

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE (ED182)

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Delphine TOULEMON

soutenue le : 22 novembre 2013

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-Physique

**Stratégies d'assemblage par chimie
« click » de nanoparticules
magnétiques sur des surfaces
fonctionnalisées**

THÈSE dirigée par :

Mme BEGIN-COLIN Sylvie

Professeur, IPCMS, ECPM, Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme PRADIER Claire-Marie

Directrice de recherche, UPMC, Ivry

Mme CATALA Laure

Maître de conférences, ICMMO, Orsay

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme AMMAR-MERAH Souad

Professeur, ITODYS, Paris,

Mr GUILLON Daniel

Directeur de recherche, IPCMS, ECPM, Strasbourg

Mr GRANSART Sylvain

Direction Générale de l'Armement, Paris

Mr PICHON Benoît

Maître de conférences, IPCMS, ECPM, Strasbourg

Mr CATTOEN Xavier

Chargé de Recherches, Institut Néel, Grenoble

A ma famille,
qui me donne
des racines et des ailes.

Remerciements

A l'heure de la tant attendue fin de la rédaction (si si ça existe), voici le moment de remercier toutes les personnes qui m'ont aidée à mener à bien ce travail, effectué au sein du département de chimie des matériaux inorganiques (DCMI) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Tout d'abord, merci à la région Alsace et à la Direction Générale de l'Armement (DGA) d'avoir financé ce travail de recherche.

Je remercie M. Marc Drillon et M. Stefan Haacke, directeurs successifs de l'IPCMS de m'avoir permis d'effectuer ma thèse à l'institut, ainsi que Madame Geneviève Pourroy pour son accueil au sein du DCMI.

Je tiens particulièrement à remercier Mme Claire Marie Pradier, Mme Laure Catala, Mme Souad Ammar-Mérah, Mr Daniel Guillon et Mr Xavier Cattoën, qui m'ont fait l'honneur de juger ces trois années de recherche et ont accordé beaucoup de temps et d'attention à mon travail. Merci aussi à Sylvain Gransart d'avoir suivi cette thèse pour la DGA et pour ses remarques et conseils avisés.

Un immense merci à ma directrice de thèse Sylvie Bégin et à mon co-encadrant Benoit Pichon. Merci à toi Sylvie pour tout le temps et l'énergie que tu m'as consacré pour la préparation de mon oral, mais aussi pendant ces trois années de thèse. Merci de ton expérience sur mon sujet, sur le magnétisme et la synthèse des nanoparticules, les discussions que nous avons eues au cours de ma thèse m'ont beaucoup apporté. Merci à toi Benoit pour ce sujet passionnant et pour ton implication dans mon travail. Merci aussi d'avoir été présent au quotidien, pour m'aider ou discuter des résultats. Bonne chance pour la suite et pour la rédaction de ton HDR! Merci à vous deux de m'avoir donné l'opportunité de présenter mes travaux dans des conférences et d'avoir établi des collaborations très enrichissantes autour de mon sujet.

Merci aux personnes avec qui nous avons collaboré, en particulier Mircea Rastei du DMO de l'IPCMS pour son expertise en MFM, les discussions fructueuses que nous avons eues et sa bonne humeur. Merci à Véronique Pierron-Bohnes et Corinne Ulhac du DMONS pour la belle étude d'holographie et pour leur aide pour l'interprétation des résultats. Merci aussi à Spyridon Zafeiratos et à Vasiliki Papaefthimiou de l'ICPEES (ex LMSPC) pour leur étude en XPS et pour leur aide. Merci à Bernard Doudin et à Jean-François Dayen du département DMONS pour la collaboration sur les mesures de magnéto-résistance ainsi qu'au personnel de la salle blanche, en particulier Romain et Sabine. Merci aussi à Karine Mouglin and Simon Gree de l'IS2M de Mulhouse pour les mesures de PMIRRAS et à Pascal Marie de l'ICS de Strasbourg pour son aide pour le traitement d'images. Un grand merci à Xavier Cattoën de l'ICG de Montpellier pour ses supers molécules et d'avoir été toujours disponible pour m'apporter ses lumières sur la click ou sur des problèmes de chimie organique. Merci Xavier pour cette collaboration passionnante. Un merci tout particulier à l'équipe IMI de l'ICS pour la collaboration sur l'électrochimie, en particulier à Gauthier Rydzek pour m'avoir montré l'exemple pour faire une très bonne thèse et pour avoir mille idées brillantes à la minute, à Loïc Jierry qui est le roi de la synthèse et toujours disponible pour un conseil, à Monsieur Schaaf qui est toujours impressionnant de par sa vision de la science et son bourdonnement d'idées. Enfin, merci mille fois à Fouzia Boulmedais pour m'avoir soutenue pour établir cette

