude de la croissance homogène de cristaux colloïdaux de nanocristaux de cobalt hc

Différents dépôts sont menés en présence du mélange hexane/éthanol. Nous avons à nouveau étudié l'effet de la quantité d'OAm résiduelle. Par ailleurs, ayant mené avec succès l'échange de ligand (Chapitre II), nous étudions le dépôt avec les NCx de Co-hc passivés par de l'acide dodécanoïque et dispersés dans l'hexane. Ce système, est, à la nanocristallinité près, similaire à celui utilisé pour les cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-cfc. Il permet donc l'étude de l'effet propre de la nanocristallinité des NCx de Co sur la croissance des cristaux colloïdaux.

#### 1.2.3.1 Nanocristaux de cobalt hc synthétisé dans l'OAm pure et lavé une fois

La déstabilisation par la présence d'éthanol d'une solution colloïdale de nanocristaux de Co-hc/OAm/hexane est réalisée. Les structures colloïdales ont été caractérisées par MEB (Figure 46). Nous observons la formation d'une multitude d'objets isolés de forme majoritairement triangulaire. La taille moyenne est de 2 µm et leur épaisseur faible, est de l'ordre de 0,5 µm. La forme régulière d'une majorité de cette population est en faveur d'une organisation sur longue distance des nanocristaux de Co-hc. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu en utilisant les nanocristaux de Co-cfc/acide dodécanoïque dans l'hexane (§1.2.2.). Ce résultat montre que les cristaux colloïdaux

peuvent être obtenus quel que soit le ligand utilisé (acide dodécanoïque ou OAm). Par ailleurs, nous constatons que, contrairement aux dépôts de films menés avec la même combinaison de nanocristaux de Co-hc/OAm, en excès d'oleylamine (§1.1.5.2.1.), l'excès d'OAm ne perturbe pas l'organisation des NCx. Ce comportement s'explique principalement par (1) la présence de l'éthanol qui contribue au lavage de la solution et (2) le processus de croissance. En effet, la croissance homogène permet non seulement une sélection en tailles des nanocristaux mais également de ne pas intégrer l'excès de ligand dans les superstructures se formant en solution.

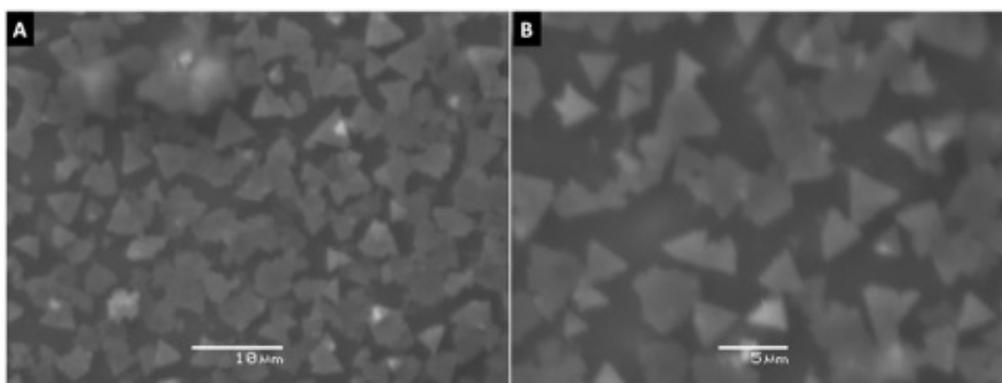


Figure 46 : Formation des structures triangulaires des cristaux colloïdaux de nanocristaux Co-hc (100 % oleylamine) avec hexane comme solvant : A) et B) clichés MEB des cristaux colloïdaux.

### 1.2.3.2 Nanocristaux de cobalt hc synthétisé dans l'OAm pure et lavés deux fois

Le même dépôt que précédemment est réalisé mais la solution utilisée est lavée deux fois au lieu d'une, afin d'éliminer une partie de l'excès d'OAm. L'étude MET (Figure 47) montre que nous obtenons toujours une multitude de cristaux colloïdaux dont la taille moyenne est de 3  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de certains de ces objets est plus grande que celle obtenue dans le précédent dépôt, environ 2  $\mu\text{m}$ . Les morphologies sont régulières (triangles, pentagones, etc.) ou mal définies. L'augmentation d'épaisseur s'explique par la diminution de la quantité d'Oleylamine, qui favorise la croissance de plus volumineux objets. L'étude MEB-FEG (Figure 48), difficile à mener du fait de la présence des ligands d'oleylamine (toujours en relatif excès), met en évidence l'organisation des nanocristaux de Co-hcp en surface d'un cristal colloïdal triangulaire. Ce résultat, en bon accord avec la forme régulière des objets, constitue la deuxième observation directe de l'ordre sur longue distance dans les cristaux colloïdaux formés à partir de nanocristaux de Co-hc. La première observation a été réalisée sur des cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-hc obtenus après recuits de leurs homologues constitués de NCx de Co-cfc<sup>18</sup>.

On a donc ici la mise en évidence que les nanocristaux de cobalt-hcp obtenus par une synthèse monotope organométallique peuvent aussi former des cristaux colloïdaux.

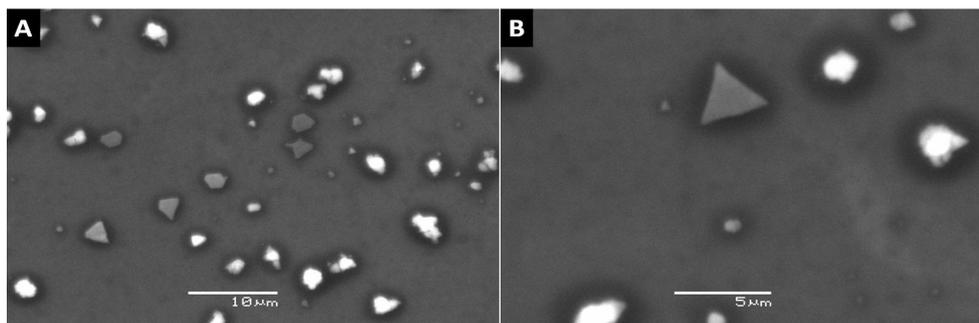


Figure 47 : Cristaux colloïdaux des nanocristaux de Co-hc (100 % oleylamine, lavés deux fois) : A) et B) images MEB des structures formés par la déstabilisation de la solution colloïdale

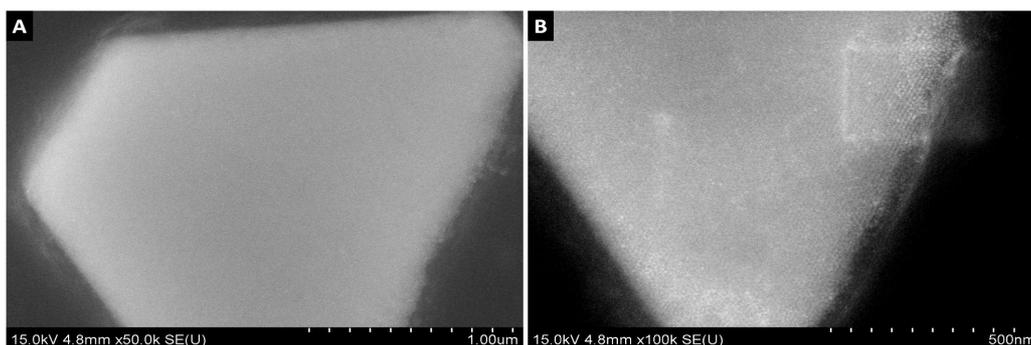


Figure 48 : Cristaux colloïdale des nanocristaux de Co-hc (100 % OAm, 2 lavages) en forme d'un triangle tronqué : A) et B) clichés MEB-FEG du cristal colloïdal.

### 1.2.3.3 Nanocristaux de cobalt-hc synthétisé dans un mélange OAm/tétradécane (1/9)

Pour éliminer les effets possibles de l'OAm résiduelle, mais aussi favorisés l'observation par microscopie électronique, nous avons reproduit ces expériences mais avec une solution de nanocristaux de Co-hc/OAm synthétisés dans le mélange OAm/tétradécane, dispersés dans l'hexane, après un lavage. La caractérisation MEB (Figure 49) montre la formation de cristaux colloïdaux très bien définies. Leurs morphologies sont de type triangle tronqué et hexagone. Leur épaisseur est de l'ordre de 2,4 μm et leur taille varie de 16 μm à 25 μm. Comparativement au précédent résultat, nous constatons donc que ce système permet d'obtenir des cristaux colloïdaux plus épais et de forme plus régulière donc mieux ordonnés. La diminution de la teneur en OAm résiduelle ne semble donc pas modifier la morphologie des structures colloïdales mais permet une meilleure définition et observation de ces supracristaux.

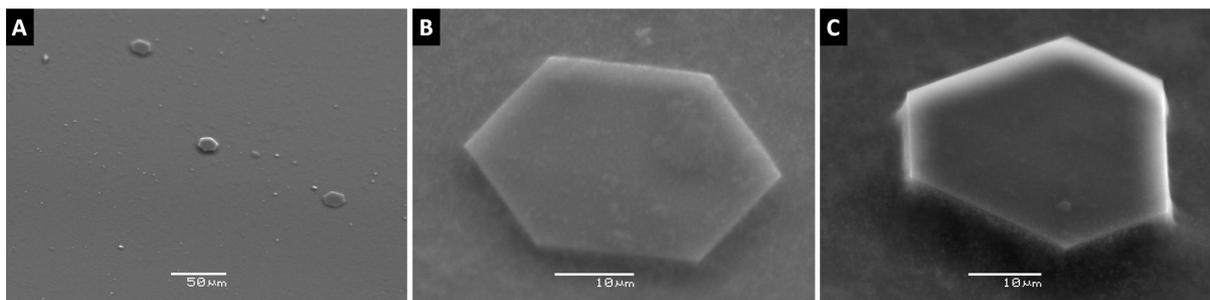
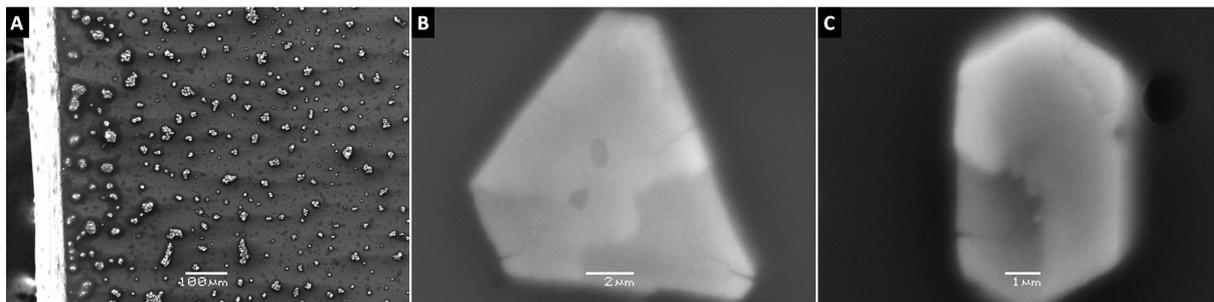


Figure 49 : Formations des cristaux colloïdaux à partir des nanocristaux Co-hc synthétisés par solvants mixte (tétradécane-oleylamine (9 :1)) : A), B) et C) clichés MEB des cristaux colloïdaux à différentes morphologies.

#### 1.2.3.4 Nanocristaux de cobalt hc passivés par l'acide dodécanoïque

Grâce à l'étude que nous avons menée avec succès concernant le changement de ligand (cf Chapitre II), nous présentons ici un dernier dépôt réalisé avec une solution colloïdale dont les caractéristiques sont, hormis la nanocristallinité du cobalt, identiques à celle utilisée lors du dépôt référence. L'agent de passivation et le solvant sont respectivement l'acide dodécanoïque et l'hexane comme pour les nanocristaux obtenus par la voie micellaire. Seule la nanocristallinité est différente, puisque nous utilisons ici des monocristaux de Co-hc (et non plus des polycristaux de Co-cfc). Dans les deux cas, les solutions sont lavées 2 fois. La caractérisation par MEB met en évidence la formation d'une multitude d'objets isolés dont la taille moyenne est comprise entre 9  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$  et dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  (Figure 50). Les morphologies obtenues sont bien définies et de différents types (triangles, triangles tronqués, hexagones, etc.). La régularité géométrique de ces objets témoigne la encore d'une organisation sur longue distance des NCx. Ce résultat montre clairement une similitude avec le dépôt référence. Dans les deux cas, une croissance homogène favorise des cristaux colloïdaux de formes régulières et de taille de l'ordre de 4,5  $\mu\text{m}$ .

Nous montrons ici le premier exemple de cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-hc passivés d'acide dodécanoïque consécutif à un échange de ligand. Ce résultat, une fois que l'étude SAXS sera menée, nous permettra, pour la première fois, de déterminer l'effet propre de la nanocristallinité du cobalt sur le processus de croissance de ces superstructures.



