

Synthèse organométallique de nano-objets magnétiques aux propriétés physiques contrôlées

Catherine Amiens, Bruno Chaudret, Marc Respaud et Pierre Lecante

Résumé

Le potentiel d'utilisation des nanoparticules magnétiques (stockage de l'information, ferrofluides, inducteurs...) dans divers secteurs industriels et les limitations des méthodes physiques courantes d'élaboration motive la recherche de voies de synthèse alternatives. Nous allons voir que la synthèse organométallique permet l'obtention de nanoparticules isolées idéales pour l'étude fondamentale des propriétés physiques émergeant à l'échelle du nanomètre (aimantation et anisotropie accrues, structure cristalline originale) et de la relation propriétés physiques/environnement chimique. Ces études, en retour, ont permis le développement de nouveaux objets nanométriques. Notamment, des nanobâtonnets de cobalt, matériaux bien adaptés pour l'enregistrement magnétique haute densité, ont pu être synthétisés.

Mots-clés

Chimie organométallique, magnétisme, nanoparticules, structure cristallographique.

Abstract

Organometallic synthesis of magnetic nano-objects with controlled physical properties

The high potential for integration of magnetic nanoparticles in various industrial devices (as ferrofluids, dots for magnetic data storage, inductors...) associated with the limitation of the classical physical routes of elaboration motivate the investigation of new synthetic methods. As such, organometallic chemistry allows the synthesis of isolated magnetic nanoparticles ideal for the study of the physical properties which arise at the nanometer scale (increased magnetization and anisotropy, new crystalline structure) and the study of the relation between physical properties and chemical environment of the nanoparticles. In turn, these studies have promoted the synthesis of new nano-objects. Indeed, cobalt nanorods, well adapted materials for magnetic high density storage media, have been synthesized.

Keywords

Organometallic chemistry, magnetism, nanoparticles, crystallographic structure.

Introduction

Effets de réduction de taille pour des nanoparticules magnétiques

État intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule (NP) possède des propriétés chimiques (réactivité de surface, catalyse...) et physiques (structurales, magnétiques, électriques, optiques...) originales [1-2] qui résultent des effets de confinement et/ou de surface. Pour fixer les ordres de grandeur, une NP de 2 nm de diamètre contient environ 300 atomes dont la moitié sont les atomes sous-coordinés localisés en surface (*figure 1*).

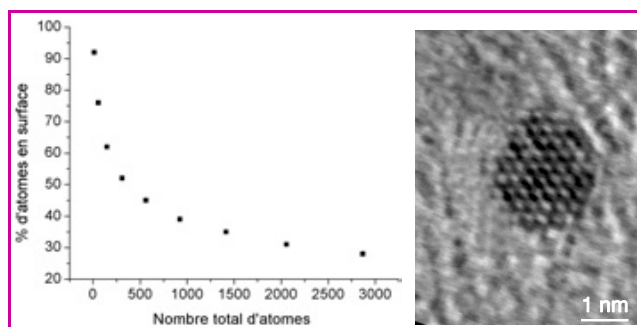


Figure 1 - % d'atomes en surface en fonction du nombre total d'atomes dans une NP de structure compacte et exemple d'une NP de platine, d'environ 300 atomes, de structure cubique à faces centrées, telle qu'observée au microscope électronique à transmission en haute résolution.

Dans un métal massif, la structure électronique est décrite par un diagramme de bandes d'énergie qui résulte du recouvrement de l'infinité d'orbitales atomiques. Dans le cas des métaux ferromagnétiques, le remplissage électronique fait apparaître un nombre différent d'électrons de spins up et down, ce qui conduit à une valeur non nulle du moment magnétique par atome : 2,20 magnéton de Bohr (μ_B) pour le fer, 1,72 μ_B pour le cobalt et 0,60 μ_B pour le nickel. Avec la réduction de taille des NP, les calculs de structure électronique font apparaître une transition graduelle de la structure de bandes vers la structure en niveaux d'énergie discrets de l'atome isolé qui s'accompagne d'une augmentation de la valeur du moment magnétique par atome [1]. Ces phénomènes ont été mis en évidence par des mesures sur des agrégats produits dans l'ultraviolet et étudiés *in situ*. En revanche, dans le cas de NP incluses dans des matrices ou déposées sur des substrats, élaborées par voies physiques ou chimiques, la vérification expérimentale de ces prévisions théoriques reste très problématique en raison des interactions entre les atomes de surface et le milieu environnant. D'une manière générale, l'ensemble des grandeurs fondamentales magnétiques telles que la température de Curie ou l'anisotropie magnétique sont modifiées. Cette dernière est pilotée par l'ordre cristallin, la forme et le rapport surface/volume. A ces petites tailles, l'anisotropie de surface joue un rôle croissant, ce qui doit conduire à une augmentation de l'anisotropie globale du matériau.

La structure adoptée par une NP métallique résulte du bilan de l'énergie de cohésion (liée à la force de la liaison

métal-métal et à la coordinence des atomes) et des contraintes générées par la surface (dues à la présence d'atomes sous-coordinés). Lorsque la proportion d'atomes de surface augmente, c'est-à-dire lorsque la taille de la NP diminue, celle-ci tend parfois à adopter une structure différente du massif, de façon à minimiser le nombre de facettes correspondant à des plans peu denses (et maximiser la coordinence en général) ou diminuer les distances métal-métal pour augmenter l'énergie de cohésion. Ainsi, différents calculs théoriques font apparaître des structures icosaédriques ou bien polytétraédriques stables aux très petites tailles [3-5].

Les résultats présentés ici sont issus d'une collaboration étroite entre chimistes et physiciens et concernent l'étude des systèmes magnétiques de petite taille à base de cobalt, dont au moins une dimension critique est inférieure à 20 nm.

Synthèse organométallique

Généralités

Pour que l'étude statistique des propriétés physiques des NP soit possible, le mode d'élaboration choisi doit permettre le contrôle de la taille moyenne des NP, de leur distribution en taille, très étroite autour du diamètre moyen, de leur dispersion et de leur état de surface.

De nombreuses méthodes sont développées dans le monde entier pour la formation de NP [6]. Elles relèvent soit d'une approche « top-down », c'est-à-dire du découpage du matériau massif en éléments de taille de plus en plus petite, soit de l'approche « bottom-up ». Cette deuxième approche considère les objets nanométriques comme des associations d'atomes et vise à contrôler ces associations, c'est-à-dire à synthétiser ces objets. Elle est donc *a priori* plus riche, tant par les nombreuses voies de synthèse pouvant être mises en œuvre que par la grande variété d'objets alors accessibles. Parmi les voies de synthèse les plus marquantes, qui ne diffèrent toutes que par la source d'atomes choisie, citons :

- l'évaporation d'une cible métallique suivie de la condensation contrôlée des atomes obtenus dans divers milieux (gaz, solvants...),
- la réduction chimique, radiolytique ou électrochimique d'un sel métallique,
- la décomposition d'un complexe organométallique.

D'autre part, le contrôle de la dispersion des NP peut être atteint par différentes techniques :

- adjonction d'un polymère au milieu de synthèse,
- confinement des NP dans des micelles,
- fixation de ligands en surface,
- exaltation des répulsions électrostatiques dans le cas de NP chargées...