collaboration et d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir conseillée et encouragée depuis la petite stagiaire 2AM que j'étais jusqu'à aujourd'hui. Merci aussi aux professeurs de la filière matériaux de l'ECPM pour leurs encouragements.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans l'aide précieuse de Cédric Leuvre qui a passé ses vendredis après midi au MEB ainsi que Jacques Faerber, Driss Ihiwakrim pour le MET, Céline Kiefer pour l'aide au laboratoire et Didier Burger pour l'ATG, Emmanuel Sternitzky pour l'électronique, Jeannot Stoll pour la mécanique, Sophie Barre pour son aide en AFM, Sylvie Mainge pour son efficacité pour les tâches administratives, mais surtout à toutes ces personnes pour leur aide en général et pour leur gentillesse.

Merci aussi à la fine équipe de chimie 5 : Aurélie Walter, Solenne Fleutot, Xiaojie LIU, Walid Baaziz, Olivier Gerber, Gabriela Popa, Yu Liu, ainsi que les stagiaires Anthony Boulliong, Zaineb Chaffar et Mathias Dolci. Merci à Solenne et Walid de m'avoir formé à mon arrivée, à Aurélie pour son aide pour les synthèses et pour tout le temps passé au MET et Walid pour le MET du début de ma thèse. Merci à Zaineb pour l'aide pour les manip pendant la rédaction. Mais surtout merci à vous tous pour la bonne ambiance de chimie 5, pour des souvenirs qui resteront inoubliables (le geyser !) et pour l'esprit d'entraide qui nous a presque toujours liés.

Merci à tout le personnel du DCMI, les post doc Marina Lang, Julien Jouhannaud pour leur aide et de nous montrer l'exemple, les permanents d'être disponibles et toujours prêts à répondre à des questions ou à donner un coup de main et à tous les gens du DCMI pour leur humour à nul autre pareil (humhum !!). Cette thèse aura été pour moi la meilleure façon possible de clôturer mon "escapade" alsacienne qui aura duré 7 ans. Je pars avec le cœur gros de laisser derrière moi des gens auxquels je me suis vraiment attachée et une très bonne ambiance de travail.

Merci à mes compagnons ~~de galère~~ de rédaction Alexandre Thomasson (Nex) 6 ans d'aventure commune ! , Marc Lenertz (Marco) le champion de fullprof et le codirecteur de la team papalisa, et Zo Raolison (alias petit soleil) compagnon du samedi (tu en es à combien de pages ?), ainsi qu'aux autres thésards du DCMI et de l'institut pour leur camaraderie et à la team papalisa Marc, Aurélie et Silviu pour la psychanalyse culinaire!

Merci mille fois à mes amis, Clara, Clémence, Karim, Solenne et Aurélie, à ceux de Paris d'avoir toujours été là pour moi, même quand j'avais peu de temps à leur consacrer. A ma famille qui est tout pour moi, à Aurélie d'avoir été la meilleure binôme/colloc/femme/coach/gourou du monde et qui va nous faire une thèse du feu de dieu et à Axel de comprendre la place que j'accorde à mon travail mais surtout de rendre ma vie plus belle. Merci enfin à pamplemousse d'avoir attendu son heure!!!