**Figure 50 : Cristaux colloïdaux par nanocristaux de Co-hc passivés par acide dodécanoïque (après changement de ligand) : A), B), C) images de caractérisation MEB de la formation des cristaux colloïdaux.**

En conclusion, ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en utilisant les nanocristaux synthétisés par la voie micellaire (Co-cfc/acide dodécanoïque) dans l'hexane. Quel que soit le ligand utilisé pour passiver les nanocristaux de Co-hc, acide dodécanoïque ou oleylamine, la présence d'un mauvais solvant (l'éthanol) dans l'hexane favorise la croissance homogène de cristaux colloïdaux. Contrairement à la croissance hétérogène, l'excès d'OAm n'empêche pas la formation des cristaux colloïdaux. Ce comportement s'explique par le rejet de l'excès d'OAm lors de la croissance qui a lieu directement en solution ainsi qu'à la présence de l'éthanol. Toutefois, la quantité résiduelle d'OAm influence la dimension des objets et en facilite l'observation. Cela montre que l'OAm résiduelle pourrait modifier la croissance des cristaux colloïdaux.

L'échange de ligand que nous avons développé (chapitre II) de l'OAm à l'acide dodécanoïque permet d'obtenir des cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-hcp passivés avec de l'acide dodécanoïque dans l'hexane, ce qui nous permettra, ultérieurement, d'étudier l'effet propre de la nanocristallinité sur la croissance des cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co. Néanmoins on peut noter que d'un point de vue morphologique, il n'y a pas d'effet spécifique de la nanocristallinité, c'est plutôt la forme du nano-objet (sphérique) favorisant un empilement compact de type cfc ou hc, qui prédomine les morphologies obtenues étant de symétrie 6 ou 3.

Enfin, l'observation de la formation de ces cristaux colloïdaux rend compte, à nouveau de l'importance de la combinaison ligand/solvant sur le processus de croissance.

## **2. Les organisations dirigées de nanocristaux magnétiques.**

Les nanocristaux de cobalt sont magnétiques, nous avons donc tiré parti de cette propriété pour réaliser une étude comparative de la formation de supercristaux sous forme de colonnes de nanocristaux de cobalt cfc et hc. Ces colonnes sont obtenues par application d'un champ magnétique lors du processus de dépôt sur substrat de la solution de nanoparticules. Il s'agit donc d'une croissance hétérogène, dirigée sous champ magnétique

## 2.1 Méthode de dépôt

La méthode utilisée pour la fabrication de mésostructures de forme allongées de nanocristaux de cobalt est illustrée sur la Figure 51: le schéma présenté est le même que celui de la figure 2 de ce chapitre à la différence près qu'un champ magnétique (2,2 mT) est appliqué perpendiculairement au substrat.

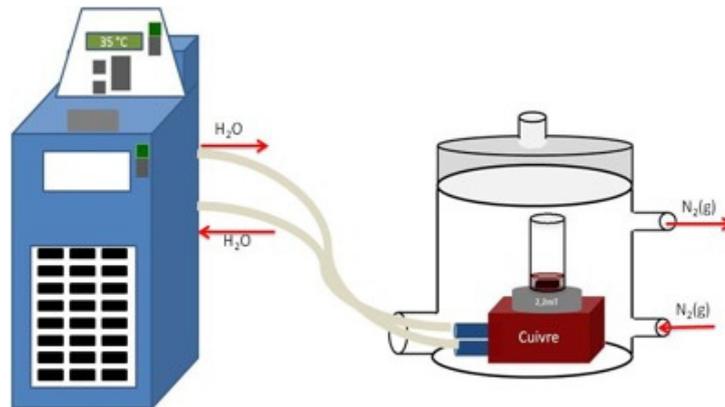


Figure 51 : Schéma du système d'évaporation pour la formation des plots supercristallins.

Ce protocole de dépôt favorisant la croissance dirigée de mésostructures de forme allongée a été développé au laboratoire MONARIS<sup>19,20</sup>. Dans une expérience typique, les dépôts sont réalisés en immergeant un substrat de graphite HOPG dans 200  $\mu\text{l}$  d'une solution colloïdale concentrée ( $4 \times 10^{-3}$  mol/L<sup>-1</sup>) et en laissant évaporer le solvant à une température donnée. Des études antérieures menées au laboratoire MONARIS ont permis d'acquérir une grande expérience dans le développement et l'étude de structures tridimensionnelles dues à la présence de forces magnétiques perpendiculaires<sup>21</sup> ou parallèles<sup>22</sup> à la solution colloïdale des nanocristaux. Germain et al<sup>23</sup>, a proposé un mécanisme de formation de ce type de mésostructures obtenus par application d'un champ magnétique perpendiculaire au substrat, dans lequel il conclut que cette structuration en plot est due à une transition de type liquide-gaz permettant l'obtention d'une phase très concentrée qui est alors sensible à l'effet du champ magnétique.

## 2.2 Colonnes de supercristaux de nanocristaux de Co-cfc. (Référence)

La croissance des colonnes a été précédemment étudiée au laboratoire avec des nanocristaux de cobalt de structure cfc, en faisant varier divers paramètres tel que l'intensité du champ magnétique<sup>24</sup>, la concentration de la solution colloïdale<sup>25</sup>, la polydispersité en taille des nanocristaux<sup>23</sup>, le volume de la solution colloïdale de nanocristaux<sup>20,26</sup> ainsi que la température lors du dépôt<sup>20</sup>. Ces études ont été réalisées en évaporant selon le protocole présenté au 2.1., une solution colloïdale de nanocristaux de Co-cfc (micellaires) d'environ 7,5 nm de diamètre, passivés

d'acide dodécanoïque et dispersés dans l'hexane. L'ensemble des études menées dernièrement par Lisiecki et al.<sup>20</sup>, a permis de définir précisément les paramètres clés permettant d'optimiser la formation des colonnes de nanocristaux de Co cfc. Il en résulte que les populations de superstructures en colonnes les plus homogènes sont obtenues en ajustant la concentration de la solution colloïdale à  $5 \times 10^{-3}$  M, son volume entre 20 and 50  $\mu\text{l}$  et en déposant goutte après goutte la solution colloïdale sur le substrat. Dans les conditions optimales, et comme le montre l'étude MEB (Figure 52), le diamètre moyen et la hauteur des colonnes sont respectivement de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$  and 2  $\mu\text{m}$ . Lorsque les colonnes de Co-cfc sont perpendiculaires au substrat, elle s'organisent selon un réseau hexagonal avec une distance entre colonnes de l'ordre de 0.5-1  $\mu\text{m}$ . Lorsque le rapport de dimension est trop élevé, elles ont tendance à tomber sur le substrat. Dans la majorité des cas, les structures en colonnes coexistent avec des structures plus courtes (plots) ainsi que quelques structures inverses (trouées) et/ou labyrinthiques. Les études menées par SAXS (insert Figure 52) et MEB-FEG (Figure 53) mettent en évidence l'organisation sur longue distance (cfc) entre nanocristaux dans ces superstructures, quelle que soit la température de dépôt (entre 20°C et 50°C).

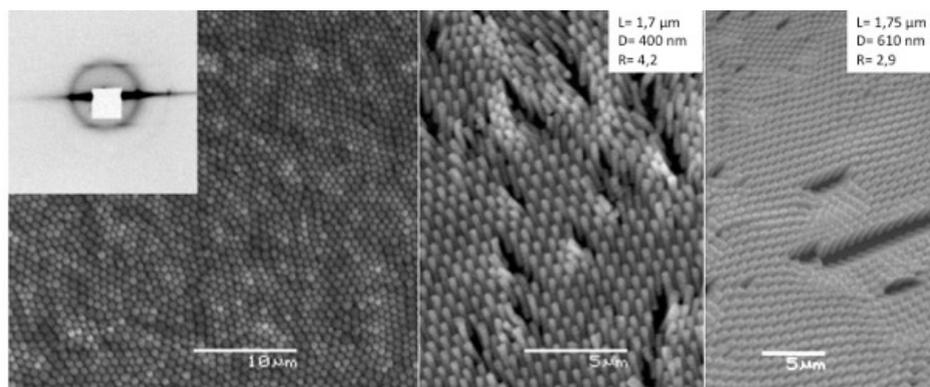


Figure 52: Image MEB de mésostructures en colonnes de nanocristaux de Co-cfc de 7,5 nm. Insert : image SAXS correspondante (Lisiecki et al.<sup>20</sup>)

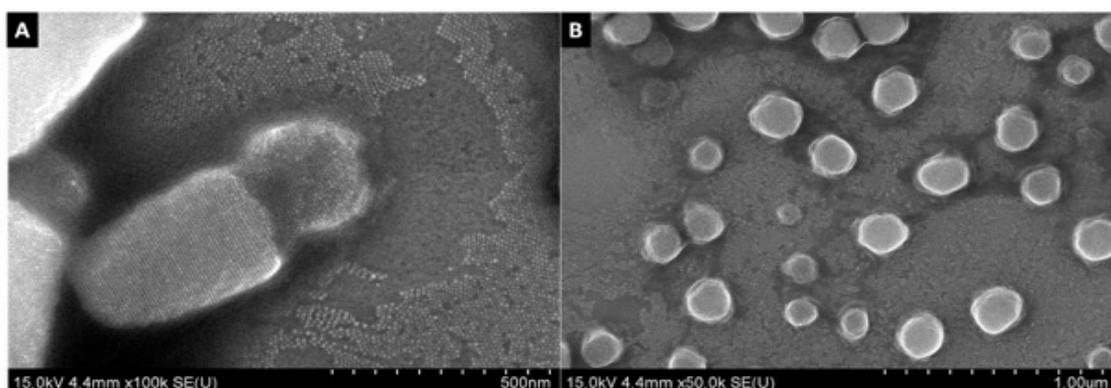


Figure 53 : Images MEB-FEG des colonnes et dots de nanocristaux de Co-cfc<sup>20</sup>

Comme indiqué précédemment, le mécanisme de formation de ces structures résulte d'une transition liquide-gaz lors de l'évaporation<sup>27</sup>. De fait, la formation de ces structures est possible grâce à la grande stabilité de la solution colloïdale de nanocristaux de Co-cfc à de fortes concentrations.

Dans un premier temps, nous avons reproduit l'effet de température sur la formation des plots, afin d'utiliser ces derniers comme références pour l'étude comparative menés sur la formation de plots avec les nanocristaux de Co hc.

### 2.2.1 Effet de la température de dépôt

Les dépôts sont réalisés dans les conditions présentées au §2.1. La solution colloïdale ( $50 \mu\text{L}$  à  $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) est déposée goutte à goutte sur le substrat d'HOPG et les températures de dépôts sont:  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ . La Figure 54 montre les images MEB réalisées sur des mésostructures obtenues à  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ . Dans les trois cas, nous avons pu observer la formation de colonnes, soit verticales, soit couchées et la formation de colonnes fusionnées, conduisant à des structures labyrinthiques. Des structures moins hautes (plots) sont aussi observées). Il y a de fait une variation des structures qui passent de réseaux de plots à basse température ( $30^\circ\text{C}$ ) à des structures labyrinthiques à  $40^\circ\text{C}$ .