Cependant, dans le cas de NP d'éléments facilement oxydables, dont notamment les éléments de transition de la première période, on cherchera à éviter la présence d'eau dans les milieux de synthèse. L'eau est en effet susceptible d'entraîner la formation d'une couche d'hydroxyde ou d'oxyde à la surface des NP qui en perturberait les propriétés. Il est préférable de travailler en solvant organique avec, comme agent de dispersion, des polymères organiques ou des ligands.

Synthèse organométallique

La voie organométallique s'impose alors puisque la plupart des complexes organométalliques sont très solubles en solvants organiques. De plus, le complexe organométallique

peut être choisi de façon à contenir le métal à bas degré d'oxydation (parfois même zéro), facilitant l'accès au métal. Parmi les plus employés actuellement, citons les complexes carbonyles tels que le pentacarbonyle fer ou l'octacarbonyle dicobalt, utilisés depuis plus de 40 ans dans ce domaine. Pourtant, ces complexes présentent l'inconvénient de libérer du monoxyde de carbone dans l'étape de synthèse des NP, ce qui peut altérer les propriétés de surface (voir ci-après). Les complexes oléfiniques sont des alternatives de choix puisqu'ils ne libèrent que des composés faiblement coordonnants et non toxiques lors de leur réaction de décomposition (figure 2).

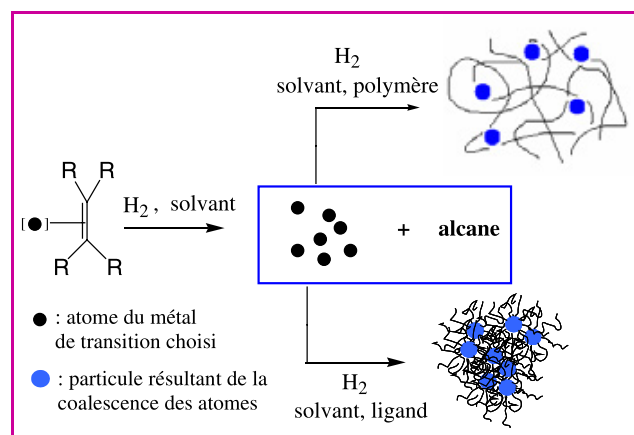


Figure 2 - Génération d'atomes métalliques par hydrogénation d'un complexe oléfinique et dispersion des particules dans différents environnements.

Les matrices polymères permettent d'obtenir des NP isolées, magnétiquement indépendantes ; les synthèses en présence de ligands conduisent à des assemblées denses de NP dont les distances interparticulaires dépendent de la longueur de chaîne du ligand en surface.

D'autre part, il a été montré que les complexes oléfiniques se décomposent très vite. Une forte concentration en atomes isolés est donc rapidement obtenue, condition nécessaire à la germination efficace des NP. La croissance des germes peut alors se poursuivre par addition d'atomes provenant soit de la réaction ultérieure du complexe organométallique en solution, soit de la réaction du complexe à la surface des germes, ou bien par coalescence des germes entre eux. Dans certains cas, il a pu être démontré que les conditions de réaction pouvaient être ajustées de façon à ce que le processus d'autocatalyse (décomposition du précurseur à la surface des germes) soit favorisé d'un point de vue cinétique. Dans ces conditions optimisées, qui séparent les phases de germination et de croissance, la distribution en taille des NP est extrêmement étroite et leur taille moyenne peut être ajustée en fonction de la quantité de précurseur introduite [7].

La voie de synthèse organométallique à partir de complexes oléfiniques présente donc plusieurs avantages :

- des conditions de synthèse douces (température et pression faibles), en atmosphère contrôlée,
- l'accès à des populations de NP de distribution en taille étroite,
- elle est particulièrement bien adaptée à l'étude de la relation taille-propriétés des NP puisque leur état de surface est contrôlable.

Pour synthétiser des NP de cobalt, nous avons utilisé comme précurseur organométallique le complexe η^3 -cyclooctadiényle η^4 -cyclooctadiène cobalt (I) (figure 3)

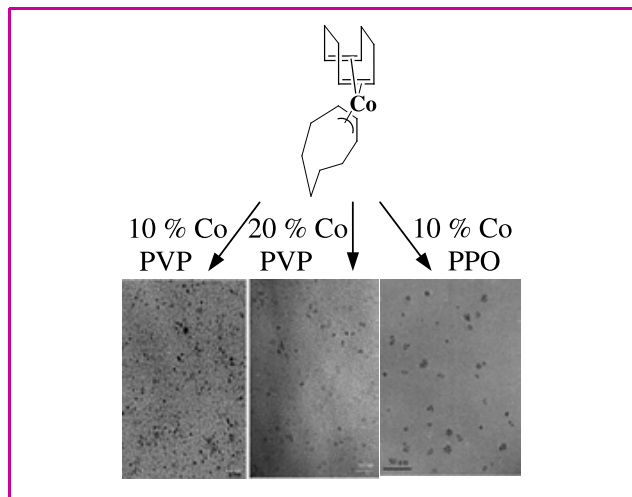


Figure 3 - Observation par microscopie électronique à transmission des particules de cobalt dispersées en matrice polymère.

qui réagit très rapidement en présence de dihydrogène. Son hydrogénation libère des atomes de cobalt et du cyclooctane, composé volatil facilement éliminé en fin de synthèse. La réaction est conduite soit en présence d'un polymère organique soit en présence de ligands (figures 2 et 4) selon que l'on désire obtenir des NP sphériques isolées ou des systèmes denses de NP de forme contrôlée.

Étude de nanoparticules indépendantes

Matrice dispersante

L'adjonction d'un polymère organique au milieu de synthèse permet d'obtenir des systèmes de très faible densité de NP parfaitement isolées les unes des autres (figure 2). Ceci permet d'atteindre leurs propriétés individuelles par la mise en œuvre de techniques statistiques de caractérisation.

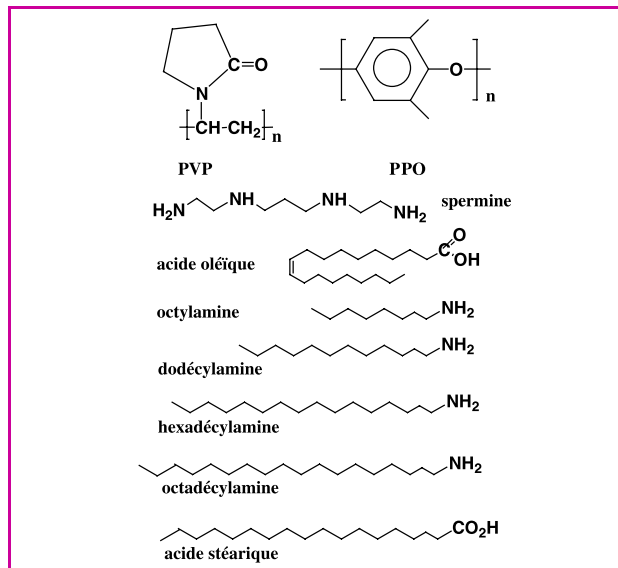


Figure 4 - Polymères et ligands utilisés pour la stabilisation de NP.

