

La cristallographie à l'échelle nanométrique

Études structurales de nanoparticules, de leur mode de croissance en relation avec leurs propriétés

Bruno Chaudret, Pier-Francesco Fazzini, Lise-Marie Lacroix, Pierre Lecante, Katerina Soulantica et Guillaume Viau

Résumé Le développement récent de la synthèse, de l'étude et de l'utilisation de nanoparticules a nécessité la mise au point de protocoles de caractérisation très précis. La cristallographie, en permettant l'identification des phases présentes dans un métal ou un alliage ou le suivi de la modification chimique de ces phases est au cœur de ces techniques. Cet article présente des exemples d'utilisation des différentes méthodes de diffraction et de diffusion des rayons X nécessaires à cette caractérisation, ainsi que l'importance de la microscopie électronique à haute résolution comme technique complémentaire.

Mots-clés **Cristallographie, nanoparticules, études structurales, propriétés des objets.**

Abstract **Crystallography at the nanometric scale: structural studies of nanoparticles, of their growth process in relation with their properties**

The recent development of the synthesis and use of nanoparticles in various fields requires the use of very precise characterization techniques. Crystallography allowing the identification of the phases present in a metal or alloy as well as the monitoring of the chemical modification of these phases is of utmost importance in this field. This article reports examples of the use of different diffraction and scattering methods which are necessary to this characterization as well as the importance of high resolution electron microscopy as complementary technique.

Keywords **Crystallography, nanoparticles, structural studies, properties.**

Une nanoparticule est un morceau de solide de taille nanométrique. La définition est vague puisque sont considérées comme nanoparticules des objets compris entre un nanomètre et une centaine de nanomètres, c'est-à-dire contenant entre une vingtaine et plusieurs millions d'atomes. Elles peuvent être composées de métaux, d'oxydes, de composés semi-conducteurs (« quantum dots »), voire de solides moléculaires. Elles sont plus ou moins cristallisées selon les espèces. Nous nous intéresserons ici aux particules métalliques qui, dans la majorité des cas, adoptent la structure correspondante du métal massif. La nanochimie, à la frontière entre chimie de coordination, chimie du solide et chimie de la matière molle, a démontré ces dernières années à la fois son intérêt par rapport aux méthodes « top-down » pour synthétiser de telles particules de faible taille et sa richesse pour la grande variété de formes et de compositions chimiques (quantum dots, particules métalliques, nanofils, particules core-shell, « Janus »...). Les objectifs généraux sont de synthétiser en phase liquide un ensemble de particules solides en partant d'un précurseur moléculaire et de les intégrer dans un dispositif fonctionnel. Ce domaine se développe en étroite relation avec la nanophysique, qui s'intéresse aux propriétés de ces nano-objets dans le domaine de l'optique, de l'électronique, du magnétisme, mais aussi de la chimie des surfaces et la catalyse.

Dans ce domaine, les centres d'intérêt du chimiste sont d'une part de comprendre la croissance des particules en

solution pour contrôler leur taille et forme, et ainsi les propriétés visées, et d'autre part de synthétiser des objets de plus en plus complexes en termes de forme ou de composition chimique, pouvant résulter de modes de croissance multi-étapes, éventuellement en associant plusieurs briques élémentaires aux fonctions complémentaires.

Lors de la croissance d'une nanoparticule, les contraintes cristallographiques sont en partie responsables de la forme finale de l'objet. En partie seulement, car il faut aussi considérer les effets de taille et les effets de surface, qui s'expriment par les interactions des ligands avec la surface de la particule en formation. Il reste néanmoins que décrire précisément la structure de la particule finale est une partie essentielle de l'analyse du mode de croissance (dans le terme structure, on étend à la fois la structure cristalline de l'objet et sa texture/microstructure).

Par ailleurs, les propriétés physiques originales des nanoparticules sont non seulement liées à leur faible taille, mais peuvent aussi dépendre fortement de la structure cristalline de celle-ci. L'analyse structurale est donc essentielle pour les deux objectifs.

Quels sont les outils dont dispose le chimiste au laboratoire pour sonder la structure de nanoparticules ? Les outils les plus courants (et leur acronyme anglais couramment utilisé) sont la diffraction des rayons X (XRD, pour « X-ray diffraction »), la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS, pour « wide angle X-ray scattering »), la diffusion des

rayons X aux petits angles (SAXS, pour « small angle X-ray scattering ») et la microscopie électronique haute résolution (HRTEM, pour « high resolution transmission electron microscopy ») couplée aux techniques spectroscopiques associées (EELS, EDS).

Les expériences de diffraction et de diffusion des rayons X menées sur des équipements de laboratoire ou sur les synchrotrons comme SOLEIL analysent des poudres ou des suspensions de nanoparticules. La diffraction des rayons X permet une identification de phase, une mesure approchée de la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer, et l'observation d'un éventuel effet de forme des particules par une mesure de l'anisotropie des cristallites (élargissement des raies de diffraction dépendant de l'indice (hkl) des plans diffractants). Lorsque la taille des particules devient très petite (typiquement inférieure à 4 nm), les raies de diffraction s'élargissent énormément, l'analyse XRD classique peut devenir compliquée. Pour les particules de très faibles tailles, l'enregistrement du signal WAXS en utilisant une radiation plus énergétique (une longueur d'onde plus courte), généralement la raie K du molybdène, peut apporter des informations sur la taille des domaines diffractants et sur l'organisation au sein de ces domaines. Le signal analysé est un signal contenant le facteur de structure atomique et peut être modélisé par des fonctions de diffusion de paires. À l'opposé dans l'échelle de détection, se situe le signal SAXS. Aux très faibles angles (faibles vecteurs de diffusion), il est possible d'enregistrer un signal qui provient de la diffusion des nanoparticules elles-mêmes (et non des atomes comme en WAXS). Ce signal de diffusion rend compte de la morphologie des particules (forme, taille, polydispersité) à travers le facteur de forme et de l'interaction entre les particules en solution ou déposées sur une surface à travers le facteur de structure. Dans le cas de super-cristaux de nanoparticules (organisation à longue distance de nanoparticules très monodisperses), le signal aux petits angles présente des pics de diffraction (pics de Bragg) dont l'indexation permet de revenir à la structure des super-cristaux de la même manière que l'indexation d'un cristal atomique.

Enfin, la microscopie électronique haute résolution (HRTEM) est extrêmement utile car elle permet l'analyse structurale d'objet unique ; les spectroscopies associées donnent accès à une cartographie chimique à l'échelle du nanomètre. La tomographie électronique permet de revenir à la forme 3D de l'objet.