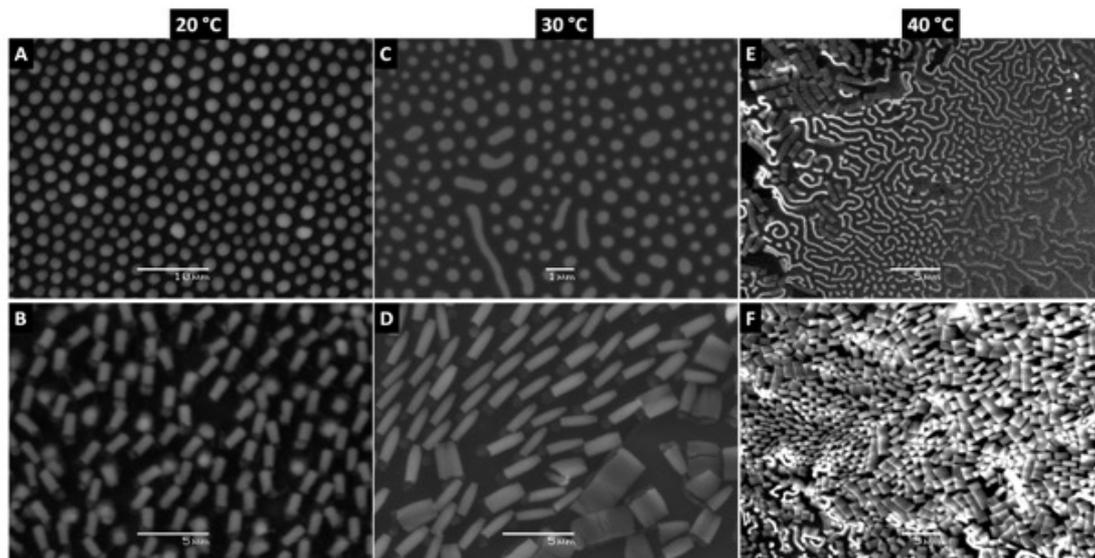
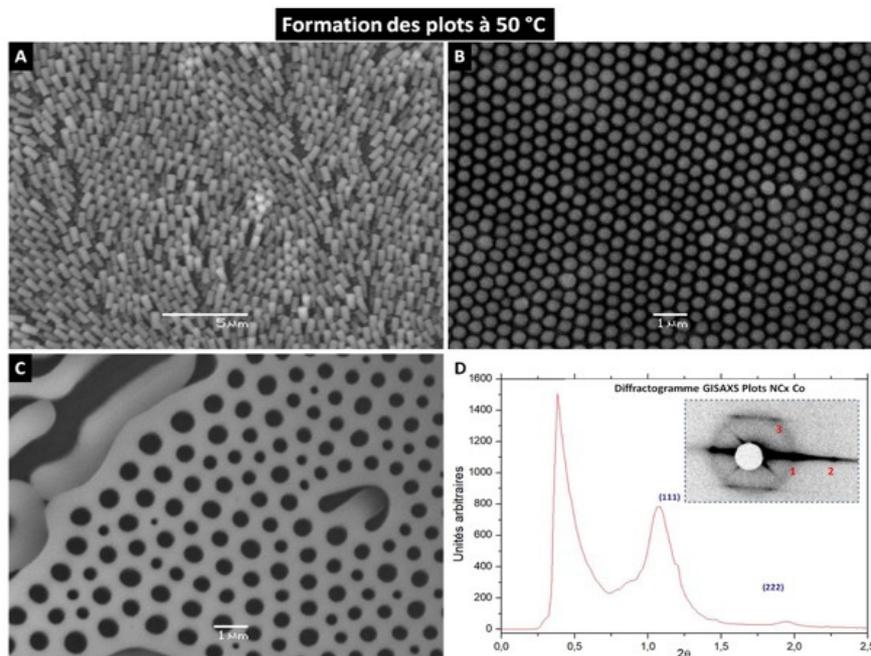


Figure 54 : Formations des plots et colonnes à différentes températures par l'évaporation des solutions colloïdales : A)  $20^\circ\text{C}$ , B)  $30^\circ\text{C}$ , C)  $40^\circ\text{C}$ .

Les structures obtenues à  $50^\circ\text{C}$  ont été caractérisées par MEB (Figure 55). Comme on peut le voir, différentes formes de structures 3D peuvent être obtenues : des plots, des colonnes effondrés et des structures inversées (trouées).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment et serviront de référence dans l'étude comparative ci-après. Des études théoriques menées par Richardi et al.<sup>16</sup> montrent que la formation de motifs hexagonaux de plots (Figure 55 A) est obtenue à faible fraction volumique ( $\phi$ ) faible ( $\phi \sim 0,3$ ), alors que l'obtention de structure labyrinthes et de colonnes fusionnées (Figure 55 E F) est obtenue pour des fractions volumiques plus importantes ( $\phi \sim 0,8$ ). Des études expérimentales menées par Hong et al.<sup>28</sup>, suggèrent que l'organisation des plots au sein de réseaux hexagonaux tel que nous les observons Figure 55 A se produit dès le début du processus en raison de l'interdigitation des agents passivants entre nanocristaux impliqués. D'autre part, Jang et al.<sup>29</sup>, supposent que la formation des supercristaux sous champ est due à la compétition entre la tension superficielle de la solution colloïdale et les interactions magnétiques dipolaires entre nanocristaux lors de l'évaporation. On comprend alors pourquoi la température joue un rôle déterminant. A 50 °C, le processus d'évaporation de l'hexane est très rapide, en comparaison des dépôts réalisés à des températures plus basses (20 °C, 30 °C et 40 °C) qui permettent une immersion complète du substrat HOPG et un processus d'évaporation présentant moins d'instabilité locale. Alors qu'à 50°C, l'évaporation est très rapide ce qui peut mener à des variations locales importantes de la fraction de volume polaire et donc à l'obtention de diverses structures sur le même substrat.



**Figure 55 : Formation des mesostructures 50 °C : A) cliché MEB des colonnes, B) cliché MEB des dots et C) clichés des structures inversées, D) Diffractogramme GISAXS de l'échantillon, insert : images de diffraction.**

Une caractérisation réalisée par GISAXS (Figure 55 D), a permis de déterminer qu'au sein des colonnes les nanocristaux sont organisés selon une structure compacte : Le diffractogramme (Figure

55 D), montre la réflexion du plan cristallographique (111), indiquant une organisation des nanocristaux perpendiculaire au substrat. La réflexion 3 de l'image de diffraction indique que nous avons des défauts d'empilement de nanocristaux, et donc nous ne pouvons pas déterminer si l'organisation compacte est hc ou cfc. Ce résultat confirme la précédente étude SAXS menée sur les colonnes<sup>20</sup>. L'analyse du diffractogramme (Figure 55 D) montre que la distance interparticule est de 1,7 nm ( $D_{i-p}$ ). Cela signifie que les ligands autour des nanocristaux sont fortement interdigités, car la chaîne aliphatique de l'acide dodécanoïque est de 1,77nm.

En conclusion, nous montrons que nous pouvons obtenir la croissance dirigée de supercristaux à partir de nanocristaux de cobalt cfc, sous forme de colonnes du fait de l'effet de la force magnétique appliquée perpendiculairement au substrat. Les colonnes, selon la température, coexistent avec des plots, des structures inverses et des labyrinthes.

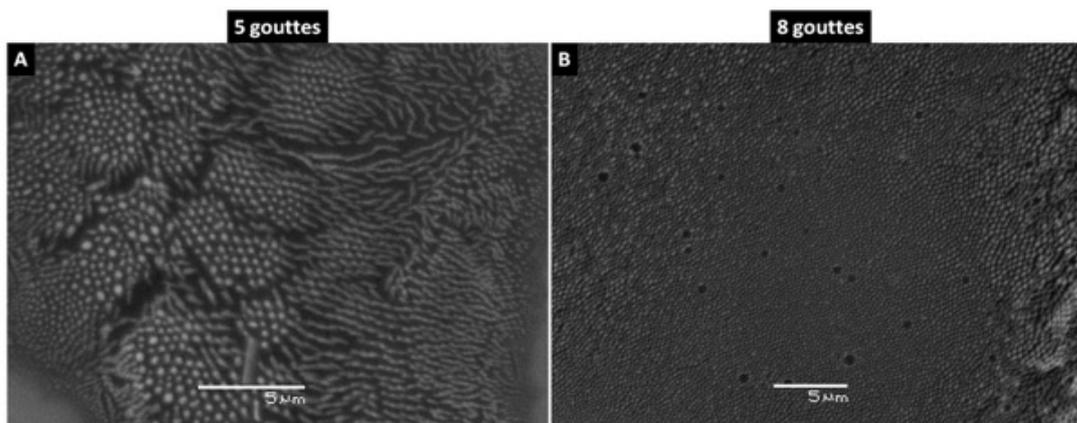
### **2.3 Etude de la croissance de colonnes de supercristaux de nanocristaux de Co-hc**

Afin de déterminer si la structure cristalline et/ou la forte variation d'anisotropie magnétique des nanoparticules influence la formation des mésostructures obtenues par organisation dirigée sous champ magnétique, une étude comparative a été entreprise avec les nanocristaux de cobalt de structure hc. Comme nous avons précédemment montré que la formation des supercristaux de cobalt est fortement affectée par l'oleylamine en excès présent dans la solution colloïdale, l'étude a été menée avec les nanocristaux hc obtenus par dismutation dans un mélange OAm/Tétradécane 1/9.

#### **2.3.1 Effet de la quantité de nanocristaux déposée**

En reprenant les paramètres expérimentaux déterminés par Lisiecki et al<sup>20</sup> et que nous avons reproduit ci-dessus, combinés aux résultats obtenus dans l'élaboration des organisations spontanées, nous avons travaillé sur les critères pertinents permettant d'optimiser la formation des supercristaux, tels que le volume de la solution colloïdale et l'effet du couple solvant-ligand.

Le volume optimal favorisant la formation de supercristaux en colonnes est compris entre 5 et 8 gouttes (1 goutte  $\sim 5 \mu\text{L}$ ) d'une solution colloïdale de nanocristaux de cobalt-hc en toluène ou hexane respectivement à  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$  (concentration atomique). Dans le cas d'un dépôt à 5 gouttes (Figure 56 A), on observe des zones de colonnes couchés ainsi que des structures hexagonales de plots, alors que pour le dépôt à 8 gouttes (Figure 56 B) où il y a plus de matière, on a un réseau beaucoup plus dense de plots organisés selon un pavage hexagonal.

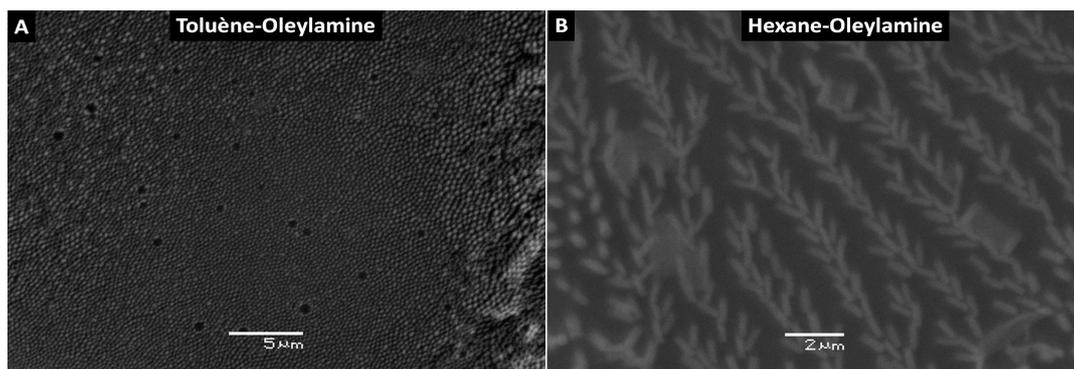


**Figure 56 : Comparaison en la formation des colonnes et dots en fonction du volume déposé de solution colloïdale de nanocristaux : A) à 5 gouttes, B) à 8 gouttes.**

Pour une quantité de matière plus faible (inférieure à 5 gouttes) il n'y a pas de formation de colonnes sur le substrat. Ceci est dû au fait qu'il n'y a pas assez de matière pour pouvoir réaliser ces structures. Pour une quantité de matière plus élevée (supérieure à huit gouttes) il n'y a plus la formation de colonnes, mais plutôt la formation d'un film avec la formation de quelques îlots. Ce dernier résultat est en bon accord celui obtenu dans l'étude précédente menée avec les NCx de Co-cfc. Cette étude préliminaire montre que l'utilisation de NCx de Co-hc passivés d'oleylamine et dispersés dans le toluène permet de favoriser une population de structures en colonnes. La suite de cette étude a donc été entreprise avec un dépôt de 8 gouttes de la solution colloïdale de nanocristaux à une température contrôlée par un thermostat à 25 °C, qui on l'a vu précédemment permet d'obtenir quasi exclusivement ces structures de plots ou colonnes.

### **2.3.2 Effet de la combinaison solvant/ligand**

Comme nous l'avons fait dans le cas des organisations spontanées dans la partie 1 de ce chapitre, il s'agit de mener une étude pour déterminer si en plus de l'influence de l'oleylamine sur la formation des supercristaux, il existe un effet dû au couple solvant-ligand choisi. Les solvants utilisés sont le toluène, le solvant de dispersion originel des nanocristaux hc et l'hexane. Ce dernier solvant a été sélectionné pour approcher au plus près le couple utilisé pour les nanocristaux cfc (hexane-acide dodécanoïque). On peut voir de la caractérisation MEB (Figure 57) que selon le solvant utilisé, la formation de plots organisés en réseau hexagonal compact est favorisée dans le cas du toluène (Figure 57 A et B) alors que l'on obtient essentiellement des colonnes couchées dans le cas de l'hexane. Il faut noter que nous n'observons pas d'autres structures (labyrinthe, voïds) comme cela était attendu en utilisant une température plus basse. Les mêmes formations ont été observées dans des échantillons où la concentration d'oleylamine était en excès. Il y a donc clairement un effet en fonction du type de solvant utilisé dans la dispersion des nanocristaux.



**Figure 57 : Images MEB de la formations des plots et colonnes de nanocristaux de Co-hc (10 % oleylamine), à différents solvants : A) en toluène, B) en hexane.**

Cet effet du couple solvant-ligand utilisée peut être dû à plusieurs facteurs, comme la solvataion des chaînes aliphatiques et le point d'ébullition de chaque solvant utilisé. Tout d'abord la solvataion des chaînes alkylamine entourant les nanocristaux de cobalt. La bonne solvataion de l'oleylamine par le toluène favorise la dispersion des nanocristaux, ce qui permet d'obtenir des solutions très concentrées, sans précipitations des nanoparticules, on obtient alors pendant le dépôt sous champ la formation d'une solution plus concentrée et donc la formation majoritaire des colonnes/plots (selon le mécanisme de formation des colonnes/plots<sup>23</sup>). Dans le cas de l'hexane comme solvant il n'y a pas une bonne solvataion des chaînes oleylamine, qui en plus favorise la désorption de l'OAm de la surface des nanocristaux de cobalt<sup>9</sup>, on obtient alors des structures beaucoup plus chaotiques.