La taille moyenne des NP peut être modulée *via* le rapport massique métal/polymère initialement introduit : dans la poly(vinylpyrrolidone) (PVP), elle est de 1,6 (\pm 0,2) nm pour un taux de métal de 10 %, et de 2,0 (\pm 0,2) nm pour un taux de métal de 20 %. Pour obtenir des tailles plus grandes, il est nécessaire d'avoir recours à un couple polymère/solvant assurant un meilleur gonflement des chaînes polymères : l'emploi d'une solution de poly(diméthyl-2,5-phénylène oxyde) (PPO) dans l'anisole conduit cette fois à des NP de diamètre moyen 4,0 (\pm 0,5) nm. La figure 3 montre des images obtenues par microscopie électronique à transmission de chacun de ces échantillons. Sur ces trois préparations, nous avons étudié l'effet de réduction de taille et d'adsorption de ligands sur les grandeurs structurales et magnétiques (système cristallin, aimantation et anisotropie notamment). Les tableaux I et II regroupent les caractéristiques principales de ces échantillons.

Tableau I - Principales caractéristiques des NP de cobalt.

La taille et la morphologie des NP sont déterminées au microscope électronique à transmission.

Conditions de synthèse H ₂ (3 bar)	Morphologie	Taille (nm)	Structure	Moment magnétique par atome (μ_B) à 5 T	Anisotropie (10^5 J/m ³)
10 % Co/PVP, THF, 15 h	sphères	1,6 (\pm 0,2)	polytétraédrique	1,94 (\pm 0,05)	8,3 (\pm 0,5)
20 % Co/PVP, THF, 15h	sphères	2,0 (\pm 0,2)	polytétraédrique	1,83 (\pm 0,05)	7,3 (\pm 0,5)
10 % Co/PPO, anisole, 15 h	sphères	4,0 (\pm 0,5)	HC	1,71 (\pm 0,05)	5 (\pm 1)
Spermine/Co (1/1), THF, 12 h	sphères	4,0 (\pm 0,5)	HC	1,72 (\pm 0,05)	-----
Acide oléique/Co (1/1), anisole, 48 h	sphères	3,0 (\pm 0,2)	HC	1,72 (\pm 0,05)	-----
Acide oléique/Octylamine/Co (1/1/1), anisole, 48 h	bâtonnets	9,7 (\pm 0,5)	HC	1,72 (\pm 0,05)	-----
		x 17 (\pm 1)			
Acide oléique/Dodécylamine/ Co (1/1/1), anisole, 48 h	bâtonnets	8,2 (\pm 0,5)	HC	1,72 (\pm 0,05)	-----
		x 33 (\pm 2)			
Acide oléique/Hexadécylamine/ Co (1/1/1), anisole, 48 h	bâtonnets	5,4 (\pm 0,5)	HC	1,72 (\pm 0,05)	-----
		x 124 (\pm 5)			
Acide oléique/Octadécylamine/ Co (1/1/1), anisole, 48 h	bâtonnets	6,0 (\pm 0,5)	HC	1,72 (\pm 0,05)	-----
		x 47 (\pm 2)			
Cobalt massif			HC	1,72	5

Tableau II - Principaux résultats illustrant la relation taille-structure dans les NP.
 Pour une structure HC, la distance métal-métal correspond au paramètre a ; dans le cas du ruthénium, les paramètres a et c de la structure HC varient lors de la réduction de taille, ils sont donc tous deux rapportés dans le tableau.

Composition	Taille (nm)	Particules		Massif		
		Système cristallin	d_{M-M} (pm)	Métal	Système cristallin	d_{M-M} (pm)
Fe/PVP	8,0	CC	248	Fe	CC	248,2
Ni/PVP	6,0	CFC	249	Ni	CFC	249,1
Co/PPO	4,0	HC	249,7	Co	HC	a = 250,7 c = 407,0
Co/PVP	2,0	Structure non périodique, polytétraédrique	250,4			
Pt/PVP	1,5		CFC	274,0	Pt	CFC
Ru/PVP	1,1	HC	a = 267 c = 436	Ru	HC	a = 270,6 c = 428,1

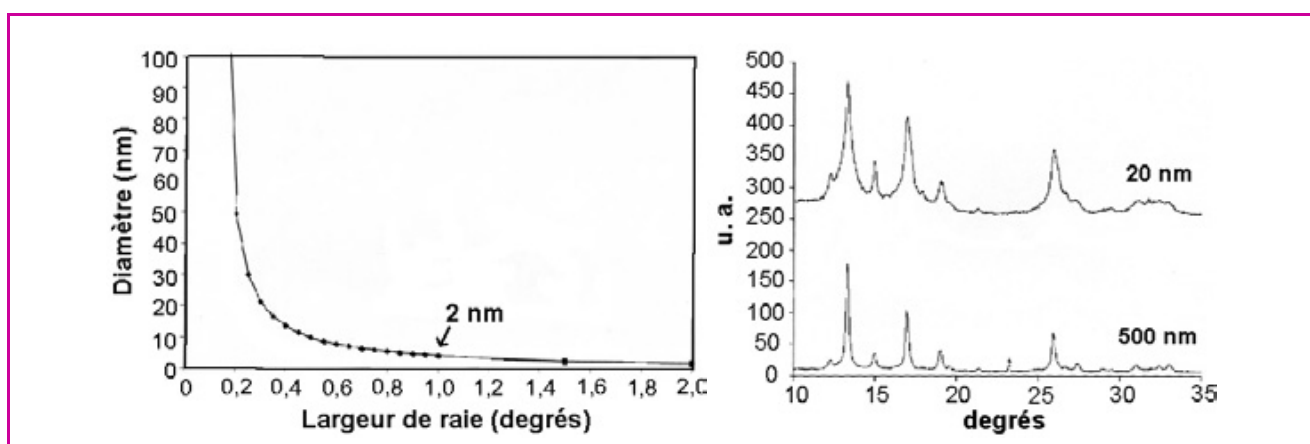


Figure 5 - Évolution de la largeur des raies de diffraction telle qu'observée sur des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour des NP de tailles décroissantes (à gauche, courtoisie F. Senocq) et illustration dans le cas de NP de SnO_2 de 20 et 500 nm (à droite, courtoisie C. Nayral).

Caractères structuraux

Pour des objets aussi petits, l'analyse classique d'un diagramme de diffraction des rayons X n'est pas immédiate. En effet, l'ordre cristallin n'existe que sur de très courtes distances et les pics de diffraction sont larges et peu marqués (figure 5). L'interprétation des résultats dans l'espace direct est souvent plus claire. Il suffit de collecter l'intensité de diffusion jusqu'aux plus grands angles possibles, de façon à obtenir le maximum d'informations sur les distances courtes (typiquement les distances interatomiques) présentes dans les échantillons ; c'est la technique du WAXS (diffusion des rayons X aux grands angles). La transformation de Fourier des données permet de se ramener dans l'espace direct et d'obtenir la fonction de distribution radiale (FDR). En première approximation, la FDR correspond à la distribution des distances interatomiques présentes dans les NP. Elle est donc caractéristique de l'ordre atomique dans les NP. Les analyses WAXS nous ont ainsi permis d'étudier l'effet de réduction de taille sur les paramètres structuraux et de mettre en évidence le rôle des ligands, par comparaison entre la FDR expérimentale et celle engendrée par calcul à partir de structures cristallines modèles.