L'objectif de cet article est de rassembler quelques exemples récents de nanoparticules synthétisées au Laboratoire de physique et chimie des nano-objets (LPCNO, INSA Toulouse) illustrant la nécessité d'analyser précisément la structure de nanoparticules ou d'assemblages de nanoparticules pour d'une part proposer un schéma de croissance, et d'autre part comprendre leurs propriétés physiques et chimiques. Ces études ont été réalisées en collaboration avec de nombreux laboratoires partenaires sans qui ce travail n'aurait pas pu être mené à bien, notamment avec le Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES, UPR 8011), le Laboratoire de physique des solides d'Orsay (LPS 8502) et le laboratoire Interfaces, traitements, organisation et dynamique des systèmes (ITODYS, UMR 7086).

La plupart des exemples traitent de nanoparticules métalliques/bimétalliques qui sont synthétisées pour leurs propriétés magnétique, catalytique ou de transport électronique. Les particules métalliques cristallisent le plus souvent avec la structure attendue pour le matériau massif (cubique à faces centrées, hexagonale compacte ou cubique centré). Il y a néanmoins des exceptions notables lorsque la taille décroît avec l'apparition de formes icosaédrique ou décaédrique faisant intervenir des plans de macles dans la particule. Malgré ces quelques exceptions, on peut parler d'une relative pauvreté cristallographique, si on compare les métaux aux oxydes ou au chalcogénures métalliques. Nous verrons dans cet article qu'elle peut néanmoins mener à une grande variété morphologique et microstructurale, et donc potentiellement à des propriétés originales et variées.

Les études structurales pour comprendre la croissance des objets

Particules de platine de forme complexe

Les nanoparticules de platine présentant une grande surface spécifique ainsi que des faces cristallographiques bien définies font l'objet d'importantes recherches du fait de leurs propriétés catalytiques remarquables. Récemment, nous avons mis en évidence que la réduction d'un sel de platine (H_2PtCl_6) en présence d'ammine sous pression de dihydrogène permettait, en fonction de la concentration en platine, d'obtenir des morphologies extrêmement originales, étoiles à trois et cinq branches ainsi que des cubes dendritiques (*figure 1*) [1].

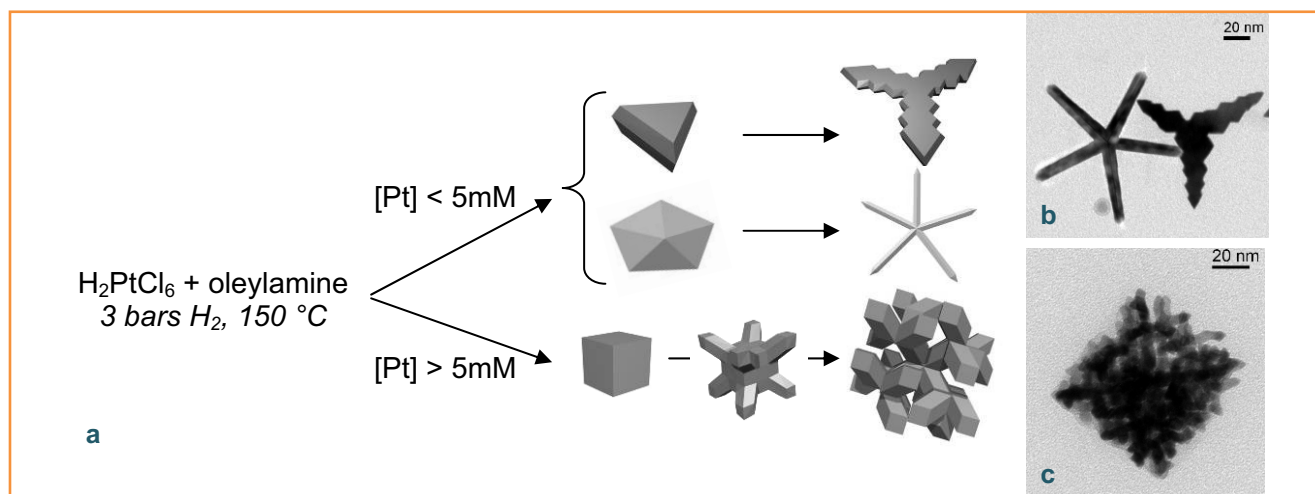


Figure 1 - a) Mécanismes de croissance proposés pour la synthèse de nanoparticules de platine conduisant à b) des étoiles ou c) des cubes dendritiques (adapté de [1]).

L'analyse structurale détaillée a permis de décrire assez précisément un schéma de croissance de ces particules cristallines aux formes si diverses. La caractérisation HRTEM des

premiers stades de croissance a permis de mettre en évidence le rôle crucial joué par la structure des germes initiaux (figure 2). Ainsi des germes cubiques conduisent aux dendrites, suite à une croissance rapide suivant les directions cristallographiques $\langle 111 \rangle$. Cette contrainte cristallographique forte conduit à l'obtention de dendrites monocristallines comme le révèle le cliché de diffraction électronique similaire à celui d'un monocristal cubique (figure 2d).

Des germes décaédriques, présentant une symétrie 5 (figure 3a), conduisent quant à eux à des étoiles à cinq branches, analogues aux étoiles de mer (figure 3c). De tels germes ne peuvent exister qu'à petites tailles ; en effet, une symétrie 5 ne permettant de couvrir que 353° de l'espace, les cristaux subissent une déformation importante, entraînant l'apparition de contraintes pour pallier aux 7° manquants. Au-delà d'une taille critique, ces contraintes sont trop importantes, le germe ne peut plus croître. Un deuxième événement de nucléation intervient alors, conduisant à la croissance de branches cristallines aux sommets de ces décaèdres, tout en permettant de relaxer partiellement les contraintes (figure 3b). Les branches des étoiles suivent alors les plans de macles déjà présents dans le décaèdre initial [1].

Particules bimétalliques et particules hybrides métal-semiconducteur

La combinaison de plusieurs composants sur le même objet peut apporter de nouvelles propriétés inattendues grâce à une interaction entre les composants [2]. Elle peut aussi offrir la possibilité d'une fonctionnalisation sélective d'un seul domaine, ouvrant ainsi de nouvelles voies vers l'organisation et l'utilisation des nanocristaux [3]. Un type de nanocristaux multifonctionnels présente une structure cœur-coquille. Une autre catégorie encore plus élaborée englobe les nanocristaux hybrides qui contiennent au moins deux domaines distincts de matériaux différents accolés formant un même nanocristal. Des fonctionnalités très diverses peuvent ainsi s'intégrer dans le même nano-objet. Une communication électronique au travers de l'interface peut changer dramatiquement la structure électronique locale, permettant une dimension de contrôle supplémentaire au niveau des propriétés [4].