Le point d'ébullition du solvant utilisé dans la solution colloïdale de nanocristaux est un deuxième facteur qui peut jouer un rôle déterminant. L'hexane présente un point d'ébullition bas (69 °C) comparé à celui du toluène (110°C), les instabilités résultant du processus d'évaporation sont donc beaucoup plus importante dans le cas de l'hexane (courant de convection, forces capillaires entre les nano-objets) ce qui peut déstabiliser les structures en cours de formation et donc conduire à des plots couchés (Figure 57 B). Dans le cas du toluène avec un point d'ébullition plus élevé (110 °C), les instabilités sont nettement moins fortes et l'on obtient des structures stables et régulières lors du dépôt sous champ.

En conclusion, nous avons pu montrer pour la première fois la formation de structures colonnaires régulières de nanocristaux de cobalt de type hc lors d'un dépôt sous champ magnétique perpendiculaire. Ces études préliminaires ont permis de déterminer les paramètres pertinents (température, quantité de matière) permettant d'obtenir un réseau régulier et ordonné de mésostructures de type colonnaire de nanocristaux de Co-hc. Nous avons pu montrer que l'utilisation d'un bon solvant des chaînes passivantes présentant par ailleurs un haut point d'ébullition était un

paramètre clé qui limite les perturbations liées au processus d'évaporation, et permet cette organisation régulière.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous utilisons des nanocristaux de Co-hc passivés d'oleylamine initialement dispersés dans le toluène, comme briques élémentaires pour étudier leurs organisations spontanées en supercristaux (films et cristaux colloïdaux) ainsi que leurs organisations dirigées sous l'application d'un champ magnétique lors du dépôt (colonnes). Bénéficiant de l'étude préalablement menée au laboratoire sur la croissance de ces trois types de supercristaux en utilisant des nanocristaux de Co-cfc passivés par d'acide dodécanoïque, et initialement dispersées dans l'hexane, nous avons réalisé une étude comparative de la croissance de ces supercristaux avec les deux types de nanocristaux de cobalt.

Nous montrons que le même protocole de dépôt utilisé pour obtenir les films supercristallins de nanocristaux de Co-cfc/acide dodécanoïque/hexane, favorise aussi, sous certaines conditions, des films supercristallins de NCx de Co-hc/OAm/toluène. Nous montrons que la formation de ces films nécessite de minimiser la quantité résiduelle d'OAm dans la solution colloïdale. Cette minimisation de l'oleylamine est réalisée soit en optimisant le lavage des nanocristaux en fin de synthèse, soit en menant la synthèse avec une proportion plus faible en oleylamine.

Nous montrons que des supercristaux de formes régulières (triangles) coexistent avec les films lorsque le lavage des nanocristaux est renforcé ou lorsque le toluène est remplacé par l'hexane. La formation des films et triangles supercristallins, induits par une croissance hétérogène sont en bon accord avec les calculs théoriques montrant que l'interaction entre les nanocristaux de Au (5 nm)/acide oléique est répulsive que ce soit pour le toluène ou l'hexane. Par ailleurs, nos résultats sont en bon accord avec celui obtenu en utilisant les nanocristaux de Co-cfc/acide dodécanoïque dans l'hexane (expérimental et théorique). En effet, quel que soit le ligand utilisé pour passiver les nanocristaux de Co-hc, acide dodécanoïque ou oleylamine, la présence d'un mauvais solvant (l'éthanol) dans le toluène favorise la croissance homogène de cristaux colloïdaux. Contrairement à la croissance hétérogène, l'excès d'oleylamine n'empêche pas la formation des cristaux colloïdaux. Ce comportement s'explique par le rejet de l'excès d'OAm lors de la croissance qui a lieu directement en solution ainsi qu'à la présence de l'éthanol. Toutefois, la quantité résiduelle de d'OAM influence la dimension des objets. L'échange de ligand que nous avons développé pour remplacer l'oleylamine par l'acide dodécanoïque, a permis d'obtenir des mésostructures ou seule la nanocristallinité des particules diffère, ce qui nous permettra, ultérieurement, l'étude de l'effet propre de la nanocristallinité du Co sur la croissance des cristaux colloïdaux que nous n'avons pas pu étudier ici. Nous montrons ici le premier exemple de formation de cristaux colloïdaux de nanocristaux de Co-hc

passivées d'acide dodécanoïque, suite à un échange de ligand. Enfin, l'observation de la formation de ces cristaux colloïdaux rend compte, à nouveau de l'importance de la combinaison ligand/solvant sur le processus de croissance.

Enfin, nous avons réalisé pour la première fois la formation de structures en forme de colonnes de nanocristaux de cobalt de type hc, grâce à l'application d'une force magnétique perpendiculaire au substrat de dépôt. Cette étude préliminaire montre que le couple oleylamine/toluène permet la croissance des organisations de plots dans un réseau hexagonal, grâce à une bonne solvation des chaînes d'alkylamine et à son point d'ébullition élevé.

## Bibliographie

- (1) Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals : From Intricate Structures to Functional Materials. **2016**.
- (2) Wang, C.; Siu, C.; Zhang, J.; Fang, J. Understanding the Forces Acting in Self-Assembly and the Implications for Constructing Three-Dimensional (3D) Supercrystals. *Nano Res.* **2015**, *8* (8), 2445–2466.
- (3) Lisiecki, I.; Albouy, P. A.; Pileni, M. P. Face-Centered Cubic “Supracrystals” of Cobalt Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (9), 712–716.
- (4) Lisiecki, I.; Parker, D.; Salzemann, C.; Pileni, M. P. 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. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (16), 4030–4036.
- (5) Pileni, M.-P. *Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures*; 2005.
- (6) Lisiecki, I.; Pileni, M. P. Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles. *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9486–9489.
- (7) Costanzo, S. Synthèse, Caractérisation et Spectroscopie de Nanoparticules de Co et (Coeur) Co/(Coquille) CoO Auto-Organisées, Université Pierre et Marie Curie, 2017 (Thèse).
- (8) Costanzo, S.; Simon, G.; Richardi, J.; Colombari, P.; Lisiecki, I. Solvent Effects on Cobalt Nanocrystal Synthesis - A Facile Strategy to Control the Size of Co Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (38), 22054–22061.
- (9) Wei, J.; Schaeffer, N.; Pileni, M. P. Solvent-Mediated Crystallization of Nanocrystal 3D Assemblies of Silver Nanocrystals: Unexpected Superlattice Ripening. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 293–302.
- (10) Lin, X. M.; Jaeger, H. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. Formation of Long-Range-Ordered Nanocrystal Superlattices on Silicon Nitride Substrates. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *105* (17), 3353–3357.
- (11) Sukhanova, A.; Baranov, A. V.; Perova, T. S.; Cohen, J. H. M.; Nabiev, I. Controlled Self-Assembly of Nanocrystals into Polycrystalline Fluorescent Dendrites with Energy-Transfer Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (13), 2048–2052.
- (12) Meziane, L. *Nanomatériaux Mono et Bimétalliques à Forte Anisotropie Magnétique*, Sorbonne Université, 2016.
- (13) Puntès, V. F.; Bastus, N. G.; Pagonabarraga, I.; Iglesias, O.; Labarta, A.; Batlle, X. Nucleation Phenomenon in Nanoparticle Self-Assemblies. *Int. J. Nanotechnol.* **2015**, *2* (1/2), 62.
- (14) Goubet, N.; Richardi, J.; Albouy, P. A.; Pileni, M. P. How to Predict the Growth Mechanism of

- Supracrystals from Gold Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2 (5), 417–422.
- (15) Chapus, L. Organisation de Nanoparticules de Métaux Nobles: Application à La Spectroscopie Raman Exaltée de Surface et à l'électrochimie, Sorbonne Université, 2017 (Thèse).
- (16) Richardi, J.; Ingert, D.; Pileni, M. P. Theoretical Study of the Field-Induced Pattern Formation in Magnetic Liquids. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2002**, 66 (4), 10.
- (17) Ngo, A. T.; Costanzo, S.; Albouy, P. A.; Russier, V.; Nakamae, S.; Richardi, J.; Lisiecki, I. Formation of Colloidal Crystals of Maghemite Nanoparticles: Experimental and Theoretical Investigations. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, 560 (August 2018), 270–277.
- (18) Costanzo, S. En Cours de Publication. **2019**.
- (19) Germain, B. V.; Pileni, M. Size Distribution of Cobalt Nanocrystals : A Key Parameter in Formation of Columns and Labyrinths in Mesoscopic Structures \*\*. **2005**, 1424–1429.
- (20) Lisiecki, I. En Cours de Publication. **2019**.
- (21) Legrand, J.; Petit, C.; Pileni, M. P. Domain Shapes and Superlattices Made of 8 Nm Cobalt Nanocrystals : Fabrication and Magnetic Properties Domain Shapes and Superlattices Made of 8 Nm Cobalt Nanocrystals : Fabrication and Magnetic Properties. **2001**, 17 (1), 58–62.
- (22) Lalatonne, Y.; Richardi, J.; Pileni, M. P. Van Der Waals versus Dipolar Forces Controlling Mesoscopic Organizations of Magnetic Nanocrystals. *Nat. Mater.* **2004**, 3 (2), 121–125.
- (23) Germain, V.; Pileni, M. P.; Curie, M.; Vi, P. Mesostructures of Cobalt Nanocrystals . 2 . Mechanism. **2005**, 5548–5553.
- (24) Legrand, J.; Ngo, A. T.; Petit, C.; Pileni, M. P. Domain Shapes and Superlattices Made of Cobalt Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2001**, 13 (1), 58–62.
- (25) Germain, V.; Richardi, J.; Ingert, D.; Pileni, M. P. Mesostructures of Cobalt Nanocrystals. 1. Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (12), 5541–5547.
- (26) Salzemann, C.; Richardi, J.; Lisiecki, I.; Weis, J. J.; Pileni, M. P. Mesoscopic Void Structures in Cobalt Nanocrystal Films Formed from Drying Concentrated Colloidal Solutions. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102 (14), 1–4.
- (27) Johannes Richardi. *Self-Organisation of Magnetic Nanocrystals at the Mesoscopic Scale: Example of Liquid-Gas Transitions*; Wiley-VCH, 2005.
- (28) Hong, C.-Y.; Jang, I. J.; Horng, H. E.; Hsu, C. J.; Yao, Y. D.; Yang, H. C. Ordered Structures in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Kerosene-Based Ferrofluids. *J. Appl. Phys.* **1997**, 81 (8), 4275–4277.
- (29) Jang, I. J.; Horng, H. E.; Chiou, Y. C.; Hong, C.; Wu, J. M.; Yang, H. C. Pattern Formation in Microdrops of Magnetic # Uids. **1999**, 201, 317–320.



**Chapitre 4 : Elaboration de nanocristaux cœur-coquille ( $\text{Co}_{\text{hc}}@\text{CoO}$ ). Etude comparative des propriétés magnétiques des nanocristaux  $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$  et  $\text{Co}_{\text{hc}}@\text{CoO}$ .**

## 1. Introduction

Depuis plusieurs décennies, on s'est beaucoup intéressé à la compréhension du contrôle des interfaces dans les matériaux métal/oxyde, dans le but d'optimiser les propriétés physico-chimiques des différents matériaux. En particulier, les nanocristaux de géométrie cœur/coquille, ferromagnétique (FM) @ (antiferromagnétique (AF)), ont fait l'objet de nombreuses études. L'interface FM/AF leur confère une anisotropie magnétocristalline plus importante que dans les nanocristaux du métal pur, ce qui est requis pour certaines applications<sup>1,2</sup>. Par ailleurs et malgré les nombreux travaux menés sur de nombreux systèmes tels que : Ni@NiO, Fe@FeO, Fe@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, etc<sup>1</sup>, l'origine de l'effet d'interaction d'échange magnétique, qui induit un supplément d'anisotropie magnétocristalline, n'est, à ce jour, pas totalement élucidé. Pour optimiser l'anisotropie des nanocristaux cœur-coquille et mieux comprendre l'effet d'interaction d'échange magnétique, nous proposons dans ce chapitre, d'élaborer de nouvelles nanocristaux Co@CoO avec un contrôle optimal de la nanocristallinité du cœur, de la coquille et de l'interface. Ces derniers sont obtenus en oxydant les nanocristaux de cobalt hc (synthétisés par voie organométallique). L'étude structurale est menée par MET et HRTEM. L'étude des propriétés magnétiques est menée par magnétométrie VSM (Vibrating Sample Magnetometry). Afin de déterminer les effets de la nanocristallinité du cœur, de la coquille et de l'interface des nanocristaux Co@CoO, sur les propriétés magnétiques, une analyse comparative est effectuée entre les résultats précédemment obtenus (cfc-Co) et les résultats obtenus en oxydant les nanocristaux de cobalt hc. Ces études sont préliminaires et seront développées ultérieurement.