Effet de réduction de taille sur la structure

Cette étude suppose négligeable l'influence de la matrice polymère. Les résultats principaux sont rassemblés dans le tableau II.

Pour des NP de cobalt de plus de 4 nm préparées dans le PPO, nous retrouvons le système cristallin hexagonal compact (HC) du métal massif et des paramètres de maille identiques. C'est également le cas des NP de fer (8 nm, système cristallin cubique centré (CC)) et de nickel (6 nm, système cristallin cubique faces centrées (CFC)) préparées dans la PVP, ce qui est en parfait accord avec les prévisions théoriques [8-10]. De même, la structure CFC a été observée pour des NP de platine, de plus petite taille cette fois (1,5 nm), également préparées dans la PVP [11]. L'étude structurale révèle dans ce cas une contraction significative du paramètre de maille (- 1,2 %). Ce raccourcissement des liaisons a pour conséquence d'augmenter la cohésion de la NP, déjà très importante dans le cas du platine, favorisant le maintien de la structure CFC à une si petite taille.

En revanche, dans le cas du cobalt, d'énergie de cohésion plus faible, on peut prévoir l'émergence de structures nouvelles. C'est effectivement ce qui est observé. Dans la grande majorité des cas, les NP de cobalt décrites dans la littérature adoptent la structure CFC (observée pour le cobalt massif à haute température) ou, plus surprenant, la structure dite ϵ (proche de la phase β du manganèse massif) [12]. Une nouvelle structure a été mise en évidence pour les NP de 1,6 et 2 nm, dispersées dans la PVP : en effet, l'analyse de la FDR obtenue par WAXS démontre l'absence de sites octaédriques dans leur structure (figure 6). La structure de ces NP peut être modélisée par des édifices polytétraédriques [9]. Cette structure est très proche de la

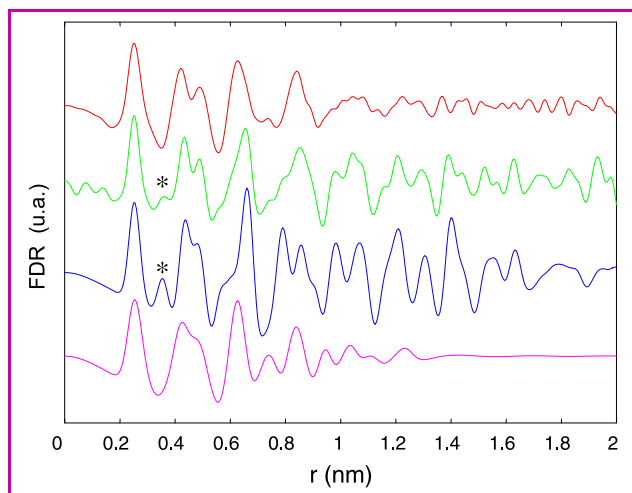


Figure 6 - Comparaison entre : de haut en bas, la FDR expérimentale des particules de cobalt de 1,6 nm stabilisées par la PVP, de 5 nm stabilisées par le PPO et celles engendrées par les structures HC et polytétraédrique.

Le pic caractéristique des sites octaédriques (signalé par un astérisque *), est absent de la FDR expérimentale des particules de cobalt de 1,6 nm.

phase ϵ . Dans cette gamme de tailles (1,6 et 2 nm), la distance moyenne Co-Co (250,4 pm) est identique à la longueur de la liaison Co-Co dans le cobalt massif. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la NP a trouvé un autre moyen de s'accommoder du stress de surface : le passage à une structure polytétraédrique.

Pour comparaison, des NP de ruthénium (autre métal cristallisant dans le système HC à l'état massif) de 1,1 nm dispersées dans la PVP conservent la structure HC mais avec une variation nette des paramètres a et c (respectivement contraction de 1,10 % et dilatation de 1,85 %), ce qui permet à la structure de se rapprocher du rapport idéal $c/a = \sqrt{8/3}$ [13].

Influence de l'environnement chimique sur les paramètres structuraux

Les calculs théoriques, qui prévoient des structures originales à petites tailles, concernent des NP dépourvues de tout environnement chimique. La présence de ligands à la surface des NP est susceptible de modifier considérablement le bilan énergétique (variation du stress de surface) et donc les paramètres structuraux de la NP. Ainsi, des NP de platine adoptent une structure soit CFC soit icosaoédrique en réponse à l'adsorption de ligands phosphine en quantité variable à leur surface [14].

L'adsorption de monoxyde de carbone à la surface des NP de cobalt (1,6 et 2 nm) enrobées dans la PVP ne modifie ni leur structure ni leurs paramètres de maille. Ces édifices polytétraédriques résistent donc à la présence de ligands π -accepteurs à la surface des NP. C'est d'ailleurs cette structure qui est adoptée par les NP de cobalt lorsqu'elles sont directement synthétisées en présence d'acides de Lewis [15]. Dinéga *et al.* [12] ont également montré que la structure ϵ , très proche d'un point de vue cristallographique, n'est obtenue qu'en présence de certains ligands tels que l'oxyde de trioctylphosphine et que, dans cet environnement chimique, la structure ϵ peut subsister jusqu'à des tailles de 20 nm. En revanche, en présence de ligands donneurs (tels que les amines), les NP adoptent une structure compacte [15]. Il en est de même des NP obtenues dans des mélanges acide/amines.

Propriétés magnétiques

NP monodomaines

En dessous d'une taille critique (typiquement 15-20 nm de diamètre), une NP sphérique d'un métal ferromagnétique est monodomaine. En première approximation, son aimantation est uniforme et peut être assimilée à un supermoment magnétique $\mu = n \cdot \mu_{at}$, où n est le nombre d'atomes dans la NP. L'expérience montre que le comportement magnétique des NP est généralement bien décrit au premier ordre par une anisotropie effective uniaxiale, K_{eff} . Son moment magnétique peut adopter deux orientations équivalentes, parallèle ou antiparallèle, le long de son axe de facile aimantation. Pour passer de l'une des directions de facile aimantation (parallèle ou antiparallèle) à l'autre, une énergie équivalente à l'énergie d'anisotropie maximale notée E_a ($E_a = K_{eff} \cdot V$, où V est le volume de la NP) doit être fournie (figure 7). Compte tenu de la taille de la NP, E_a est très faible et peut être d'un ordre de grandeur comparable à l'énergie thermique.

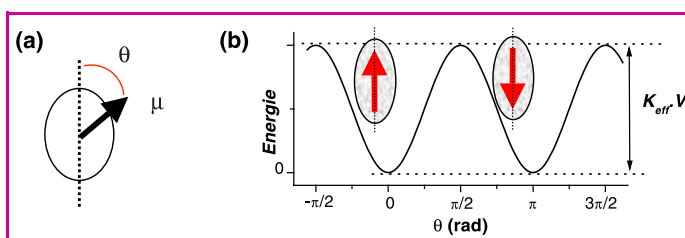


Figure 7 - (a) Schéma d'une particule d'anisotropie uniaxiale, de moment μ ; l'énergie de barrière s'exprime selon $E_a = K_{eff} \cdot V \cdot \sin^2 \theta$; pour transiter de l'orientation parallèle à l'orientation antiparallèle le long de son axe de facile aimantation, le système doit vaincre l'énergie d'anisotropie maximale $K_{eff} \cdot V$ comme montré en (b).