Au LPCNO, nous avons synthétisé des nanobâtonnets de cobalt possédant des nanoparticules d'or à leurs extrémités [5]. L'or pourrait servir comme point d'accrochage pour l'organisation des nanobâtonnets en solution, entre eux ou sur un substrat. La réduction d'un précurseur d'or dans des conditions douces, en présence de nanobâtonnets de cobalt préparés au préalable, permet la nucléation hétérogène des nanoparticules d'or sur ces nanobâtonnets, tout en évitant la nucléation homogène de nanoparticules d'or. En utilisant la différence de réactivité qui existe entre les extrémités et le corps du nanobâtonnet et en contrôlant la chimie de surface des nanobâtonnets, nous avons pu favoriser la localisation précise des nanoparticules d'or, soit de façon sélective aux extrémités des nanobâtonnets, soit et de façon non sélective sur leur corps entier (figure 4). Les études HRTEM ont montré que les nanoparticules d'or poussent en épitaxie sur les facettes latérales du cobalt. Plus précisément, les plans Au (002) ($d(hkl) = 2,04 \text{ \AA}$) sont parallèles aux plans Co (0002) ($d(hkl) = 2,02 \text{ \AA}$)

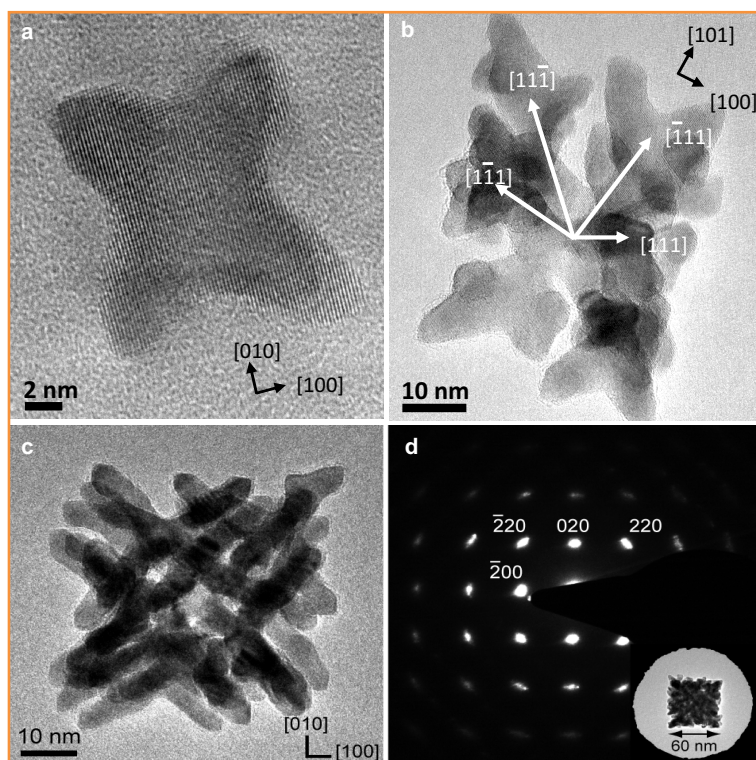


Figure 2 - a-c) Images de microscopie électronique présentant différentes étapes de croissance des dendrites de platine ; d) cliché de diffraction obtenu sur une dendrite individuelle, visualisée en insert (adapté de [1]).

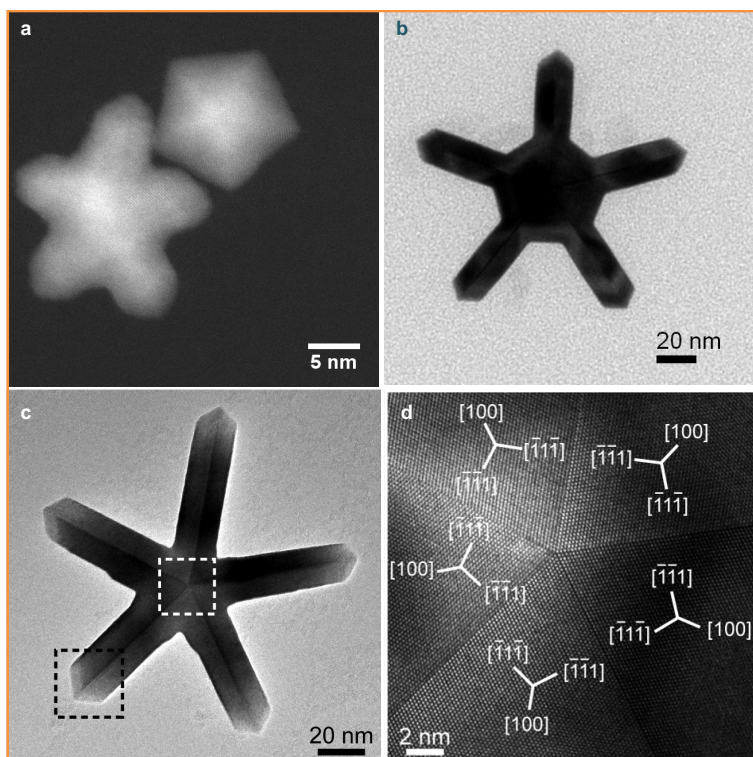


Figure 3 - a-c) Images de microscopie électronique présentant différentes étapes de croissance des dendrites de platine ; d) image HRTEM du cœur décaédrique d'une étoile (adapté de [1]).

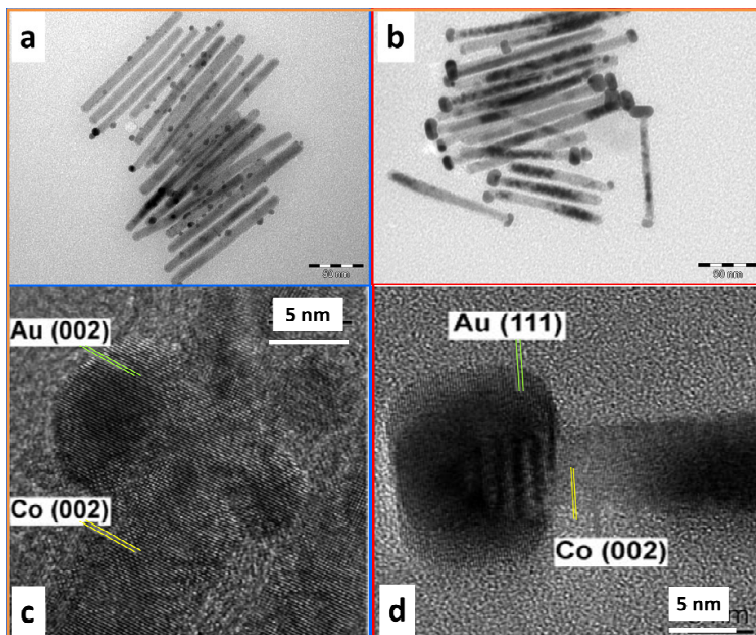


Figure 4 - Nanobâtonnets de cobalt a) décorés avec des nanoparticules d'or : croissance épitaxiale, b) avec des extrémités d'or : croissance contrainte (HRTEM par A. Falqui, LPCNO, et E. Snoeck, CEMES) (adapté de [5]).