## 2. Méthode d'oxydation des Nanocristaux de cobalt

Le protocole d'oxydation utilisé est celui développé dans la thèse du Dr. Costanzo<sup>3</sup>. Dans notre étude, nous utilisons une solution colloïdale de nanocristaux de Co<sub>hc</sub> (6,5 ± 1 nm) passivés d'oleylamine et dispersées dans le toluène, dont la concentration est égale à 1x10<sup>-2</sup> mol/L. Les nanocristaux de cobalt ont été obtenus par synthèse dans un solvant mixte (chapitre 2, § 3.1.2). Pendant 5 min, nous balayons avec de l'oxygène pur l'atmosphère du tube au-dessus de la solution (Figure 58). Cette opération dure environ 5 min, à l'issue de laquelle nous obtenons la saturation en O<sub>2</sub>. Pendant une durée maximale de 4 jours, O<sub>2</sub> diffuse lentement dans la solution. Ce protocole pour lequel nous ne diffusons pas directement le gaz dans la solution colloïdale permet un contrôle optimal de l'oxydation des nanocristaux de Co.

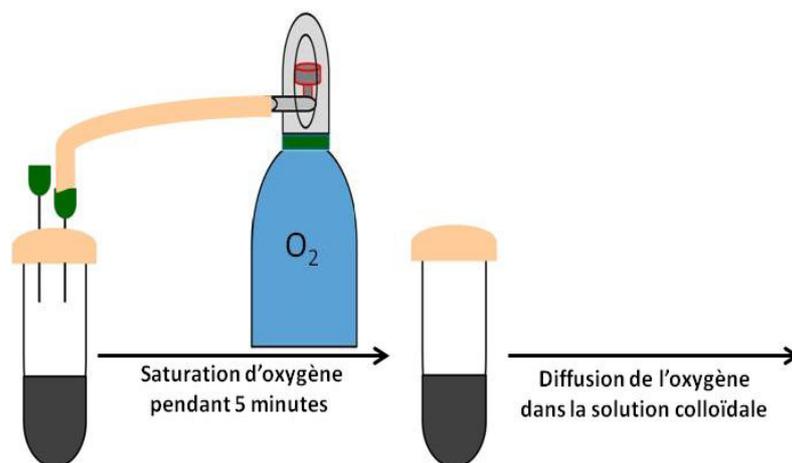


Figure 58 : Schéma pour le protocole d'oxydation des nanocristaux de cobalt hc

## 2.1 Etude structurale des nanocristaux $\text{Co}_{\text{hc}}@\text{CoO}$

Afin d'étudier la cinétique d'oxydation des nanocristaux métalliques, les images MET ont été prises à 0,5 h, 24 h et 48 h après le début du processus d'oxydation, c'est-à-dire après le début de la diffusion de  $\text{O}_2$  dans la solution. Cette étude montre qu'une couche d'oxyde autour des nanocristaux se forme rapidement (en moins de 30 minutes). La formation de cette couche d'oxyde ne diminue pas la stabilité des nanocristaux, qui ne coalescent pas au moins jusqu'à 2 jours, ce qui signifie que l'oleylamine continue de passiver efficacement les nanocristaux.

L'analyse structurale comparative des nanocristaux de cobalt non oxydés (natifs) et oxydés a été effectuée, en faisant le comptage de 300 nanocristaux (natifs, cœur métallique et cœur-coquille), sur des échantillons à 0,5 h, 24 h et 48 h. Les histogrammes de la Figure 59 montrent clairement la diminution progressive de la taille du cœur de cobalt au profit de la coquille de  $\text{CoO}$  lors du processus d'oxydation. Le cœur de  $\text{Co}$  métallique, initialement de 6,5 nm, passe à 4,9 nm après 30 minutes, et continue à diminuer en taille jusque 3,0 nm après 48 heures. En contrepartie, nous observons la croissance régulière de la coquille d'oxyde dont l'épaisseur est de 1,7 nm après 30 minutes, pour arriver à 3,0 nm après 48 h (Figure 59).

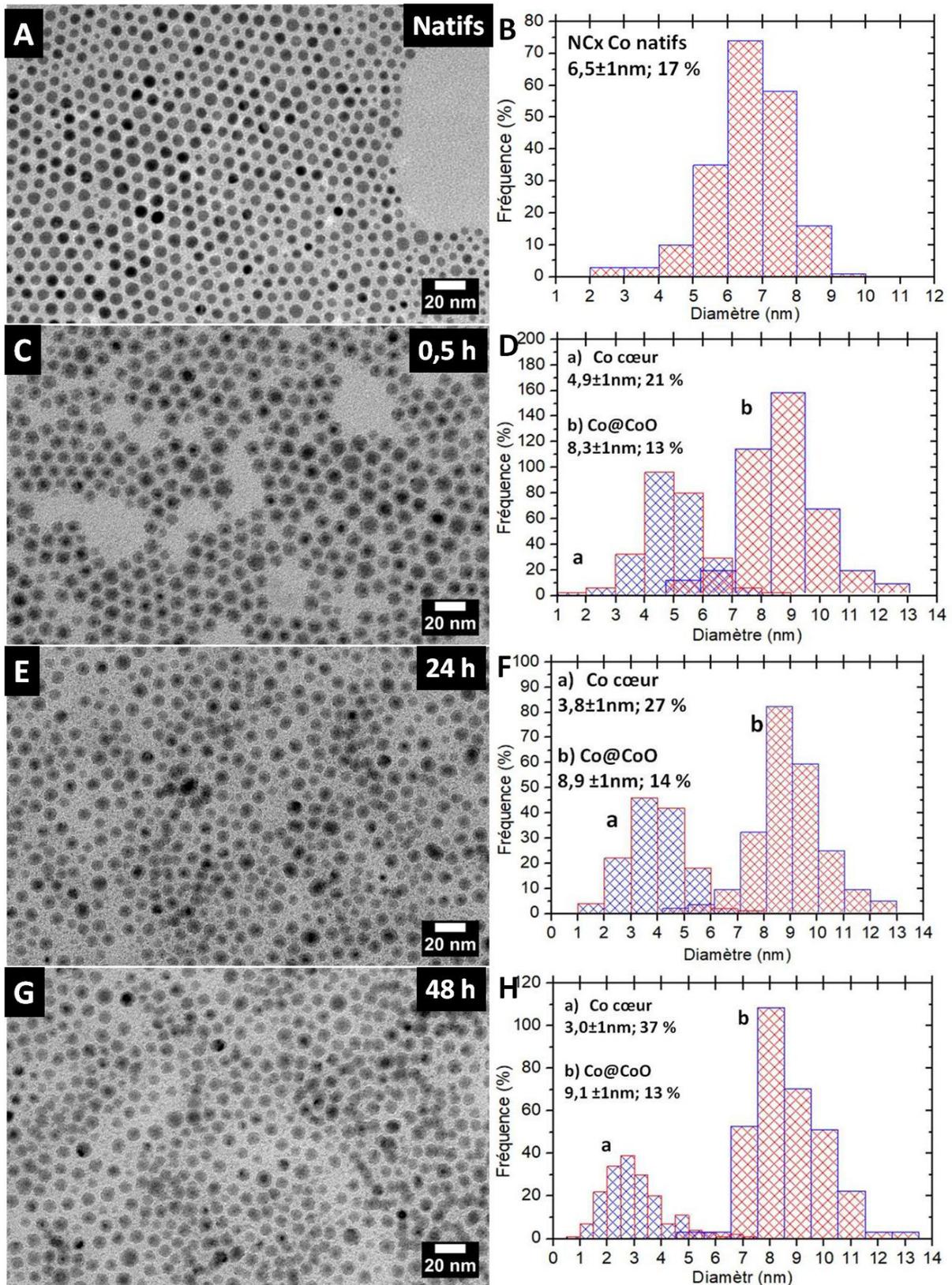
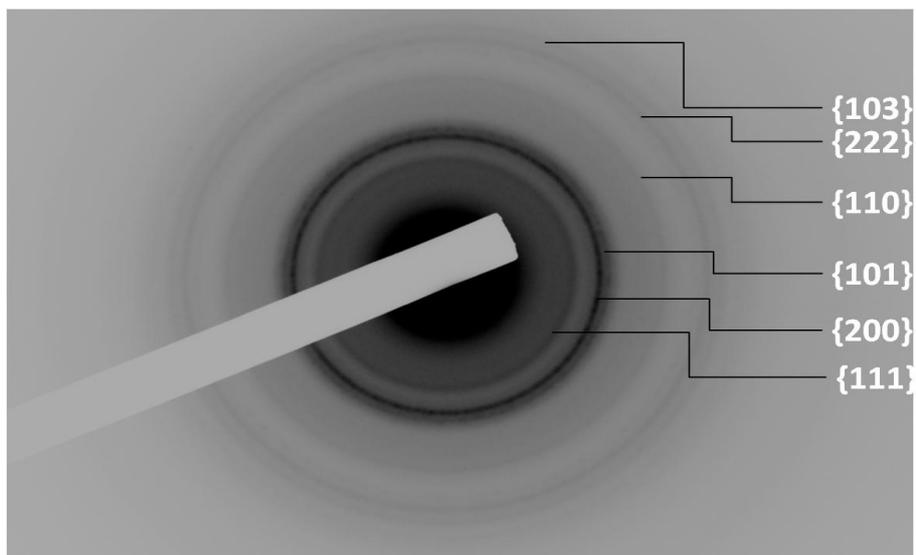


Figure 59 : Images MET de l'effet d'oxydation au nanocristaux Co-hc, pendant le temps : A) nanocristaux natifs, C) 30 minutes après oxydation, E) 24 h après oxydation, G) 48 h. B), D), F) et H) diagrammes de distributions associés

Par conséquent, l'oxydation des nanocristaux de Co-hc s'accompagne par une augmentation progressive de leur taille globale de 6,5nm (natifs) à 8,3, 8,9 et 9,1 nm. La polydispersité en taille des nanocristaux oxydés est similaire à celles des nanocristaux natives, de l'ordre de 13%, en revanche, celle des cœurs (et donc des coquilles) est élevée, de l'ordre de 30%.

Ce résultat constitue l'un des rares exemples dans la littérature de nanocristaux cœur (Co)/coquille (CoO) avec un cœur de Co-hc, obtenus par oxydation en solution des nanocristaux de Co-hc<sup>4</sup>. C'est par ailleurs, la première fois qu'ils sont obtenus en oxydant des nanocristaux de Co synthétisés par la dismutation d'un sel organométallique. Les études menées précédemment au laboratoire par le Dr. Costanzo<sup>3</sup> montrent que l'oxydation en solution des nanocristaux de Co-cfc (obtenues par voie micellaire) favorise une coquille de CoO (détectable en MET) seulement après une douzaine de jours. L'oxydation plus rapide des nanocristaux de Co-hc comparativement aux nanocristaux de Co-hc (à taille égale) s'explique par les agents de passivation qui sont différents. Les nanocristaux de Co-cfc sont passivés de molécules d'acide dodécanoïque qui sont liés à la surface métallique, de façon covalente<sup>3</sup> favorisant leur grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation. En revanche, les nanocristaux de Co-hc sont passivés d'oleylamine dont l'interaction avec le métal est moins importante, ce qui favorise son oxydation (voir Chapitre 2). Par ailleurs, la stabilité des nanocristaux Co<sub>hc</sub>@CoO obtenus dans notre étude (sur au moins 2 jours), indique que l'oleylamine stabilise suffisamment l'oxyde de cobalt pour éviter la coalescence entre les nanocristaux. Ce résultat est en bon accord avec la littérature<sup>5</sup>.

Pour déterminer le type d'oxyde formé dans la coquille entourant le cobalt, une diffraction électronique a été réalisée. L'oxydation des nanocristaux peut conduire à l'obtention de deux types d'oxydes, d'une part la structure spinelle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, qui est l'espèce chimique d'oxyde la plus stable et la plus commune (mais elle est souvent obtenue à plus haute température)<sup>6</sup>, et d'autre part la formation de la structure type spinelle CoO<sup>7</sup>. La Figure 60 présente l'image de diffraction électronique de nanocristaux de Co<sub>hc</sub>@CoO obtenus à 30 minutes. Nous pouvons observer les plans cristallins (103), (110) et (101) correspondant au cobalt-hc, ainsi que les plans (222), (200) et (111) caractéristiques d'une structure spinelle CoO (Tableau 15).



**Figure 60 : Image de la diffraction électronique d'un échantillon de la solution colloïdale  $\text{Co}_{\text{hc}}@ \text{CoO}$ , 30 minutes après d'avoir être soumis à l'oxydation.**

Le Tableau 15 montre la comparaison des plans cristallins mesurés et calculés des nanocristaux de cobalt de type hc, les plans cristallins du CoO, et finalement une troisième comparaison est également faite avec les plans cristallins caractéristiques du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

L'étude HRTEM (Figure 61 A et B) montre que les nanocristaux de Co synthétisés par dismutation d'un sel organométallique sont monocristallins. Des plans réguliers caractérisés par une distance de 1,97 Å et 2,11 Å sont typiques des plans (100), (002) respectivement du Co-hc. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par diffraction électronique ainsi qu'avec ceux publiés lors d'une étude précédente<sup>8,9</sup>.