Superparamagnétisme

A une température donnée, et en l'absence de champ magnétique, il existe une probabilité non nulle pour que le moment magnétique d'une NP uniaxiale relaxe entre les deux positions d'équilibre (parallèle et antiparallèle). Le temps caractéristique de ce mécanisme est appelé temps de relaxation, noté τ , et peut être décrit par une simple loi d'Arrhénius (équation (1)) :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

où τ_0 est une constante estimée par environ 10^{-9} à 10^{-13} s et k_B est la constante de Boltzmann.

Considérons un système de NP identiques de temps de relaxation τ sur lequel on effectue une mesure magnétique pendant un temps τ_m . Pour des températures inférieures à une température de transition, l'activation thermique est insuffisante à faire relaxer le moment magnétique dans le temps de mesure. On considère que le moment magnétique est bloqué. Au contraire, pour des températures supérieures, le moment magnétique peut se retourner plusieurs fois pendant la mesure : le comportement des NP ferromagnétiques monodomaines peut alors être décrit d'une façon analogue à celui d'atomes paramagnétiques ; on parle de superparamagnétisme.

La température de transition entre l'état superparamagnétique et l'état bloqué, appelée température de blocage, notée T_B , est la température pour laquelle le temps de relaxation des NP τ est égal au temps de mesure τ_m .

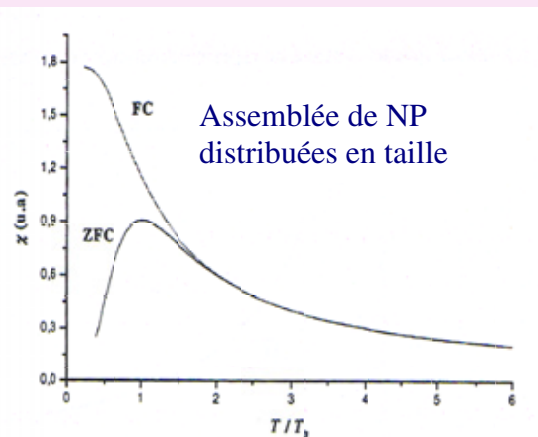
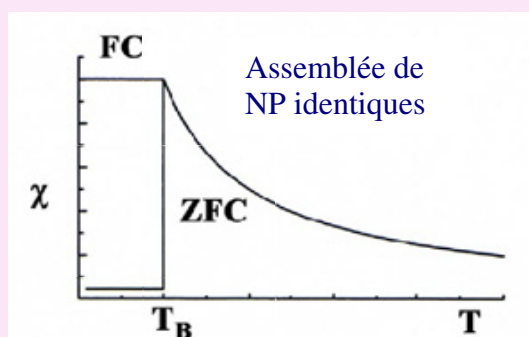
Encadré

Évolution de l'aimantation d'une assemblée de NP au cours d'une mesure selon un protocole « zero field cooled/ field cooled » (ZFC/FC)

Cas d'une assemblée de NP identiques sans interaction

Branche ZFC : après un refroidissement en l'absence de champ magnétique, un champ faible (10 mT) est appliqué à l'échantillon. L'aimantation globale de l'échantillon est nulle, ce qui reflète l'orientation aléatoire des cristallites dans la matrice polymère (et donc des axes de facile aimantation). Une augmentation de la température permet aux moments magnétiques des particules de s'affranchir de la barrière d'anisotropie pour s'aligner dans le champ magnétique lorsque la température de blocage est atteinte. Au-dessus de leur température de blocage, les moments magnétiques des nanoparticules peuvent fluctuer entre les deux positions de facile aimantation pendant le temps de mesure ($\tau_m \gg \tau$), la susceptibilité magnétique décroît.

Branche FC : elle se superpose à la première sauf aux basses températures où les moments magnétiques des particules se « bloquent » dans la direction du champ magnétique. L'aimantation n'est plus nulle.



Cas d'une assemblée de NP distribuées en taille sans interaction

Lorsque les NP n'ont pas toutes la même taille, à leur distribution en taille correspond une distribution de températures de blocage dans l'échantillon, en accord avec l'équation (2) (voir texte). Ceci entraîne une modification de la forme de la courbe ZFC/FC. Notamment lors de la mesure ZFC, l'aimantation des plus petites se « débloque » en premier, l'aimantation croît progressivement. La largeur du pic de la susceptibilité ZFC est directement le reflet de la largeur de la distribution en taille.

Cette température est donnée par l'équation (2) :

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B L n \left[\frac{\tau_m}{\tau_0} \right]} \quad (2)$$

Cette valeur est caractéristique de la taille et de l'anisotropie des NP. Dans le cas d'une assemblée de NP, une distribution de températures de blocage est observée qui est le reflet de la distribution en taille des NP.

Loi de Langevin

Dans le régime superparamagnétique, à l'équilibre thermodynamique, la statistique de Boltzmann décrit bien la distribution d'orientation des moments magnétiques suivant le champ et permet d'établir la loi de Langevin (équation (3)) liant l'aimantation M d'un ensemble de N NP, de moment μ , au champ H et à la température T :

$$M = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad (3)$$

En champ faible, la susceptibilité suit une loi de Curie $\chi = M/H = N\mu^2/3k_B T$, c'est-à-dire une variation linéaire en fonction de $1/T$ passant par l'origine. L'étude de la variation de la susceptibilité en fonction de la température, en champ faible, permet donc de mettre en évidence d'éventuels couplages dipolaires entre les NP. Leur influence se traduit par la présence d'une température effective d'interaction (θ) telle que $\chi = M/H = N\mu^2/3k_B(T-\theta)$.

Le moment magnétique moyen par atome (μ_{at}) peut être mesuré à partir de l'aimantation à saturation (sous fort

champ magnétique, basse température) lorsque $M = N\mu = Nn\mu_{at}$, où N est le nombre de NP mesuré et n , le nombre moyen d'atomes par NP. La grandeur N est déterminée à partir de la teneur en métal dans l'échantillon et de la masse de l'échantillon mesuré.

Résultats expérimentaux

L'analyse des propriétés magnétiques selon un protocole « zero field cooled/field cooled » (ZFC/FC, voir encadré), en champ faible, des assemblées de NP dispersées dans les polymères montre un maximum très marqué sur la branche ZFC, caractéristique d'une distribution en taille étroite. Au-dessus de cette température, la variation de l'aimantation suit une loi de Curie confirmant l'absence d'interactions magnétiques entre NP (figure 8). Dans cette gamme de températures (au-dessus de T_B), les cycles d'hystérésis sont fermés, reflet du caractère superparamagnétique des NP. En effet, à champ nul, leur moment magnétique possède suffisamment d'énergie thermique pour relaxer et l'aimantation rémanente est nulle. A des températures inférieures à T_B , les cycles s'ouvrent. L'aimantation par atome est mesurée à 5 T, sa valeur ramenée par atome de cobalt est rapportée dans le tableau 1. Elle est supérieure à celle du massif pour les plus petites NP (figure 9) et décroît lorsque leur taille augmente jusqu'à atteindre la valeur du cobalt massif pour des NP de 4 nm. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par Billas *et al.* [16] sur des agrégats produits dans l'ultravide et mesurés *in situ*. Ceci démontre la pertinence de la méthode de synthèse qui préserve les propriétés de surface.