| | |
|--|-----------|
| Introduction..... | 1 |
| Chapitre I : Etat de l'art..... | 5 |
| I) Structures de l'oxyde de fer | 7 |
| I.1 Structures et composition de la magnétite et de la maghémite | 7 |
| I.1.1 Structures cristallines | 7 |
| I.1.2 Evolution de la composition à l'échelle nanométrique..... | 7 |
| I.1.3 Structure électronique et propriétés électriques..... | 9 |
| I.2 Structures de la wüstite..... | 9 |
| I.3 Conclusion | 10 |
| II) Synthèse de NPs d'oxyde de fer | 11 |
| II.1 Principales voies de synthèses | 11 |
| II.2 Méthode de décomposition thermique..... | 12 |
| II.2.1 Contrôle de la taille des NPs..... | 14 |
| II.2.2 Contrôle de la morphologie..... | 14 |
| II.2.3 Contrôle de la composition des NPs..... | 15 |
| II.3 Conclusion | 16 |
| III) Assemblage de NPs magnétiques..... | 16 |
| III.1 Stratégies d'assemblages | 16 |
| III.2 Assemblage de NPs sur un substrat non fonctionnalisé | 17 |
| III.3 Assemblage par fonctionnalisation du substrat : préparation de couches auto-assemblées de molécules | 19 |
| III.3.1 Couches auto-assemblées de molécules (<i>self assembled monolayers, SAMs</i>) | 19 |
| III.3.2 Assemblage de NPs sur des SAMs par interaction directe entre les NPs et la SAM | 22 |
| III.3.3 Assemblage de NPs sur des SAMs mixtes | 23 |
| III.3.4 Assemblage de NPs sur des SAMs par interaction entre le ligand des NPs et le groupement de tête fonctionnel de la SAM..... | 28 |
| III.4 Assemblage de NPs par couplage covalent..... | 31 |
| III.4.1 Présentation du concept de réaction de chimie click | 31 |
| III.4.2 Applications de la chimie click..... | 32 |
| III.5 Conclusion | 34 |
| IV) Propriétés magnétiques..... | 34 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| IV.1 | Magnétisme d'une particule unique | 38 |
| IV.1.1 | Anisotropie magnétocristalline | 38 |
| IV.1.2 | Anisotropie de surface | 39 |
| IV.1.3 | Anisotropie de forme | 39 |
| IV.1.4 | Anisotropie effective | 39 |
| IV.1.5 | Dynamique d'aimantation..... | 40 |
| IV.1.6 | Cas des NPs d'oxyde de fer..... | 42 |
| IV.2 | Magnétisme d'un ensemble de NPs..... | 43 |
| IV.2.1 | Interactions dipolaires (ID)..... | 44 |
| IV.2.2 | Evaluation de la force des ID | 45 |
| IV.2.3 | Cas du superferromagnétisme | 52 |
| IV.3 | Conclusion sur les propriétés magnétiques | 55 |
| V) | Conclusion sur l'état de l'art | 56 |

Chapitre II : Synthèse et fonctionnalisation de NPs et caractérisations structurales et magnétiques **57**

| | | |
|-----------|--|-----------|
| I) | Synthèse des NPs | 59 |
| I.1 | Protocoles de synthèse | 59 |
| I.1.1 | Synthèse de NPs d'oxyde de fer de 11 nm de diamètre (NP11) | 59 |
| I.1.2 | Synthèse de NPs d'oxyde de fer de 20 nm de diamètre (NP20) | 60 |
| I.1.3 | NPs de morphologie cubique de 16 nm d'arrête (NC16) | 60 |
| I.1.4 | NPs cubiques à coins exacerbés (notés tétrapodes NT24)..... | 61 |
| I.2 | Purification des NPs..... | 61 |
| I.2.1 | Protocole de purification..... | 61 |
| I.2.2 | Purification des différents types de NPs | 63 |
| I.3 | Caractérisations structurales..... | 64 |
| I.3.1 | Taille et morphologie des NPs..... | 64 |
| I.3.2 | Composition des NPs..... | 66 |
| I.3.3 | Stabilité des NPs en suspension | 70 |
| I.3.4 | Conclusion sur les caractérisations structurales | 71 |
| I.4 | Caractérisations magnétiques..... | 72 |
| I.4.1 | Préparation des échantillons..... | 72 |
| I.4.2 | Protocole de mesures..... | 72 |