La même étude menée sur les nanocristaux soumises à l'oxydation pendant 2 jours, montre clairement un contraste cœur/coquille (Figure 61 C). Le diamètre du cœur et l'épaisseur de la coquille sont respectivement égaux à 4,3 nm et 3,0 nm. Le cœur de Co-hc présente les mêmes caractéristiques cristallines que les nanocristaux avant oxydation. L'ensemble de la coquille est constitué de domaines cristallisés avec différentes orientations. Les plans du cœur sont caractérisés par une distance de 1,93 Å et 2,02 Å typiques des plans (110) et (002) du Co-hc et le plan (222) caractérise la coquille CoO avec une distance de 1,24 Å.

Tableau 15 : Comparaison des plans cristallins de nanocristaux de cobalt natifs, nanocristaux Co@CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Co <sub>hc</sub> @CoO	<i>hkl</i>	Co hc d <sub>hkl</sub> référence <sup>8</sup>	<i>hkl</i>	CoO d <sub>hkl</sub> référence <sup>10</sup>	<i>hkl</i>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> d <sub>hkl</sub> <sup>11</sup>	<i>hkl</i>
						4,66	{111}
						2,80	{220}
2,50	{111}			2.48	{111}		
						2,43	{311}
						2,33	{222}
2,08	{200}			2.12	{200}		
		2.06	{100}				
						2,02	{400}
1,96	{002}	1.97	{002}				
		1.87	{101}				
		1.66	{102}			1,65	{422}
						1,55	{511}
				1.53	{220}		
						1,42	{440}
				1.28	{311}	1,27	{620}
1,26	{110}	1.25	{110}	1.25	{222}		
						1,23	{533}
						1,21	{622}
1,20	{220}	1.20	{220}				
						1,16	{444}
1,15	{103}	1.14	{103}			1,13	{711}
						1,08	{642}
		1.04	{201}			1,05	{731}
						1,01	{800}
						0,95	{822}
						0,93	{751}
						0,92	{662}

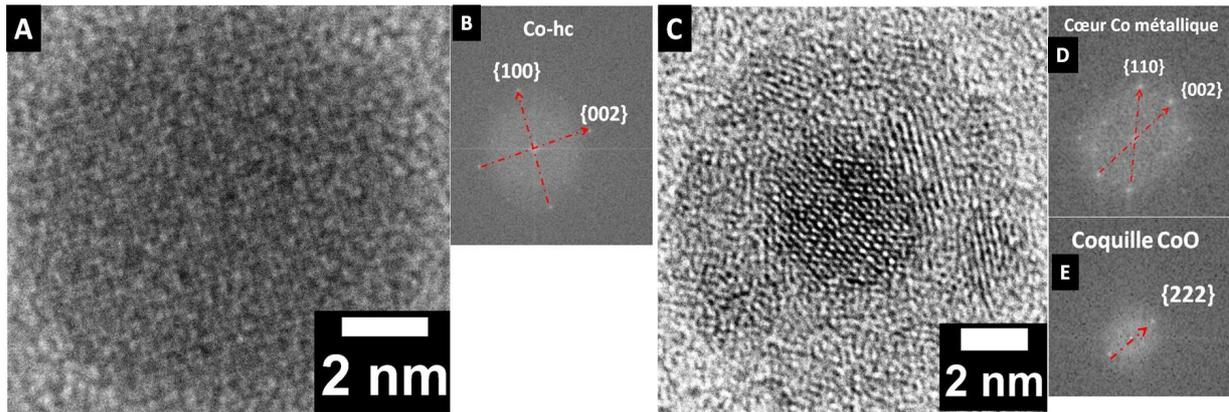


Figure 61 : Images HRTEM des nanocristaux cobalt natifs et après être soumis à une oxydation : A) nanocristaux Co-hc natifs, C) nanocristaux Co@CoO (après 2 jours soumis à l'oxydation), B), D) et E) FFT associés au nanocristaux natifs et oxydés respectivement.

Ce résultat montre clairement un effet de la nanocristallinité du cobalt sur le processus d'oxydation. En effet, le même processus d'oxydation utilisé lors d'une étude précédente pour oxyder des polycristaux de Co cfc a montré que la coquille d'oxyde CoO résultante est très peu cristallisée<sup>3</sup>. Ce résultat montre qu'une cristallinité importante de la coquille de CoO nécessite un nanomatériau de départ très bien cristallisé. Inderhees et al<sup>12</sup>., proposent que la formation de l'oxydation s'effectue avec une forte préférence dans le plan cristallographique (100), entraînant une croissance épitaxiale d'une interface oxyde. Gazzadi et al<sup>13</sup>., montre que la croissance épitaxiale de l'oxyde s'effectue selon le plan cristallin (110) du CoO, ces résultats sont proposées à partir d'étude sur le matériau massif CoO. Les résultats obtenus jusqu'à présent ne sont que le début de l'étude de l'oxydation des nanocristaux Co-hc nanocristalline, sans déterminer dans quel plan cristallographique l'interface d'oxyde est formée.

### 3. Etude magnétique des Nanocristaux Co<sub>hc</sub>@CoO

L'étude des propriétés magnétiques est menée par magnétométrie VSM sur un échantillon obtenu par évaporation à 45 °C de 200 µl d'une solution colloïdale ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L) de nanocristaux de Co<sub>hc</sub>@CoO ayant été soumis à l'oxydation pendant 4 jours (Figure 62).

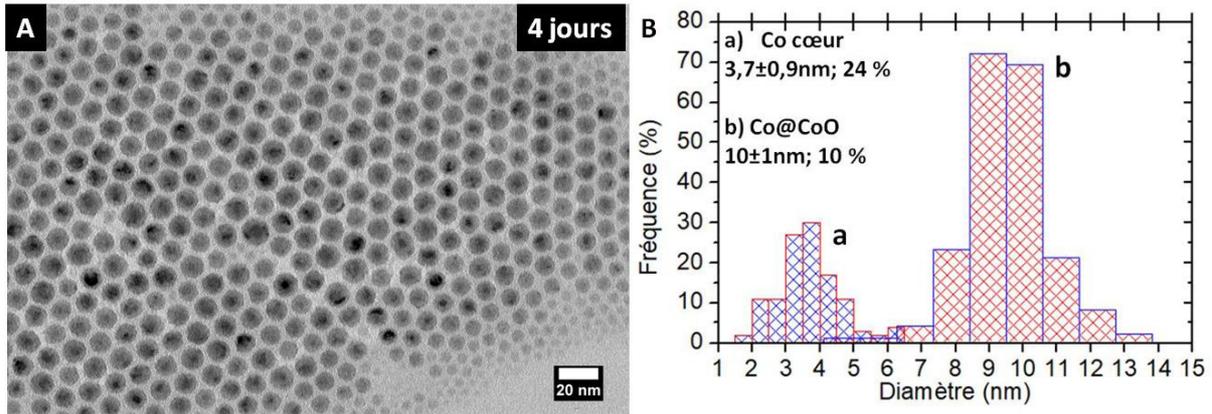


Figure 62 : Echantillon de nanocristaux Co@CoO employée sur les mesures de magnétisme : A) nanocristaux Co@CoO après 4 jours d'avoir été soumis à l'oxydation, B) diagramme de distribution des cœurs Co métallique et Co@CoO.

Afin de mettre en évidence un éventuel effet d'interaction d'échange entre le cœur métallique ferromagnétique (FM) et la coquille d'oxyde CoO antiferromagnétique (AFM), dans les nanocristaux Co@CoO obtenus après 4 jours d'oxydation, nous réalisons une courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique (hystérèse) en refroidissant sous un champ de 5 T depuis 300 K jusqu'à 3K (mode « field cooling » ou FC). Avant refroidissement, les spins du matériau FM sont alignés parallèlement tandis que ceux du matériau AFM sont désorientés. Le processus de refroidissement depuis  $T > T_N$  ( $T_N$  : la température Néel du CoO égale à 293 K<sup>14</sup>) jusqu'à  $T < T_N$ , favorise l'alignement dans la configuration antiparallèle, des spins du matériau AFM. Si un couplage existe entre les deux matériaux, les spins interraciaux, dans le cœur FM et dans la coquille AFM sont alignés dans la même direction. Quand le champ, lors de la mesure, est inversé (vers les valeurs négatives), les spins dans le matériau FM commence à se retourner. En revanche, si l'anisotropie du matériau AFM est suffisamment grande (comme ce doit être le cas pour le CoO cristallisé), leurs spins restent fixes. De fait, ces derniers tendent à retenir le retournement des spins du Co FM. Le champ magnétique nécessaire à l'inversion de l'aimantation dans le matériau FM est donc supérieur comparativement au cas sans couplage FM/AFM. A l'inverse, lorsque le champ magnétique revient vers les valeurs positives, le retournement de spin dans le matériau FM est facilité, comparativement au cas sans couplage FM/AFM. La conséquence se manifeste par une dissymétrie de la courbe d'hystérèse le long de l'axe du champ magnétique.

En refroidissant sous champ, l'hystérèse que nous obtenons montre un déplacement significatif vers la gauche (en noir) qui n'existe pas sur l'hystérèse obtenue en refroidissant en absence de champ magnétique (mode ZFC) (en rouge) (Figure 63 A). Ce déplacement est caractéristique d'un champ d'échange ( $H_{EB}$ ) résultant d'une interaction d'échange à l'interface FM/AFM des nanocristaux.

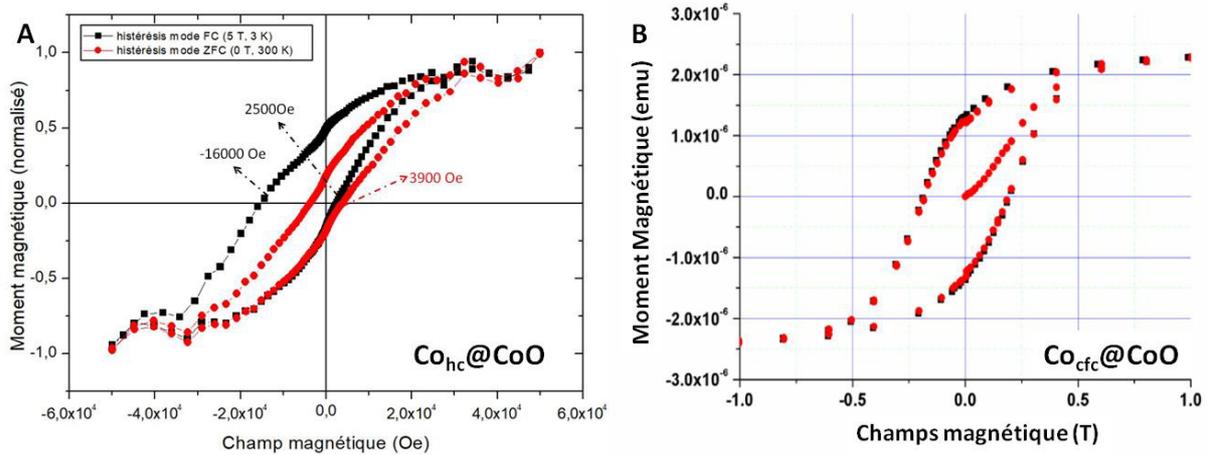


Figure 63 : Cycles d'hystérésis en mode ZFC-FC. A)  $\text{Co}_{\text{hc}}@ \text{CoO}$  montrant un comportement d'échange de bails à l'interface AFM-FM des nanocristaux, par l'asymétrie des boucles. B)  $\text{Co}_{\text{cfc}}@ \text{CoO}$  de référence en montrant la symétrie des courbes, et pour tant sans un comportement d'échange bails.

Le déplacement des hystérésis permet de déterminer le champ d'échange ( $H_{\text{EB}}$ ) des nanocristaux, à partir de l'équation suivante<sup>15</sup> :

$$H_{\text{EB}} \left( = \frac{|H_{\text{C}}^- + H_{\text{C}}^+|}{2} \right) \quad \text{Équation 6}$$

Où  $H_{\text{C}}^-$  et  $H_{\text{C}}^+$  sont les forces coercitives négatives et positives obtenues dans l'hystérésis en mode FC. La valeur  $H_{\text{EB}}$  obtenue est d'environ 6750 Oe ( $\sim 0,67$  T). Comparativement aux valeurs trouvées dans la littérature pour des nanocristaux de  $\text{Co}@ \text{CoO}$ <sup>16</sup>, cette valeur est plus importante. La valeur élevée du  $H_{\text{EB}}$  est attribuée à la présence de l'interface  $\text{Co}/\text{CoO}$  très bien cristallisée dans les nanocristaux cœur/coquille. Il est probable que la croissance de la coquille de  $\text{CoO}$  sur le cœur de cobalt métallique soit épitaxiale.