(figure 4c). En revanche, pour la croissance sur les extrémités, ce sont les plans Au (111) ($d(hkl) = 2,35 \text{ \AA}$) qui sont parallèles aux plans Co (0002) (figure 4d).

Pour le système Co-Au, l'épitaxie favorise la croissance d'or sur les côtés, mais la présence d'un excès de ligands bloque l'accès aux sites latéraux et permet ainsi la croissance d'or sur les extrémités.

Ceci n'est pas le cas pour la croissance hétérogène de Co sur des nanobâtonnets de CdSe. En collaboration avec l'équipe de U. Banin de l'Université de Jérusalem qui a fourni des nanobâtonnets de CdSe, nous avons synthétisé de nouveaux objets hybrides CdSe-Co. Nous avons fait croître des nanoparticules de Co sur les extrémités de nanobâtonnets de CdSe. De plus, nous pouvons contrôler la croissance anisotrope des nanobâtonnets de Co sur les nanobâtonnets de CdSe [6]. Nous avons vu que Co croît sur CdSe suivant quatre directions différentes qui dictent l'angle formé entre les deux nanobâtonnets composant l'objet hybride final (figure 5). Ces relations structurales sont le résultat d'une grande différence entre les paramètres des deux réseaux cristallographiques (CdSe et Co). Ainsi, une inclinaison cristallographique du cobalt est nécessaire pour minimiser le désaccord paramétrique. Dans ce cas, l'épitaxie ne contrôle pas seulement la forme du cobalt, mais la forme de l'objet hybride CdSe-Co final.

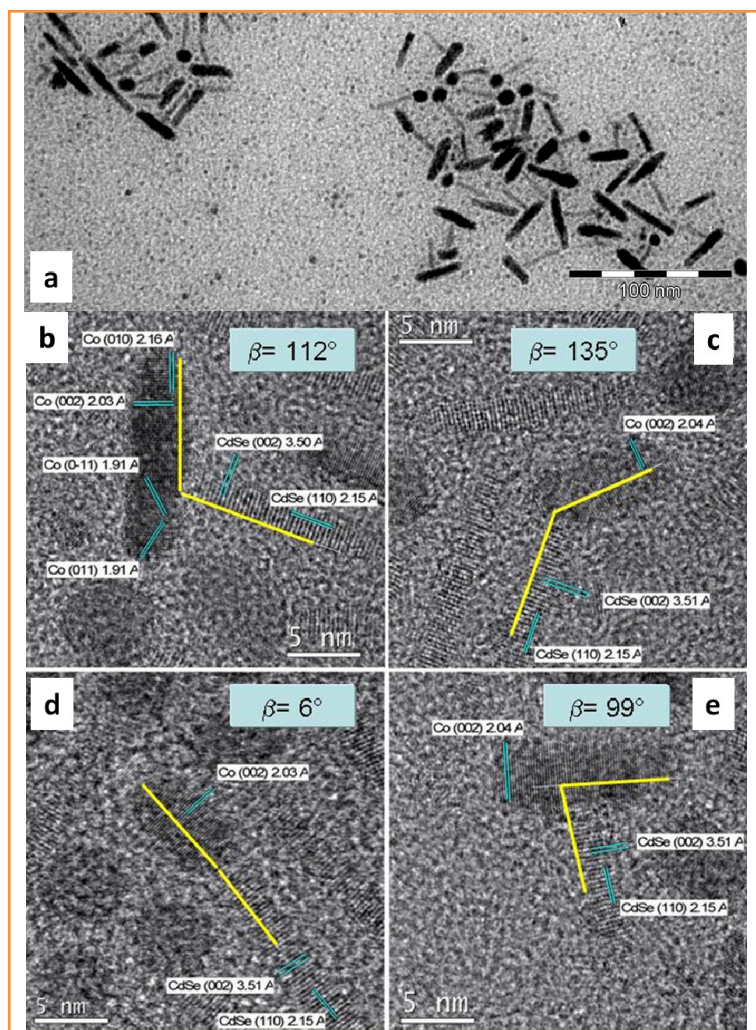


Figure 5 - Images HRTEM des objets hybrides du type « nanobâtonnets de Co sur nanobâtonnets de CdSe » et les angles formés entre les deux domaines (HRTEM par A. Falqui, LPCNO) (adapté de [6]).

Supercristaux de nanoparticules anisotropes et diffusion des rayons X aux grands angles

Plusieurs groupes ont récemment développé la synthèse de nanofils d'or ultrafins par réduction de HAuCl_4 dans des milieux organiques contenant des amines à longues chaînes comme l'oleylamine [7-9]. Nous avons entrepris ce type de synthèse en collaboration avec B. Raquet et W. Escoffier du Laboratoire national des champs magnétiques intenses (LNCMI, Toulouse) qui s'intéressent aux propriétés originales de transport électronique dans les métaux unidimensionnels. Notre objectif était aussi d'étudier le mécanisme de croissance de ces objets uniques du point de vue morphologique, fils de diamètre inférieur à 2 nm et longueur supérieure au μm (figure 6).

En collaboration avec Marianne Imperor, Brigitte Pansu du LPS et Florian Meneau de la ligne SWING du synchrotron SOLEIL, nous avons pu réaliser une étude cinétique *in situ* par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour suivre la croissance des nanofils en solution. La réaction chimique est très simple : il s'agit de réduire HAuCl_4 dans une solution contenant 40 équivalents d'oleylamine dans l'hexane en ajoutant 100 équivalents de triisopropylsilane qui joue le rôle de réducteur. À 40 °C, la réduction est suffisamment lente pour une étude SAXS *in situ*. Cela nous a permis de déterminer précisément la nature, la taille et la fraction volumique des deux types d'objets en solution, à savoir des sphères et des fils de 1,7 nm de diamètre. La variation de la fraction volumique des nanosphères et des nanofils au cours du temps nous a permis de mettre en évidence que la formation des fils ne s'accompagne pas d'une diminution relative des nanosphères. Nous avons ainsi pu écarter un mécanisme de croissance par attachement orienté qui avait été proposé par certains auteurs.