| | | |
|---|--|------------|
| I.4.3 | Cas des NPs sphériques NP11 et NP20..... | 73 |
| I.4.4 | Cas des NPs cubiques NC16 et des tétrapodes NT24..... | 77 |
| I.4.5 | Conclusion sur les propriétés magnétiques des NPs à l'état de poudre..... | 81 |
| II) | Fonctionnalisation des NPs | 81 |
| II.1 | Molécules utilisées | 81 |
| II.2 | Echange de ligands | 82 |
| II.3 | Caractérisation des NPs fonctionnalisés | 84 |
| II.3.1 | Spectroscopie Infrarouge | 84 |
| II.3.2 | Stabilité des NPs fonctionnalisés en suspension..... | 88 |
| II.4 | Conclusion sur la fonctionnalisation des NPs..... | 90 |
| III) | Préparation et caractérisations des couches auto-assemblées de molécules (SAMs) | 90 |
| III.1 | Synthèse des molécules | 91 |
| III.1.1 | Synthèse du 11-mercapto-undécyne ($\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SH}$) | 91 |
| III.1.2 | Synthèse du 1-Azidoundecan-11-thiol ($\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$)..... | 91 |
| III.2 | Préparation des SAMs | 92 |
| III.2.1 | Mode opératoire | 92 |
| III.2.2 | Préparation de couches auto-assemblées à partir de thioacétates..... | 93 |
| III.2.3 | Post fonctionnalisation des SAMs | 94 |
| III.3 | Caractérisation des SAMs..... | 94 |
| III.3.1 | Epaisseur des SAMs..... | 95 |
| III.3.2 | Composition des SAMs..... | 97 |
| III.4 | Conclusion sur la préparation des SAMs..... | 102 |
| IV) | Conclusion Générale..... | 102 |
| Chapitre III : Assemblage de NPs par réaction de chimie click..... | | 105 |
| I) | Assemblage de NPs de référence (NP11) par réaction de chimie click..... | 107 |
| I.1 | Présentation du concept d'assemblage de NPs par réaction de chimie click..... | 107 |
| I.2 | Assemblage des NPs de référence : NP11..... | 108 |
| I.2.1 | Mode opératoire utilisé pour l'assemblage des NP11 | 108 |
| I.2.2 | Caractérisations structurales d'un film dense de NP11 | 110 |
| I.2.3 | Expériences de contrôle | 112 |
| I.2.4 | Conclusion | 114 |

| | | |
|---|--|------------|
| I.3 | Etude de l'influence de paramètres de réaction..... | 115 |
| I.3.1 | Influence de la température de réaction | 115 |
| I.3.2 | Atmosphère de réaction..... | 116 |
| I.3.3 | Quantité de triéthylamine..... | 116 |
| I.3.4 | Influence du catalyseur | 117 |
| I.3.5 | Effet de la stabilité des NPs : influence de la longueur de chaîne du ligand..... | 119 |
| I.3.6 | Etude de la cinétique de réaction..... | 120 |
| I.4 | Contrôle de la nanostructure par modulation de la fonctionnalité de surface de la SAM . | 123 |
| I.5 | Bilan de l'assemblage par click des NP11..... | 127 |
| II) | Assemblage de NPs de différentes tailles et morphologies | 128 |
| II.1 | NPs sphériques NP20 | 128 |
| II.1.1 | Assemblage dans les conditions définies pour le système de référence | 128 |
| II.1.2 | Assemblage de NP20 en film dense : prévention de l'agrégation des NP20 | 132 |
| II.1.3 | Assemblage de NP20 en présence d'un champ magnétique | 134 |
| II.2 | NPs cubiques | 137 |
| II.3 | Conclusion de l'assemblage des NPs cubiques et des tétrapodes | 143 |
| III) | Conclusion sur l'assemblage des NPs..... | 143 |
| Chapitre IV: Etude des propriétés magnétiques des films de NPs | | 145 |
| I) | Propriétés magnétiques de films de NPs superparamagnétiques : cas des films de NPs de 11 nm (NP11)..... | 147 |
| I.1 | Influence de la densité | 147 |
| I.1.1 | Cycles d'aimantation | 148 |
| I.1.2 | Aimantation en fonction de la température | 149 |
| I.2 | Influence de la direction du champ appliqué..... | 150 |
| I.2.1 | Cycles d'aimantation | 150 |
| I.3 | Conclusion | 153 |
| II) | Propriétés magnétiques de films de NPs superparamagnétiques en très forte interaction : cas des films de NPs de 20 nm | 153 |
| II.1 | Influence de la mise en forme et de la distance interparticule..... | 153 |
| II.1.1 | Cycles d'aimantation | 154 |
| II.1.2 | Aimantation en fonction de la température | 155 |