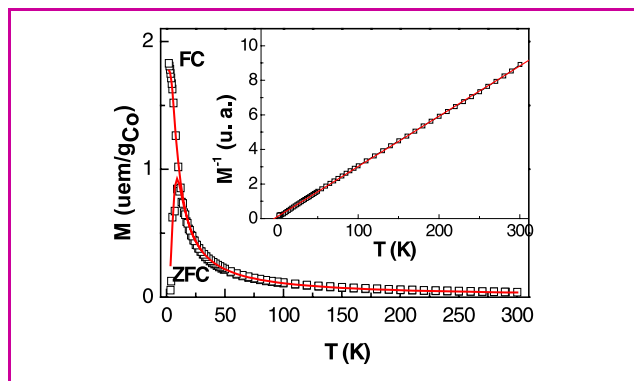


Figure 8 - ZFC/FC (« zero field cooled/field cooled ») pour des NP de cobalt dans la PVP (1,6 nm) : points expérimentaux en noir, modélisation en rouge.

En encart, la variation de l'inverse de l'aimantation en fonction de la température (noir), suit une loi de Curie (rouge).

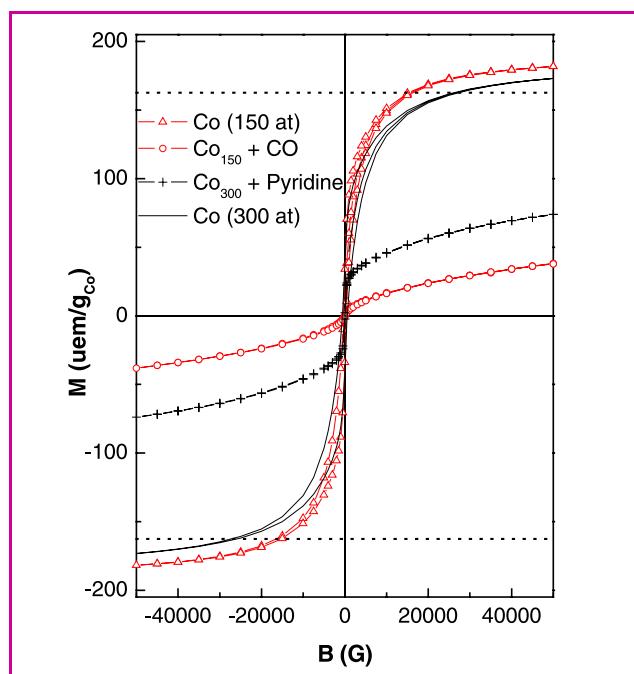


Figure 9 - Cycles d'hystérésis enregistrés entre $\pm 50\,000$ G à 5 K pour des nanoparticules de cobalt de 1,6 et 2 nm (soit environ 150 et 300 atomes respectivement).

A 5 T, l'aimantation des NP natives est supérieure à celle mesurée pour du cobalt massif (lignes pointillées). L'adsorption de ligands CO et pyridine à leur surface (respectivement pour des NP de 150 et 300 atomes) entraîne une diminution drastique de leur aimantation à saturation.

La modélisation du comportement thermique de l'aimantation des NP permet d'extraire la valeur de leur anisotropie (*tableau I*). On observe que l'anisotropie augmente avec la réduction de la taille, ce qui est en accord avec la contribution accrue du terme d'anisotropie de surface à l'anisotropie globale du système. Pour les plus petites NP, une anisotropie deux à trois fois supérieure à celle du massif est mise en évidence.

L'adsorption de ligands à caractère π -accepteur, tels que CO et tBuNC, à la surface des NP a été étudiée. Le suivi de l'adsorption est possible par spectroscopie infrarouge. CO présente des modes de coordination linéaire et ponté, tandis que tBuNC n'est fixé que linéairement. Cette modification de

l'environnement chimique des NP conduit à un effondrement de leur aimantation (*figure 9*). La taille magnétique des NP est réduite, leur température de blocage décroît d'environ 5 K. Au minimum, la couche des atomes de surface est « morte » du point de vue magnétique dans le cas de l'adsorption de CO [17]. Ce résultat est en accord avec des études théoriques menées par Dreyssé *et coll.* dans le cas de clusters de 13 et 55 atomes de cobalt, qui montrent que l'adsorption de CO rend diamagnétique l'atome de surface auquel il est lié [18].

Nanoparticules stabilisées par des ligands – Contrôle de forme

Généralités

La méthode de stabilisation en matrice polymère est très efficace et relativement bien adaptée à l'étude des propriétés individuelles de NP qui se retrouvent diluées dans la matrice. En revanche, elle présente deux inconvénients majeurs :

- ces milieux de synthèse sont isotropes et si l'on suppose que l'interaction NP/polymère est négligeable, il est difficile d'envisager une croissance anisotrope des NP. Nous sommes donc limités à l'étude d'objets sphériques ;
- les distances interparticulaires, et donc les couplages dipolaires magnétiques, ne peuvent pas être contrôlés, ce qui est pourtant une voie de passage obligée pour la formation de réseaux organisés de NP nécessaires dans bien des applications (stockage de l'information par exemple).

Il faut alors stabiliser les NP par des ligands. La longueur de chaîne du ligand détermine cette fois la distance interparticulaire minimale. De plus, la coordination d'une molécule est plus ou moins forte selon la nature de la face cristallographique concernée. Une croissance anisotrope peut être envisagée.

Choix du ligand

La décomposition du précurseur organométallique est effectuée en présence du ligand choisi ; la taille des NP et leur stabilité en solution dépend de la quantité de ligand dans le milieu. Le choix du ligand tient compte de la nature du métal (force de la liaison métal-ligand) et de l'application visée, mais également de sa réactivité vis-à-vis du précurseur utilisé. Dans le cas de NP d'éléments magnétiques, le choix du ligand stabilisant est encore limité puisque ce dernier ne doit pas modifier les propriétés magnétiques des NP. D'après ce que nous avons vu au paragraphe sur les résultats expérimentaux et selon de nombreuses études théoriques, les ligands π accepteurs conduisent à une réduction du magnétisme des NP [1, 19].

Les ligands aminés sont alors des candidats de choix. Prenons comme exemple des NP de cobalt d'environ $4,0 (\pm 0,5)$ nm stabilisées par la spermine [20] (une tétraamine choisie pour ses propriétés couvrantes $(H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2)$ (*tableau I*). Elles sont fortement et irréversiblement agglomérées : en plus de « tapisser » la surface d'une NP, la spermine peut aussi ponter les NP entre elles et induire leur agglomération. De plus, la liaison cobalt/amine n'est pas très forte et il est probable qu'en solution un équilibre s'établisse entre l'amine libre et l'amine liée en surface des NP, comme cela est observé par RMN dans le cas des NP de ruthénium. Ainsi, si les temps de réaction sont prolongés, on peut observer la

coalescence des NP, même si des amines simples à longue chaîne ($R-NH_2$, $R = 8-16$) sont utilisées.