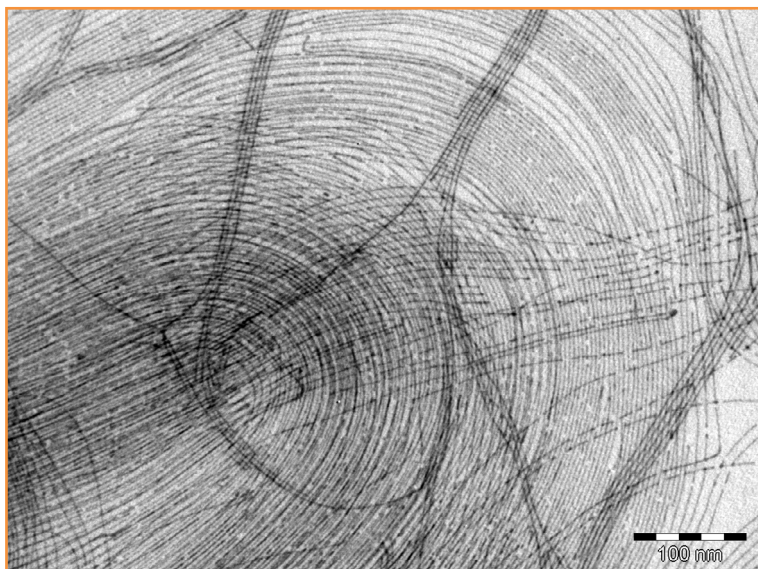


Figure 6 - Image TEM de nanofils d'or obtenus par réduction de HAuCl_4 avec du triisopropylsilane dans de l'hexane [10].

Reproduit avec autorisation, © 2014, American Chemical Society.

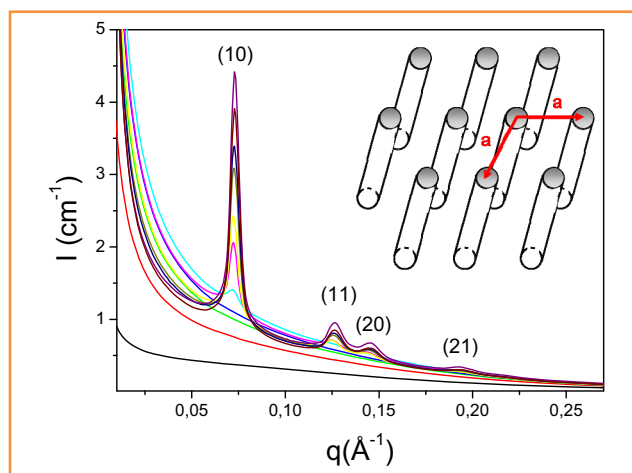


Figure 7 - Diagrammes SAXS au cours du temps présentant l'apparition d'une phase hexagonale cristallisée. En insert : schéma de cette phase cristallisée.

Après 5 h de réaction, soit bien après la réduction totale du sel d'or, le diagramme SAXS comporte des pics de diffraction (pics de Bragg) caractéristiques d'une organisation régulière des objets en solution. L'indexation des pics de Bragg montre qu'il s'agit d'un réseau hexagonal de nanofils parallèles avec une distance de centre à centre de 9,7 nm (figure 7). Connaissant le diamètre des fils (1,7 nm), nous avons pu en déduire une distance interfils de 8 nm. Cette distance est beaucoup plus grande que les distances mesurées dans les super-cristaux de nanosphères. Sachant que la longueur d'une molécule d'oléylamine est environ 2,1 nm, la diffraction révèle donc que chaque fils est entouré d'une double couche d'oléylamine comme dans le schéma de la figure 8.

L'analyse structurale des supercristaux de nanofils couplée à l'analyse du signal de diffusion des nanofils nous a donc permis de déduire la partie qui est normalement invisible aux rayons X : la matière organique entre les fils d'or. Cette information permet aussi d'imaginer que les nanofils sont

entourés d'une double couche de ligands en solution, et ainsi d'envisager un mécanisme de croissance au sein de micelles cylindriques.

Les études structurales pour comprendre les propriétés des objets

Modèles structuraux déduits de la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

En dessous d'une dizaine de nanomètres, et d'autant plus que les échantillons sont peu cristallisés, la diffraction classique trouve ses limites : les pics s'élargissent et un fond diffus complique l'appréciation des positions et amplitudes ; on est bien sorti de l'approximation du réseau infini. Le cristallographe n'est pas pour autant totalement démuné : une variante de la diffraction sur poudres permet d'obtenir des informations précises pour des cristallites sub-nanométriques, et en fait également pour des substances vitreuses ou liquides [11]. La diffusion des rayons X aux grands angles (ou « wide angle X-ray scattering »), également connue sous l'appellation de PDF (« pair distribution function »), repose sur la mesure précise de l'intensité diffusée par l'échantillon sur un domaine très étendu de l'espace réciproque. La séquence classique correction/réduction/transformation de Fourier conduit à une fonction dans l'espace réel dont l'interprétation est relativement simple : les maxima sont des mesures précises des distances interatomiques dans l'échantillon. Cette fonction est, dans le seul cas des particules monométalliques,

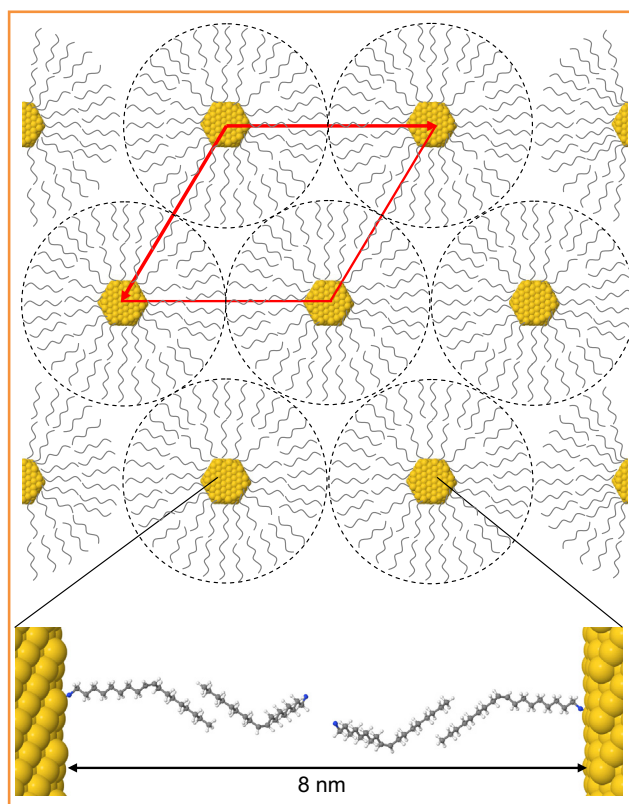


Figure 8 - Vue schématique de la phase hexagonale de nanofils d'or ultrafins. Chaque nanofil est entouré d'une double couche d'oléylamine. Une des configurations possibles des chaînes alkyles est représentée en insert au bas de l'image [10].

Reproduit avec autorisation, © 2014, American Chemical Society.