| | | |
|---|---|------------|
| II.2 | Influence de la direction du champ appliqué..... | 156 |
| II.2.1 | Cycles d'aimantation | 156 |
| II.3 | Influence de l'organisation locale des NPs dans le film | 158 |
| II.3.1 | Comparaison de films de NP20 obtenus par click ou par Langmuir Blodgett..... | 158 |
| II.3.2 | Comparaison des films obtenus par click ou par LB..... | 161 |
| II.4 | Conclusion | 162 |
| III) | Caractérisation magnétique d'un système anisotrope : Cas des chaînes de NPs de 20 nm de diamètre (NP20)..... | 163 |
| III.1 | Techniques utilisées | 163 |
| III.1.1 | Le microscope à force magnétique (MFM) | 163 |
| III.1.2 | Holographie électronique..... | 164 |
| III.2 | Caractérisation d'une chaîne unique | 166 |
| III.2.1 | Observation du couplage intra-chaîne par MFM | 166 |
| III.2.2 | Holographie électronique..... | 168 |
| III.2.3 | Conclusion | 170 |
| III.3 | Caractérisation d'une zone dense | 171 |
| III.3.1 | Observation du couplage inter-chaîne par MFM | 171 |
| III.4 | Propriétés magnétiques macroscopiques..... | 172 |
| III.4.1 | Cycles d'aimantations..... | 173 |
| III.4.2 | Aimantation en fonction de la température | 174 |
| III.5 | Conclusion de l'étude des chaînes de NP20 alignées..... | 175 |
| IV) | Propriétés magnétiques de films de NPs superparamagnétiques : cas des films de tétrapodes NT24175 | |
| IV.1 | Cycles d'aimantation | 176 |
| IV.2 | Aimantation en fonction de la température | 177 |
| IV.3 | Conclusion de l'assemblage des NT24 cœur coquille | 178 |
| V) | Conclusion sur les propriétés magnétiques des films de NPs..... | 179 |
| | | |
| Chapitre V : Assemblage de NPs par réaction de chimie click contrôlée par microonde ou par application d'un potentiel électrique | | |
| 181 | | |
| I) | Assemblage de NPs par réaction de chimie click assistée par énergie microonde (click MW) | 183 |
| I.1 | Principe et mode opératoire de l'assemblage de NPs par click MW | 184 |
| I.1.1 | Principe de l'activation par énergie microondes..... | 184 |

| | | |
|------------|---|------------|
| I.1.2 | Matériels et méthodes de l'assemblage de NPs par réaction de chimie click assistée par microondes (click MW)..... | 184 |
| I.1.3 | Stabilité des SAMs et des NPs dans les conditions de chimie click assistée par microondes..... | 186 |
| I.2 | Cinétique d'assemblage de NPs par réaction de click MW..... | 189 |
| I.3 | Nanostructure des films de NPs obtenus par réaction de click MW..... | 192 |
| I.3.1 | Films de NP9 assemblées par réaction de click MW..... | 192 |
| I.3.2 | Films de NP20 assemblées par réaction de click MW..... | 193 |
| I.3.3 | Films de NP24 assemblées par réaction de click MW..... | 194 |
| I.4 | Propriétés magnétiques des films de NPs obtenus par réaction de click MW..... | 195 |
| I.4.1 | Films de NPs obtenus par réaction de click MW..... | 195 |
| I.4.2 | Influence de la méthode d'assemblage, cas des films de NP20..... | 200 |
| I.5 | Conclusion de l'assemblage par click activée par énergie microonde..... | 202 |
| II) | Assemblage de NPs par réaction de chimie click contrôlée par application d'un potentiel électrique..... | 205 |
| II.1 | Preuve du concept d'auto-construction..... | 205 |
| II.1.1 | Principe..... | 205 |
| II.1.2 | Méthode de construction..... | 206 |
| II.1.3 | Fonctionnalisation des NPs..... | 207 |
| II.1.4 | Construction du film..... | 209 |
| II.1.5 | Expériences de contrôles..... | 210 |
| II.1.6 | Caractérisation des films..... | 211 |
| II.1.7 | Conclusion sur le concept d'auto-assemblage..... | 214 |
| II.2 | Etude de la cinétique d'auto-assemblage..... | 214 |
| II.3 | Assemblage sur des substrats de différentes morphologies..... | 216 |
| II.4 | Assemblage sur des nano gaps..... | 220 |
| II.4.1 | Principe des capteurs magnéto-résistifs..... | 220 |
| II.4.2 | Description du dispositif utilisé..... | 221 |
| II.4.3 | Dépôt de NPs sur les électrodes..... | 221 |
| II.4.4 | Mesures de transport..... | 224 |
| II.5 | Conclusion de l'assemblage de NPs par réaction de click électro-contrôlée..... | 224 |
| | Conclusion Générale..... | 227 |
| | Perspectives..... | 232 |