Dans la littérature, les acides carboxyliques sont également fréquemment utilisés avec succès pour la stabilisation de NP de fer ou de cobalt. Les acides carboxyliques se lient sous forme carboxylate à la surface des NP, de façon non réversible. L'acide oléique, ou acide *cis*-octadécène-9-oïque, est décrit comme le plus efficace. Deux raisons peuvent être avancées : d'une part la double liaison peut servir de piège à oxygène, d'autre part, la configuration *cis* de cette double liaison entraîne un repliement de la chaîne alkyle et la formation d'une couche organique plus dense autour de la NP. Pour comparaison, nous nous intéresserons à une assemblée de NP de cobalt de $3,0 (\pm 0,5)$ nm de diamètre, préparées en présence d'acide oléique (tableau I).

Dans ces deux cas, les NP adoptent la structure HC du cobalt massif avec des paramètres de maille identiques (figure 10). Le moment magnétique par atome est également identique à celui mesuré pour le cobalt massif. Les ligands amine ou acide permettent de combler la sous-coordination des atomes de surface sans pour autant perturber leurs propriétés magnétiques.

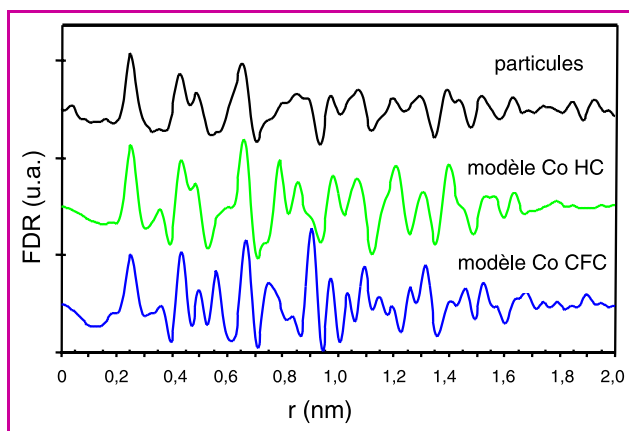


Figure 10 - FDR des nanoparticules de cobalt stabilisées par la spermine et comparaison aux FDR issues de modèles CFC et HC. Les NP adoptent la structure stable du massif.

Nanoparticules anisotropes

Pour favoriser la formation et la coordination du carboxylate, des mélanges acide/amine sont maintenant très utilisés. Des expériences récentes conduites dans l'équipe de B. Chaudret montrent qu'il est possible de synthétiser des NP de forme anisotrope dans de tels mélanges : des nanobâtonnets de cobalt sont obtenus avec un bon contrôle de leur facteur de forme (rapport longueur sur largeur) [21]. La taille et le diamètre des nanobâtonnets obtenus dépendent uniquement de la longueur de la chaîne alkyle présente en solution (figure 11). Dans un mélange acide stéarique/hexadécylamine, tous les nanobâtonnets formés sont organisés en super-réseaux 2D de maille hexagonale (figure 12) [22]. L'observation des nanobâtonnets de cobalt par microscopie électronique à transmission montre qu'ils adoptent la structure HC avec des paramètres de maille identiques à ceux du cobalt massif. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu de la taille des objets. Plus remarquable, aucune macule n'a été mise en évidence dans ces objets. Ce sont des monocristaux parfaitement facettés, de section hexagonale. Les facettes sont d'ailleurs bien visibles sur la vue en coupe (figure 12).

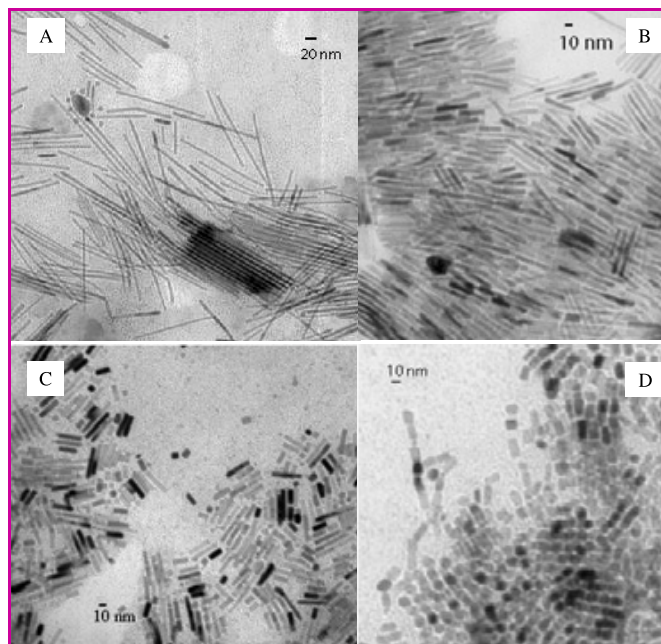


Figure 11 - Nanobâtonnets de cobalt obtenus dans différents mélanges acide oléique/amine $C_nH_{2n+1}NH_2$. A : $n = 16$, B : $n = 18$, C : $n = 12$, D : $n = 8$. Le facteur de forme dépend directement de la longueur de chaîne des ligands.

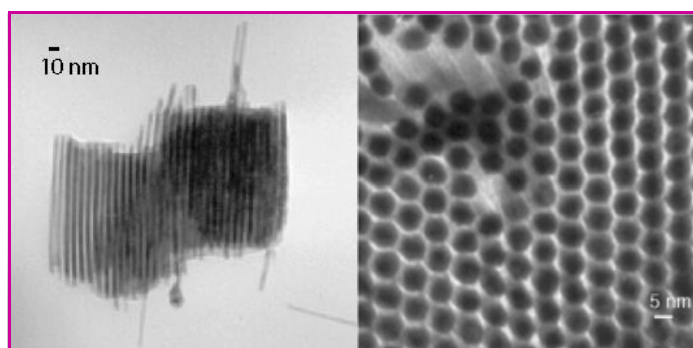


Figure 12 - Organisation de nanobâtonnets de cobalt obtenus dans un mélange acide stéarique/hexadécylamine.

Alors que les NP sont superparamagnétiques, les nanobâtonnets restent dans l'état bloqué (ferromagnétique) à température ambiante, le champ coercitif relevé sur les cycles d'hystérésis augmentant avec leur facteur de forme (figure 13). Ces objets possèdent toutes les qualités requises pour le stockage magnétique de l'information : un axe de facile aimantation clairement défini, colinéaire au grand axe du nanobâtonnet, et par conséquent, une direction de l'aimantation selon deux états. De plus, malgré la forte densité en nanobâtonnets dans le matériau, l'énergie due aux interactions dipolaires reste inférieure à l'énergie d'anisotropie, ce qui permet de préserver un comportement individuel, c'est-à-dire permettre le renversement de l'aimantation d'un bâtonnet sans entraîner le renversement de celle des nanobâtonnets voisins.