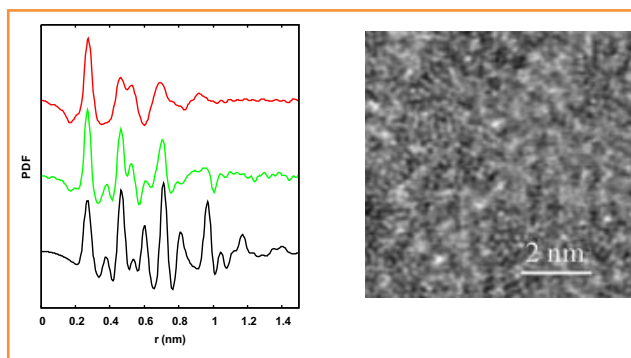


Figure 9 - À gauche : petites particules de rhodium (1,1 nm) d'intérêt catalytique – transition irréversible de l'ordre chimique issu de la synthèse en solution vers l'ordre cristallin du rhodium massif après exposition à H₂ (haut : avant exposition H₂ ; milieu : après ; bas : simulation d'après structure cfc) [12].

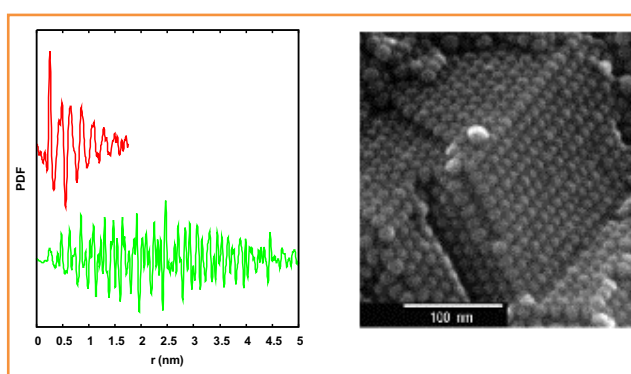


Figure 10 - À droite : cristal de nanoparticules FeCo d'intérêt magnétique – mise en ordre structurale induite (formation d'une phase cc dans l'ensemble du nanocristal) par recuit (ou faisceau d'électrons en MET) sans évolution de taille des particules (haut : avant recuit ; bas : après recuit, fonction atténuée d'un facteur 20 pour permettre la comparaison) [13].

strictement équivalente à celle découlant de l'EXAFS avec cependant une étendue et résolution plus élevées et sans altération des distances (figure 9). Dans le cas d'espèces atomiques multiples et de phases cristallines ou amorphes multiples, la situation est bien sûr plus complexe, mais on obtient toujours un cliché fidèle de l'ordre atomique dans le matériau (figure 10). Ces études nécessitant un instrument dédié (courte longueur d'onde, bruit de fond réduit, mesures longues) sont menées en routine au CEMES, en complémentarité avec la microscopie électronique et parfois l'EXAFS. Dans le domaine des nanocristaux, la diffusion des rayons X aux grands angles permet de mettre en évidence des phénomènes d'observation difficile par d'autres méthodes (transitions structurales, ségrégation cœur-couronne, désordre de surface).

Modèles structuraux et propriétés magnétiques de bâtonnets de cobalt

Le cobalt est un métal ferromagnétique qui peut cristalliser avec une structure cubique (cfc) ou hexagonale (hc). La phase stable à température ambiante est la phase hc, mais la différence d'énergie de formation entre les deux phases est assez faible. Les procédés de synthèse de nanoparticules en milieu liquide qui utilisent des températures modérées peuvent conduire à l'une ou l'autre des deux phases, et parfois

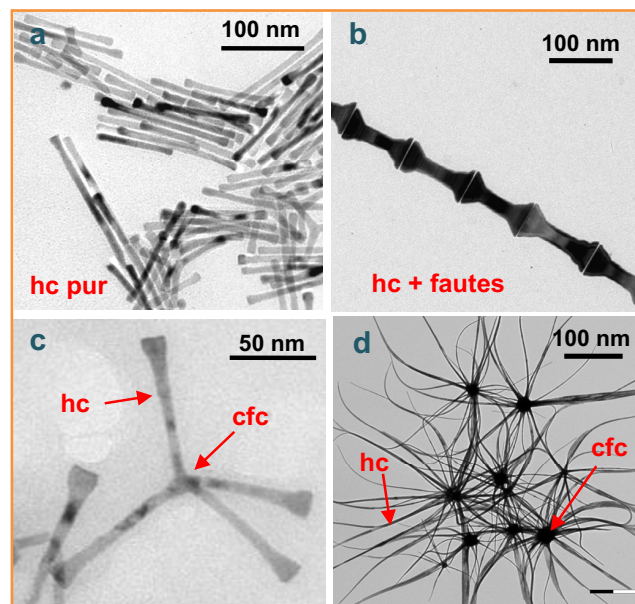


Figure 11 - Nanoparticules de cobalt : a) bâtonnets, b) nanohaltères et c) tétrapode, préparées par la voie polyol ; d) oursins préparés par la voie organométallique dont la morphologie peut être expliquée par leur structure.

même à un mélange des deux phases dans la même nanoparticule.

Deux méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt sont développées au LPCNO : la voie organométallique qui consiste à réduire sous hydrogène le complexe de coordination [Co{N(SiMe₃)₂}₂(thf)] en présence d'hexadécylamine (HDA) et d'acide laurique [14], et le procédé polyol qui consiste à réduire un carboxylate de cobalt dans une solution basique de 1,2 butanediol, en collaboration avec le laboratoire ITODYS [15]. En jouant sur les conditions opératoires des deux procédés, il est possible d'obtenir des formes extrêmement variées : sphères, plaquettes, bâtonnets, fils, diabolos, tétrapodes et oursins (figure 11).

Les propriétés magnétiques de ces objets dépendent très fortement de leur forme, elle-même directement liée à la structure des particules. Les bâtonnets en particulier sont formés lorsque la phase hexagonale est pure et lorsque les conditions de croissance sont telles que l'incorporation d'atome se produit préférentiellement sur les faces (0002) plutôt que sur les faces {10 $\bar{1}$ 0}. Un article théorique récent a décrit comment le potentiel chimique des ions laurates en solution oriente la croissance de la phase hc parallèlement ou perpendiculairement à l'axe c [16].

De gros efforts de synthèses ont été consentis pour maîtriser la croissance de nanobâtonnets de diamètre d'environ 10 nm car les propriétés magnétiques « dures » de ces particules monodomaines sont particulièrement intéressantes pour des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique ou des aimants permanents. En effet, avec un axe de croissance parallèle à l'axe cristallographique c, les bâtonnets combinent anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline, ce qui leur confère une très forte anisotropie magnétique globale. Le cycle d'hystérésis d'une assemblée de nanobâtonnets de cobalt peut être donc très carré avec une forte aimantation rémanente et un fort champ coercitif, donc un fort potentiel pour des applications concernant l'enregistrement magnétique.