L'étude magnétique des nanocristaux de  $\text{Co}_{\text{cfc}}@ \text{CoO}$  menée précédemment au laboratoire<sup>3</sup>, révèle une augmentation du champ coercitif sans dissymétrie, par comparaison avec les nanocristaux de  $\text{Co-cfc}$  référence (Figure 63 B). Ce comportement a été attribué soit à l'absence d'interaction d'échange soit à l'anisotropie magnétocristalline trop faible de la coquille de  $\text{CoO}$ , tous deux induits par un degré de cristallinité trop faible de l'interface  $\text{Co}/\text{CoO}$ . Quoi qu'il en soit, en comparant les résultats obtenus avec les nanocristaux de  $\text{Co}_{\text{hc}}@ \text{CoO}$  obtenus dans cette thèse et les nanocristaux de  $\text{Co}_{\text{cfc}}@ \text{CoO}$ , nous mettons clairement en évidence un effet de la nanocristallinité du cœur, de la coquille et de l'interface  $\text{Co}/\text{CoO}$  sur l'effet d'interaction d'échange magnétique.

## Conclusion

Ces résultats préliminaires montrent que la diffusion lente de l'oxygène dans une solution colloïdale de nanocristaux de Co-hc passivés d'oleylamine, dispersés dans le toluène, permet la formation de nanocristaux  $\text{Co}_{\text{hc}}@ \text{CoO}$  caractérisées par un cœur de Co métallique, une coquille CoO et une interface Co/CoO bien cristallisés. L'étude cinétique menée sur deux jours montre que le diamètre du cœur de cobalt métallique diminue progressivement au profit de la coquille de CoO. A deux jours, le diamètre du cœur métallique et l'épaisseur du CoO sont tous deux égaux à environ 3 nm, indiquant une augmentation globale de la taille des nanocristaux expliquée par la densité moins grande du CoO comparativement au CoO ainsi, de fait, à un possible aplatissement des nanocristaux oxydés sur le substrat. L'étude magnétique menée en réalisant la courbe d'hystérésis en mode FC, met en évidence une importante interaction d'échange entre le cœur et la coquille induite par l'interface Co (ferromagnétique) Co/CoO (antiferromagnétique) bien cristallisée. Ce résultat constitue l'un des rares exemples de nanocristaux  $\text{Co}@ \text{CoO}$  caractérisées par une telle interaction d'échange. Par comparaison avec la même étude menée précédemment avec des nanocristaux  $\text{Co}_{\text{ctc}}@ \text{CoO}$  mal cristallisées, nous mettons en évidence d'une part, l'effet de la nanocristallinité du Co sur la nanocristallinité de la coquille de CoO. D'autre part, nous mettons clairement en évidence l'importance de la nanocristallinité du cœur métallique Co, de la coquille CoO et de l'interface Co/CoO sur l'effet de l'interaction d'échange magnétique.

## Bibliographie

- (1) Schuller, I. K. Exchange Bias. **1999**, 192.
- (2) Tsang, C. Magnetism of Small Magnetoresistive Sensors (Invited). *J. Appl. Phys.* **1984**, 55 (6), 2226–2231.
- (3) Costanzo, S. Synthèse, Caractérisation et Spectroscopie de Nanoparticules de Co et (Coeur) Co/(Coquille) CoO Auto-Organisées, Université Pierre et Marie Curie, 2017 (thèse).
- (4) Yang, Z.; Lisiecki, I.; Walls, M.; Pileni, M. P. Nanocrystallinity and the Ordering of Nanoparticles in Two-Dimensional Superlattices: Controlled Formation of Either Core/Shell (Co/CoO) or Hollow CoO Nanocrystals. *ACS Nano* **2013**, 7 (2), 1342–1350.
- (5) Tracy, J. B.; Weiss, D. N.; Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. Exchange Biasing and Magnetic Properties of Partially and Fully Oxidized Colloidal Cobalt Nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, 72 (6), 1–8.
- (6) Smith, W. L.; Hobson, A. D. The Structure of Cobalt Oxide,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, 29 (2), 362–363.
- (7) Jauch, W.; Reehuis, M.; Bleif, H. J.; Kubanek, F.; Pattison, P. Crystallographic Symmetry and Magnetic Structure of CoO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, 64 (5), 2–4.
- (8) Meziane, L. Nanomatériaux Mono et Bimétalliques à Forte Anisotropie Magnétique, Sorbonne Université, 2016 (Thèse).
- (9) Vivien, A. Complexes de Cobalt(I) : Synthèse Raisonnée de Nanocristaux Mono- Ou Bimétalliques et Applications Catalytiques, Sorbonne Université, 2018 (thèse).
- (10) Petit, C.; Wang, Z. L.; Pileni, M. P.; Marie, P. Seven-Nanometer Hexagonal Close Packed Cobalt Nanocrystals for High-Temperature Magnetic Applications through a Novel Annealing Process. **2005**, 15309–15316.
- (11) Su, D.; Dou, S.; Wang, G. Single Crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocrystals Exposed with Different Crystal Planes for Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Sci. Rep.* **2014**, 4.
- (12) Inderhees, S. E.; Borchers, J. A.; Green, K. S.; Kim, M. S.; Sun, K.; Strycker, G. L.; Aronson, M. C. Manipulating the Magnetic Structure of Co Core/CoO Shell Nanoparticles: Implications for Controlling the Exchange Bias. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101 (11), 1–4.
- (13) Gazzadi, G. C.; Borghi, A.; Di Bona, A.; Valeri, S. Epitaxial Growth of CoO on the (001) Surface of Bet Cobalt. *Surf. Sci.* **1998**, 402–404 (July 1997), 632–635.
- (14) Bean, W. H. M. and C. P. New Magnetic Anisotropy. *Physica Rev.* **1956**, 102, 1413–1414.
- (15) Chandra, S.; Khurshid, H.; Phan, M. H.; Srikanth, H. Asymmetric Hysteresis Loops and Its Dependence on Magnetic Anisotropy in Exchange Biased Co/CoO Core-Shell Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101 (23).
- (16) Radu, F.; Etzkorn, M.; Siebrecht, R.; Schmitte, T.; Westerholt, K.; Zabel, H. Interfacial Domain Formation during Magnetization Reversal in Exchange-Biased CoO/Co Bilayers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, 67 (13), 1–11.

## Conclusions générales :

Dans ce travail de thèse, deux types de nanocristaux de cobalt de structures cristallines différentes (cfc et hc) ont été utilisés pour mener l'étude comparative de la croissance des supercristaux de nanocristaux de cobalt hc et de nanocristaux cfc. Les supercristaux étudiés sont caractérisés par trois méthodes : des films induits par une croissance hétérogène, des cristaux colloïdaux induits par une croissance homogène et des colonnes obtenues sous l'application d'un champ magnétique lors du dépôt.

Ici est rapportée l'optimisation du traitement post-synthèse des nanocristaux de cobalt hc, la diminution de la polydispersité dans un processus de vieillissement des nanocristaux à température ambiante, favorisant le mûrissement d'Oswald (croissance des nanocristaux) et l'obtention de dispersions de faible taille.

Nous proposons un protocole d'élimination de l'excès d'oleylamine dans la solution colloïdale de nanocristaux de cobalt hc, qui peut favoriser, sous certaines conditions, les organisations 2D et 3D, grâce aux interactions de Van der Waals.

Une nouvelle méthode de changement de ligand est proposée dans les nanocristaux de cobalt hc (10 % OAm), de l'oleylamine à l'acide dodécanoïque. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge mettent en évidence le changement réussi entre les agents passivants. On observe les bandes d'absorption d'une liaison covalente de l'acide carboxylique dans les nanocristaux de cobalt, sans avoir de trace d'oleylamine ou d'un complexe formé entre l'oleylamine et l'acide dodécanoïque. Après augmentation au-delà d'une valeur critique, de la concentration d'acide dodécanoïque lors de l'échange de ligands, la saturation en agents passivants est atteinte ce qui est mis en évidence par l'augmentation de la bande d'absorption ( $\sim 1691\text{cm}^{-1}$ ) caractéristique de C=O, indiquant qu'il n'est plus lié de manière covalente à la surface des nanocristaux, mais plutôt sous une forme libre.

Le comportement ferromagnétique et superparamagnétique à la température ambiante des nanocristaux de cobalt hc et cfc sont observés en accord avec leur diamètre critique calculé : 8 nm (Co-hc) et 9 nm (Co cfc).

Nous ne pouvons pas conclure avec précision un effet de la nanocristallinité sur le mécanisme de formation des supercristaux, en revanche, nous avons constaté un effet de la quantité d'oleylamine, qui joue un rôle déterminant dans la croissance et l'organisation des supercristaux, soit dans les films supercristallins soit dans les cristaux colloïdaux. La caractérisation structurale des films

supercrystallins de nanocristaux de cobalt cfc est en bon accord avec les analyses structurales des supercristaux précédemment publiées en laboratoire, d'autre part les analyses structurales et magnétiques des supercristaux avec des nanocristaux hc ne peuvent être effectuées en raison de problèmes techniques.

En bon accord avec les résultats obtenus lors de précédentes études menées sur la formation de supercristaux en colonnes de nanocristaux de cobalt cfc, nous constatons que le volume déposé d'une solution colloïdale de nanocristaux de cobalt, lors de l'application un champ magnétique externe lors du dépôt, joue un rôle important dans la formation des structures allongées. En utilisant le toluène comme solvant de dispersion, nous obtenons des plots, tandis que l'hexane favorise la formation de colonnes effondrées. L'analyse GISAXS réalisée sur des supercristaux de cobalt cfc, met en évidence une éventuelle organisation interne type cubique face centrée.

L'ensemble des études montre l'importance du choix du couple solvant/ligand sur la croissance des supercristaux.

En utilisant un protocole d'oxydation contrôlé en solution ayant favorisé, lors d'une étude précédente, la formation de nanocristaux  $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$ , nous avons obtenu des nanocristaux  $\text{Co}_{\text{hc}}@\text{CoO}$ . L'analyse MET a déterminé que l'oxydation des nanocristaux de Co hc a eu lieu en très peu de temps (30 minutes) après le début du processus d'oxydation contre 2 semaines dans le cas des nanocristaux de Co-cfc. La diffraction électronique effectuée pour les nanocristaux oxydés montre la formation de CoO bien cristallisé et non de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les propriétés magnétiques montrent l'obtention d'une asymétrie des cycles d'hystérésis, due à l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline dans les nanocristaux, par l'échange de moments magnétiques entre le cœur de cobalt ferromagnétique et la coquille de CoO antiferromagnétique. Ce comportement n'étant pas observé dans les nanocristaux  $\text{Co}_{\text{cfc}}@\text{CoO}$ , nous pouvons donc conclure qu'il y a un effet de la nanocristallinité initiale des nanocristaux de cobalt sur la croissance épitaxiale d'une interface oxyde.

Les résultats obtenus dans ce travail doctoral, permettent de mieux comprendre les mécanismes de formation des supercrystals. La perspective de ce travail est de réaliser la caractérisation structurale (GISAXS) et les aimants (VSM) des supercristaux obtenus à partir de nanocristaux de cobalt hc, ce qui donnerait une idée plus précise des résultats précédemment présentés.

# Annexes

## A1. Microscope électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est devenue le premier outil de caractérisation microstructurale des matériaux. Il a été inventé en 1931 par Ernst Ruska. Un MET est un outil d'analyse permettant la visualisation et l'analyse d'échantillons à l'échelle microscopique ou nanométrique. L'emploi d'un faisceau d'électrons hautement énergétiques sous vide, permet la "transmission" d'électrons sur l'échantillon. Essentiellement, le microscope crée une image conventionnelle en certaines parties du matériau, qui arrêtent ou dévient les électrons plus que d'autres, pour tant les électrons transmis sont prélevés sous l'échantillon sur un écran phosphorescent ou par une caméra<sup>1,2</sup>.