Conclusion

La chimie organométallique permet la synthèse d'objets nanométriques bien adaptés à l'étude des phénomènes physiques qui émergent aux petites tailles. L'augmentation de

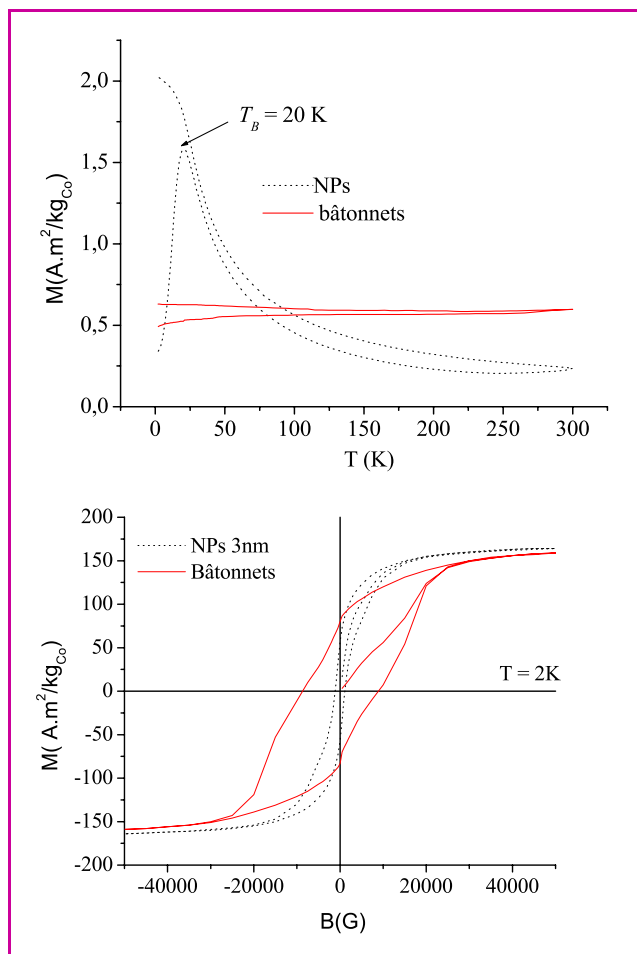


Figure 13 - ZFC/FC (en haut) et cycles d'hystérésis (en bas) mesurés pour des NP de 3 nm et des bâtonnets (9 x 40 nm) de cobalt.

l'anisotropie et de l'aimantation des NP magnétiques, auparavant décrite pour les seuls clusters obtenus dans l'ultra-vidé, a ainsi pu être reproduite. Ces études fondamentales ont permis de mieux comprendre l'impact de l'environnement chimique sur ces objets et d'adapter les milieux à la synthèse d'objets plus gros, de forme anisotrope, ferromagnétiques à température ambiante. Les études actuelles s'orientent vers la compréhension des propriétés des NP bimétalliques : répartition des atomes homogène (alliage) ou ségrégation dans la NP en fonction des ligands de surface, induction d'aimantation sur des éléments 4d pour des NP mixtes 3d-4d... Ces études permettront de moduler les propriétés physiques *via* la composition chimique des NP à l'échelle du nanomètre. D'autre part, un travail de fond est mené qui porte sur l'encapsulation de ces objets, étape nécessaire pour permettre leur utilisation, dans le milieu biologique par exemple.

Références

- [1] Jongh L.J.D., *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**.
- [2] Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J., Edwards P.P., Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, p. 28.
- [3] Ino S., Stability of Multiply-twinned Particles, *J. Phys. Soc. Japan*, **1969**, *27*, p. 941.
- [4] Marks L.D., *J. Cryst. Growth*, **1983**, *61*, p. 556.

- [5] Doye J.P.K., Wales J., Structural Consequences of the Range of the Interatomic Potential: A Menagerie of Clusters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *96*, p. 4233.
- [6] Schmid G., *Clusters and Colloids, from Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [7] Widgren J.A., Aiken III J.D., Özkar S., Finke R.G., Additional Investigations of a New Kinetic Method to Follow Transition Metal Nanocluster Formation Including the Discovery of Heterolytic Hydrogen Activation in Nanocluster Nucleation Reactions, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 312.
- [8] Choukroun R., de Caro D., Mateo S., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Respaud M., Use of Vanadocene as an Organometallic Reducing Agent for the Preparation of Ultrafine Magnetic Iron Powder and Organized Iron Particles from Iron Salts, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, p. 1295.
- [9] Dassenoy F., Casanove M.J., Lecante P., Verelst M., Snoeck E., Mosset A., Ely T.O., Amiens C., Chaudret B., Experimental Evidence of Structural Evolution in Ultrafine Cobalt Particles Stabilized in Different Polymers - From a Polytetrahedral Arrangement to the Hexagonal Structure, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, p. 8137.
- [10] Ould-Ely T., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Verelst M., Respaud M., Broto J.M., Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(Vinylpyrrolidone) Chain Length on their Magnetic Properties, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, p. 526.
- [11] Dassenoy F., Philippot K., Ould-Ely T., Amiens C., Lecante P., Snoeck E., Mosset A., Casanove M.-J., Chaudret B., Platinum Nanoparticles Stabilized by CO and Octanethiol Ligands or Polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS Studies, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, p. 703.
- [12] Dinéga D.P., Bawendi M.G., A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 1788.
- [13] Dassenoy F., Casanove M.J., Lecante P., Pan C., Philippot K., Amiens C., Chaudret B., Size and Composition Effects in Polymer-Protected Ultrafine Bimetallic Pt_xRu_{1-x} (0 < x < 1) particles, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, p. 5407.
- [14] Rodriguez A., Amiens C., Chaudret B., Bradley J.S., Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Particles; Ligand Dependent Structures, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, p. 1978.
- [15] Margeat O., Amiens C., Chaudret B., Lecante P., Benfield R.E., Chemical Control of Structural and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2004**, sous presse.
- [16] Billas I.M., Chatelain A., de Heer W.A., Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt and Nickel Clusters, *Science*, **1994**, *265*, p. 1682.
- [17] Osuna J., de Caro D., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Respaud M., Broto J.-M., Fert A., Synthesis, Characterisation and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 14571.
- [18] Pick S., Dreyssé H., Tight-Binding Study of the CO Chemisorption Effect on Cobalt Magnetization, *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, p. 4195.
- [19] Selwood P.W., *Chemisorption and Magnetization*, Academic Press, New York, **1975**.
- [20] Amiens C., *Faraday Discuss.*, **2004**, *125*, p. 302.
- [21] Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Renaud P., Zurcher P., Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods Through Organometallic Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 4286.
- [22] Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Respaud M., Fejes P., Renaud P., Zurcher P., Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5213.



C. Amiens

Catherine Amiens est maître de conférences et **Bruno Chaudret** est directeur de recherches au CNRS à l'Université Paul-Sabatier*.

Marc Respaud est maître de conférences à l'Université Paul-Sabatier**.

Pierre Lecante est chargé de recherches au CNRS***.



B. Chaudret



M. Respaud

* Laboratoire de chimie de coordination CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04.
Tél. : 05 61 33 31 82. Fax : 05 61 55 30 03.
Courriels : amiens@lcc-toulouse.fr
chaudret@lcc-toulouse.fr

** Laboratoire de nanophysique, magnétisme et d'optoélectronique, Institut National des Sciences Appliquées, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 04.
Tél. : 05 61 55 96 72. Fax : 05 61 55 96 97.
Courriel : respaud@insa-tlse.fr

*** Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 04.
Tél. : 05 62 25 78 51. Fax : 05 62 25 79 99.
Courriel : lecante@cemes.fr



P. Lecante