La diffraction des rayons X est particulièrement utile pour connaître à la fois la forme et la microstructure, et finalement

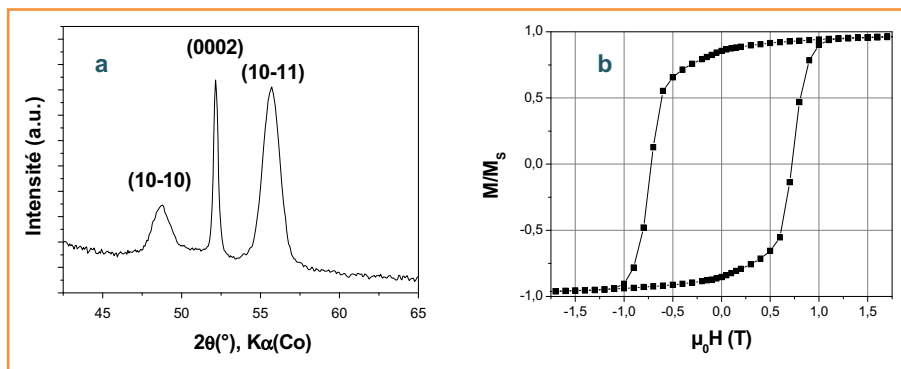


Figure 12 - (a) Diagramme de diffraction X de nanobâtonnets de cobalt montrant une phase pure de structure hcp avec une forte anisotropie des cristallites et l'absence de fautes d'empilement ; (b) cycle d'hystérésis d'une assemblée de nanobâtonnets de cobalt.

prévoir les propriétés magnétiques des nanoparticules de cobalt. Le diagramme des bâtonnets de cobalt présentant les réflexions de la phase hc avec un élargissement dépend fortement de l'indice (hkl) (figure 12). La largeur à mi-hauteur de la raie (0002) est beaucoup plus faible que celle de la raie (10 $\bar{1}$ 0), signe d'une croissance parallèle à l'axe c. La présence de fautes d'empilement (séquence cfc dans l'empilement hc) se traduit dans le diagramme par un élargissement supplémentaire de la raie (10 $\bar{1}$ 1) [11]. Les largeurs à mi-hauteur des raies permettent d'estimer les longueurs de cohérence cristallographiques $L_{(0002)}$ et $L_{(10-10)}$ respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe c. Dans tous les cas, $L_{(10-10)}$ est très proche du diamètre des bâtonnets. En revanche, $L_{(0002)}$ peut être beaucoup plus petit que la longueur moyenne des bâtonnets, montrant une perte de cohérence le long de l'axe c. Les mesures magnétiques sur des bâtonnets de différents rapports d'aspects et de différentes cristallinités ont montré que les champs coercitifs sont les plus élevés (supérieur à 0,7 T à température ambiante) pour les bâtonnets dont le rapport d'aspect structural L_{0002}/L_{10-10} est le plus élevé, montrant ainsi qu'il est non seulement nécessaire d'optimiser la forme, mais aussi la microstructure des objets pour optimiser leur propriétés magnétiques [15, 17-18].

Composition chimique et modèles structuraux des nanoparticules déterminés par microscopie électronique

L'emploi de la microscopie électronique à haute résolution a été fondamental pour pouvoir étudier plus précisément

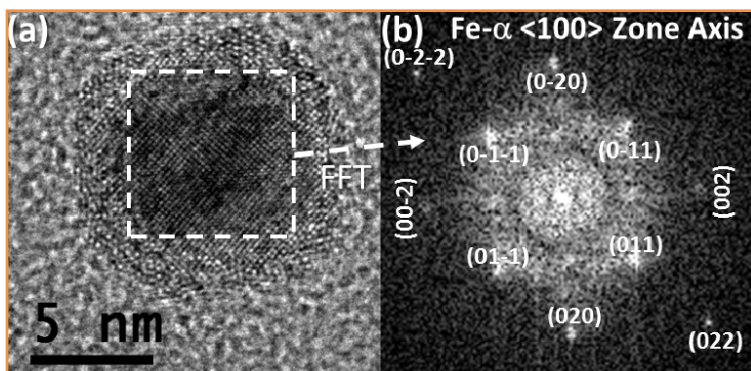


Figure 13 - Cliché HRTEM d'une nanoparticule de fer/carbure de fer (a) et transformée de Fourier de la zone centrale de la particule (b). La figure obtenue correspond au diagramme de diffraction de l'axe de zone <100> de la phase α du fer. L'indexation de taches de diffraction est indiquée sur la figure (b).

la structure cristalline de ce type de particules. Si l'identification de phases n'est pas toujours simple en haute résolution, cette approche a l'avantage non négligeable de donner des informations locales. Cela est principalement dû au fait que l'approximation de diffraction cinématique ne s'applique pas aux électrons et que le fait d'obtenir la figure de diffraction par transformée de Fourier de l'image est une procédure intrinsèquement non linéaire (l'image correspond au module au carré de la fonction d'onde). Par conséquent, toute information liée à la présence d'extinctions systématiques est perdue. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer que les taches (001) et (00-1) (qui devraient être complètement absentes en régime cinématique) sont visibles sur la figure 13b.

La figure 13, par exemple, montre le cliché HRTEM d'une particule de $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{C}_{1-x}$. L'emploi de la spectroscopie Mössbauer et de techniques standards de diffraction X indiquent que ces particules sont composées d'un mélange de phases $\text{Fe-}\alpha$, $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ et Fe_5C_2 , mais ne donnent aucune indication sur comment ces phases sont réparties [19]. La microscopie électronique, en revanche, nous permet d'obtenir cette information en analysant la symétrie de la partie centrale de la particule. Pour cela, on peut se servir des transformées de Fourier numériques (FFT). La transformée de la partie centrale de la particule (voir figure 13b) indique clairement que la présence d'un cœur monocristallin de fer α est d'une coquille polycristalline de carbure de fer.

Conclusion

La progression phénoménale de la chimie des nanoparticules observée ces dernières années est liée aux progrès des techniques de caractérisation. Dans ce contexte, la cristallographie est déterminante pour identifier les phases présentes et la nature des faces exposées qui peuvent varier selon les conditions de préparation. Le suivi de la modification des phases présentes (par exemple lors de l'oxydation ou de la carburation des nanoparticules) permet également de comprendre la réactivité de ces espèces. La fabrication de nano-objets complexes présentant des spécificités structurales tels que certains de ceux décrits ici (étoiles de platine ou croissance de nanobâtonnets de cobalt sur des nanobâtonnets de CdSe) nécessite de comprendre les étapes de nucléation, la géométrie des nucléi dans le cas de nucléation homogène, ainsi que de maîtriser les étapes de croissance en éliminant cette formation de nucléi pour la nucléation hétérogène. Ces étapes peuvent être maîtrisées par les processus chimiques mis en œuvre et suivis par leurs caractérisations microscopique et cristallographique, notamment pour démontrer la présence d'un processus de croissance par épitaxie.