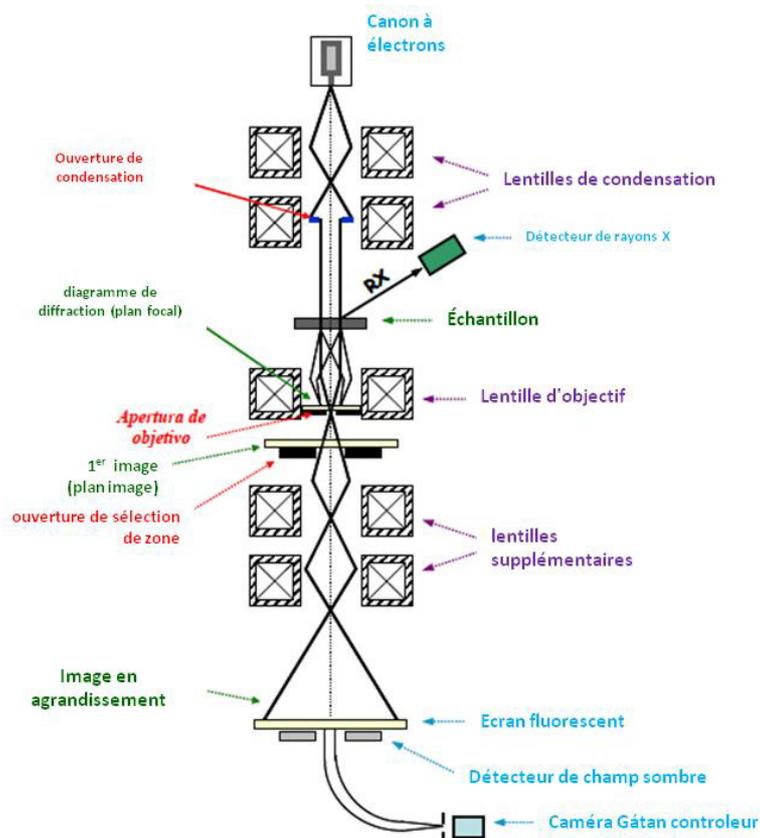


Schéma en montrant le microscope électronique à transmission (MET)

### A1.1 Diffraction électronique par MET

D'autre part, le microscope électronique à transmission, Il permet également d'étudier les structures cristallines, l'orientation des échantillons et la composition chimique des phases, des précipités et des contaminants par la diffraction des électrons<sup>2</sup>.

### **A3. Microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)**

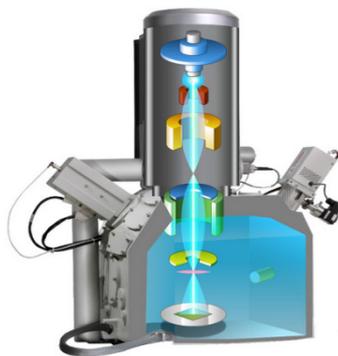
Fournit des images directes de la structure atomique des avions. Il est possible d'avoir des informations directes sur la structure cristallographique des images des formes matérielles. Cette technique est largement utilisée dans la caractérisation avancée des matériaux grâce à l'acquisition d'informations<sup>3</sup>.

### **A4. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Technique d'observation et de caractérisation des surfaces, utilise un faisceau d'électrons focalisé pour créer une image agrandie de l'échantillon. Les brèmes d'électrons sont scannées selon un motif de régularité sur la surface de l'échantillon et les électrons qui peuvent sortir de l'échantillon sont utilisés pour créer l'image. Les avantages du MEB, sont que les électrons forment des images à haute résolution avec des informations très détaillées sur la morphologie de l'échantillon, les défauts de surface, distribution des phases, etc<sup>2,4</sup>.

Le principe de formation du faisceau électronique est sensiblement le même du MET, une source d'électrons est accélérée grâce à un système de lentilles. Cependant, inversement au MET, le faisceau d'électrons est réfléchi et non transmis. Le MEB ne permet que, donc, une reconstitution de la surface de l'échantillon. Les observations faites au MEB permettent donc de reconstituer une image de la surface, soit une cartographie de l'échantillon et/ou de déterminer la composition chimiques d'une surface donnée.

Dans le premier cas, sont les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon à être détecté et à reconstituer l'image superficielle.



**Schéma en montrant le microscope électronique à balayage (MEB)**

## A5. Microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB-FEG)

La haute résolution d'un microscope électronique à balayage est caractérisée par une source d'électrons spéciale (FEG-Field Emission Gun), qui lui permet de travailler à basse tension. Comme le MEB, il permet d'effectuer la caractérisation des matériaux de surface, mais grâce à sa haute résolution, il est possible de caractériser jusqu'à une échelle nanométrique<sup>5</sup>.

## A6. Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

La méthode a été introduite en 1989 par Joanna Levine et Jerry Cohen. Le GISAXS est une technique de diffusion sensible à la surface. C'est une technique polyvalente et puissante qui permet d'étudier les objets nanométriques déposés en surface. Les rayons X diffusés à petits angles sont enregistrés par un détecteur 2D sensible aux rayons X. Dépend de la forme, de la taille et de l'arrangement des objets à la surface. L'avantage, en particulier pour les films minces, est la profondeur de pénétration limitée des rayons X dans l'échantillon, avec l'avantage d'une faible diffusion de fond du substrat<sup>6,7</sup>.

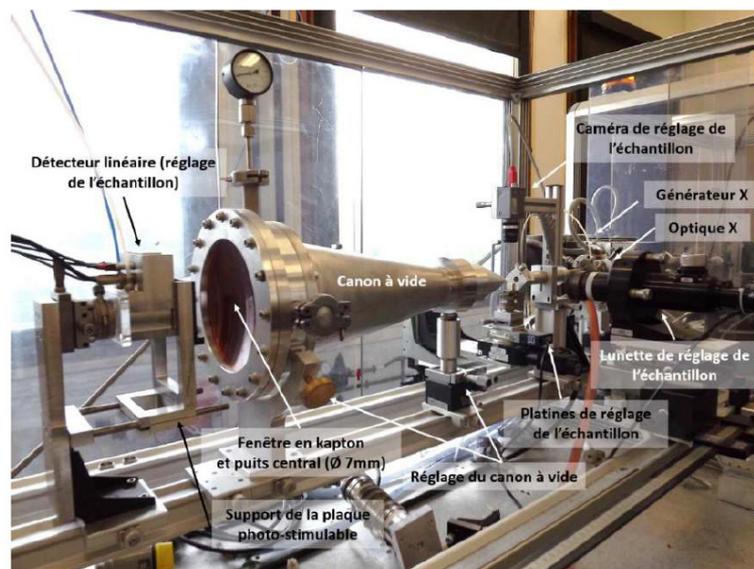


Schéma montrant les principaux composants de l'appareillage GISAXS

**Vecteur d'onde minimal mesurable** :  $0.3\text{nm}^{-1}$  (des valeurs plus faibles sont atteignables au prix d'une certaine perte d'intensité).

**Lunette de réglage** : permet de visualiser la position du faisceau incident sur l'échantillon (réglage de sa hauteur) ; c'est également une lunette auto-collimatrice, qui peut être utilisée pour régler l'orientation de l'échantillon

**Caméra de réglage** : elle permet de pré-régler rapidement le positionnement latéral de l'échantillon dans le faisceau ainsi que l'angle d'incidence de ce dernier.

**Canon à vide** : il permet de supprimer une fraction importante du diffusé par l'air, particulièrement intense à petits angles.

**Détecteur linéaire** : il permet de définir précisément les limites d'incidence du faisceau sur l'échantillon (les mesures en incidence rasante se font généralement en légère oscillation de l'échantillon).

**Le diagramme de diffraction final** : est enregistré sur une plaque photo-stimulable (seul le support de cette plaque est visible sur la figure).

## A7. Spectroscopie infrarouge par : Réflectance Totale Atténuée (ATR-IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'un des outils les plus puissants disponibles pour résoudre les problèmes de structure moléculaire et d'identification chimique. La région IR se situe entre la région visible et la région micro-ondes dans le spectre électromagnétique.

Les vibrations moléculaires sont associées à certains groupes fonctionnels, tandis que d'autres sont caractéristiques de la molécule entière. Les effets de ces vibrations sur les liaisons chimiques entre atomes sont regroupés en deux catégories :

a) le stretching (asymétrique ou symétrique)

b) la déformation ou flexion  $\delta$  (bending), qui est décrite par les formes de vibration :

- Scissoring ( $\sigma$ )
- Rocking ( $\rho$ )
- Wagging ( $\omega$ )
- Twisting ( $\tau$ )

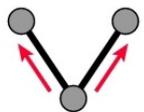
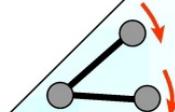
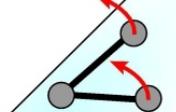
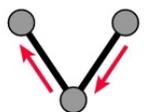
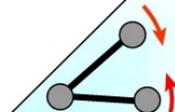
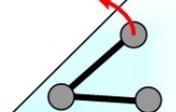
vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 symétrique	 bascule (rocking)	 balancement (wagging)
 asymétrique	 cisaillement (scissoring)	 torsion (twisting)

Schéma des vibrations moléculaires des certains groupes fonctionnelles.

Dans les études respectives sur le changement de liant, un Réflectance Totale Atténuée (ATR-IR) est utilisé, où cet équipement fonctionne en mesurant les modifications d'un faisceau infrarouge reflété en interne lorsque le faisceau entre en contact avec un échantillon. Le faisceau est dirigé vers un

cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé. La réflectance crée une onde évanescente qui s'étend à la surface du cristal et à l'intérieur de l'échantillon qui est en contact avec le cristal. Si l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde évanescente est atténuée. Le faisceau revient au cristal, puis quitte l'extrémité du cristal en direction le detector de l'équipement<sup>8,9</sup>.

## **A8. Calcule de la concentration atomique dans une solution colloïdale**

### **(spectroscopie UV-Vis)**

Pour calculer la concentration atomique dans une solution colloïdale de nanocristaux, on utilise un spectromètre UV-Vis. En utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = Cl\varepsilon \quad \text{Équation 7}$$

Avec

$$\varepsilon_{(650 \text{ nm})} = 350 \text{ L/*mol cm}$$

Connaissant la concentration atomique de la solution colloïdale, il est possible de déterminer la concentration des nanocristaux dans cette solution.

$$C_{NP} = C_{at} / \text{Nombre d'atomes par nanocristal } (N_{at}) \quad \text{Équation 8}$$

$$N_{at} = N_{Maille} * \text{No d'atomes par maille} \quad \text{Équation 9}$$

$$N_{Maille} = V_{NP} / V_{Maille} \quad \text{Équation 10}$$

$$V_{NP} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \quad \text{Équation 11}$$

$$V_{Maille} = (\text{Parametre de maille})^3 \quad \text{Équation 12}$$

Le nombre d'atomes par nanoparticule est calculé en fonction de la structure cristalline analysée (cfc ou hc)<sup>10</sup>.

## **A9. Magnétométrie SQUID**

La magnétométrie à SQUID est un détecteur de champ magnétique très sensible et il s'impose depuis sa découverte comme le magnétomètre capable de mesurer des champs magnétiques remarquablement faibles. Il est basé sur un détecteur supraconducteur qui est nommé Super Quantum Interference Device : détecteur supraconducteur à interférence quantique. Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones normales de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis un champ magnétique au travers de ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles). Cet anneau est un instrument capable de mesurer des champs magnétique de l'ordre de 0.1 nOe en utilisant des bobines de détection de taille macroscopique. Il est possible de faire des mesures en fonction de la température, jusqu'à quelques kelvins seulement. Dans le cadre de cette thèse un magnétomètre Cryogenic STDLTD S600 a été utilisé<sup>4,11</sup>.

## **A10. Vibrating Sample Magnetometer (VSM)**

Utilisé pour mesurer les propriétés magnétiques des matériaux. Le composant vibrant provoque une modification du champ magnétique de l'échantillon, qui génère un champ électrique dans une bobine basé sur la loi d'induction de Faraday. L'objet est de déterminer en fonction du champ appliqué et de la température, les propriétés magnétiques des couches minces de nanocristaux. L'échantillon se fait vibrer verticalement générant un courant électrique induit dans une ou plusieurs bobines de détection<sup>12-14</sup>.

## Bibliographie

- (1) Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy*; 2006.
- (2) Australia, M. MyScope <https://myscope.training/>.
- (3) Herrera-Ramirez, J. M.; Perez-Bustamante, R.; Aguilar-Elguezabal, A. *An Overview of the Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes*; Elsevier Inc., 2018.
- (4) Costanzo, S. Synthèse, Caractérisation et Spectroscopie de Nanoparticules de Co et (Coeur) Co/(Coquille) CoO Auto-Organisées, Université Pierre et Marie Curie, 2017 (Thèse).
- (5) NOVITOM. Microscopie SEM-FEG <http://www.novitom.com/fr/nos-technologies/microscopie-sem-feg/>.
- (6) Anton-Paar. Grazing-incidence small-angle X-Ray scattering (GISAXS) <https://wiki.anton-paar.com/en/grazing-incidence-small-angle-x-ray-scattering-gisaxs/>.
- (7) Website, G. community. GISAXS <http://gisaxs.com/index.php/GISAXS>.
- (8) Amézquita, F. *Fundamentos de La Espectroscopia Aplicada a La Instrumentacion Quimica*; Guanajuato, 2012.
- (9) Maxicours. Spectres atomiques et moléculaires <http://www.maxicours.com/se/fiche/6/0/410460.html>.
- (10) Kammoun, H. *Synthèse et Organisation de NP Métalliques (Au, Co) de Tailles et Formes Controlées*.
- (11) Clarke, J. *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*; 2006; Vol. 21.
- (12) Bonville, P. iramis cea [http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_sstechnique.php?id\\_ast=226](http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=226).
- (13) CNRS. Magnetometrie <http://magnetometrie.cnrs.fr/vsm/>.
- (14) Eistron. Theory of Operation for VSM <http://www.weistron.com/tech-abc/vsm-theory/>.