Les particules et objets complexes trouvent maintenant des applications dans des domaines très divers : micro- et nano-électronique, conversion et stockage de l'énergie, catalyse, délivrance de médicaments, biologie... La cristallographie à l'échelle nanométrique les accompagnera pour vérifier leur stabilité ou caractériser leurs évolutions.

Les auteurs adressent leurs remerciements à Christophe Gatel, Bénédicte Warot-Forose, Étienne Snoeck et Raoul Arenal (CEMES et TALEM), Andrea Falqui (KAUST), Jean-Yves Piquemal (ITO-DYS), Frédéric Ott (LLB), Marianne Impéror et Brigitte Pansu (LPS),

ainsi que Cécile Marcelot-Garcia, Marc Pousthomis, Evangelia Anagnostopoulou, Anca Meffre, Anaïs Loubat, Jérôme Maynadia, Fabienne Wetz, Romuald Poteau et Vincianne Kelsen (LPCNO).

Références

- [1] Lacroix L.-M., Gatel C., Arenal R., Garcia C., Lachaize S., Blon T., Warot-Fonrose B., Snoeck E., Chaudret B., Viau G., Tuning complex shapes in Pt(0) nanoparticles: from cubic dendrites to five-fold stars, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 4690.
- [2] a) Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G., Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, p. 8633 ; b) Urban J.J., Talapin D.V., Shevchenko E.V., Kagan C.R., Murray C.B., Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag₂Te thin films, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, p. 115.
- [3] Zeng H., Sun S., Syntheses, properties, and potential applications of multicomponent magnetic nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, p. 391.
- [4] a) Wood A., Giersig M., Mulvaney P., Fermi level equilibration in quantum dot-metal nanojunctions, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 8810 ; b) Li Y., Zhang Q., Nurmikko A.N., Sun S.H., Enhanced magneto-optical response in dumbbell like Ag-CoFe₂O₄ nanoparticle pairs, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, p. 1689.
- [5] Wetz F., Soulantica K., Falqui A., Respaud M., Snoeck E., Chaudret B., Hybrid Co-Au nanorods: controlling Au nucleation and location, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 7079.
- [6] Maynadié J., Salant A., Falqui A., Respaud M., Shaviv E., Banin U., Soulantica K., Chaudret B., Cobalt growth on the tips of CdSe nanorods, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 1814.
- [7] Huo Z., Tsung C.-K., Huang W., Zhang X., Yang P., Sub-two nanometer single crystal Au nanowires, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, p. 2041.
- [8] Pazos-Pérez N., Baranov D., Irsen S., Hilgendorff M., Liz-Marzán L.M., Giersig M., Synthesis of flexible, ultrathin gold nanowires in organic media, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 9855.
- [9] Feng H., Yang Y., You Y., Li G., Guo J., Yu T., Shen Z., Wu T., Xing B., Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Comm.*, **2009**, *15*, p. 1984.
- [10] Loubat A., Imperor-Clerc M., Pansu B., Meneau F., Raquet B., Viau G., Lacroix L.-M., Growth and self-assembly of ultrathin Au nanowires into expanded hexagonal superlattice studied by in situ SAXS, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 4005.
- [11] Warren B.E., Scattering by non-crystalline forms of matter, in *X-Ray Diffraction*, Chap. 10, Addison-Wesley Publish. Co., Reading, MA (E.-U.), **1969**.
- [12] Choukroun R., de Caro D., Chaudret B., Lecante P., Snoeck E., H₂-induced structural evolution in non-crystalline rhodium nanoparticles, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 525.
- [13] Desvaux C., Amiens C., Fejes P., Renaud P., Respaud M., Lecante P., Snoeck E., Chaudret B., Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles, *Nature Mat.*, **2005**, *4*, p. 250.
- [14] Liakakos N., Cormary B., Li X., Lecante P., Respaud M., Maron L., Falqui A., Genovese A., Vendier L., Koinis S., Chaudret B., Soulantica K., The big impact of a small detail: cobalt nanocrystal polymorphism as a result of precursor addition rate during stock solution preparation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 17922.
- [15] Soumare Y., Garcia C., Maurer T., Chaboussant G., Ott F., Fiévet F., Piquemal J.-Y., Viau G., Kinetically controlled synthesis of cobalt nanorods with high magnetic coercivity, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, p. 1971.
- [16] Ait Atmane K., Michel C., Piquemal J.-Y., Sautet P., Beaunier P., Giraud M., Sicard M., Nowak B., Losno R., Viau G., Control of anisotropic shape of cobalt nanorods in liquid phase: from experiment to theory... and back, *Nanoscale*, **2014**, *6*, p. 2682.
- [17] Soulantica K., Wetz F., Maynadié J., Falqui A., Tan R.P., Blon T., Chaudret B., Respaud M., Magnetism of single-crystalline Co nanorods, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, p. 152504.
- [18] Viau G., Garcia C., Maurer T., Chaboussant G., Ott F., Soumare Y., Piquemal J.-Y., Highly crystalline cobalt nanowires with high coercivity prepared by soft chemistry, *Phys. Status Solidi A*, **2009**, *206*, p. 663.
- [19] Meffre A., Mehdaoui B., Kelsen V., Fazzini P.-F., Carrey J., Lachaize S., Respaud M., Chaudret B., A simple chemical route toward monodisperse iron carbide nanoparticles displaying tunable magnetic and unprecedented hyperthermia properties, *NanoLetters*, **2012**, *12*, p. 4722.



B. Chaudret



P.-F. Fazzini



L.-M. Lacroix



K. Soulantica



G. Viau



P. Lecante

Bruno Chaudret (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS, **Pier-Francesco Fazzini** et **Lise-Marie Lacroix**, maîtres de conférences, **Katerina Soulantica**, chargée de recherche CNRS, et **Guillaume Viau**, professeur et directeur adjoint du Laboratoire de Physique et chimie des nano-objets (LPCNO)*.

Pierre Lecante est chercheur au Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES-CNRS), Toulouse**.

* Université de Toulouse, INSA, UPS, CNRS, LPCNO, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse.
Courriels : bruno.chaudret@insa-toulouse.fr ;
guillaume.viau@insa-toulouse.fr

** Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES-CNRS), 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse.

depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- évènements professionnels
- ...

un studio de
design intégré

la gratuité de
vos ouvrages

maquette, mise en page,
fabrication, impression,
édition, routage...

RÉGISSEUR
DE
L'ACTUALITÉ
CHIMIQUE

edif
les éditions d'île de France

102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00
editions@edif.fr - www.edif.fr