Introduction

L'assemblage de nanoparticules (NPs) magnétiques sous forme de films représente un haut potentiel pour le développement de nano dispositifs pour des applications en spintronique, magnétiques et magnéto-électroniques telles que le stockage de données ou l'élaboration de dispositifs magnéto-résistifs. Cependant, les propriétés magnétiques de ces assemblages apparaissent différentes de celles du massif ou de la nanoparticule isolée et dépendent également du type d'assemblage (film 2D, chaînes, amas) en raison des interactions dipolaires entre les nanoparticules. L'élaboration de nanostructures avec un arrangement spatial contrôlé et l'étude des propriétés magnétiques collectives constituent donc une étape décisive pour le développement de tels dispositifs à base de NPs.

Des méthodes d'assemblage efficaces pour obtenir des films denses de NPs magnétiques ont été rapportées dans la littérature, cependant peu de méthodes permettent de moduler l'arrangement spatial des NPs dans le film et en particulier la distance interparticule car les interactions dipolaires dans les techniques d'assemblages actuelles contribuent à l'assemblage et à densifier les NPs.

L'objectif de cette thèse est de développer une stratégie nouvelle pour contrôler l'assemblage 2D (surtout la distance interparticule) de NPs d'oxyde de fer magnétique. Elle consiste à générer un ancrage fort des NPs sur le substrat par une réaction chimique et à modifier la cinétique d'assemblage, et ainsi limiter l'assemblage des NPs contrôlé par les interactions dipolaires. L'assemblage des NPs est réalisé sur des substrats selon une approche «bottom-up». Les NPs sont considérées comme des briques élémentaires constituant la nanostructure. L'utilisation de suspensions stables de NPs ayant une distribution de taille étroite et une morphologie et composition contrôlée constitue donc un prérequis à l'étape d'assemblage.

Les NPs ont été fonctionnalisées par des molécules organiques permettant des interactions spécifiques avec des groupes complémentaires situés à la surface de monocouches auto-assemblées de molécules organiques (SAMs en anglais) préparées sur le substrat. L'assemblage 2D des NPs a été effectué par la formation de liaisons covalentes par la réaction de chimie click (*Copper (I) catalyzed alkyne-azide cycloaddition* CuAAC). Cette méthode est versatile et permet donc la création d'un ancrage fort et sélectif des NPs à la surface du substrat et ainsi le contrôle des distances interparticules et des interactions dipolaires régissant les propriétés magnétiques des assemblages de NPs.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

- Le **chapitre I** présente l'état de l'art sur la synthèse des NPs d'oxydes de fer, sur l'assemblage de NPs magnétiques par voie chimique, sur la réaction de chimie click et sur les propriétés magnétiques des NPs et de leurs assemblages.
- Le **chapitre II** traite de la synthèse de NPs ainsi que de la fonctionnalisation des NPs et des substrats. Des NPs d'oxydes de fer de différentes tailles et morphologies ont été synthétisées. Quatre types de NPs ont été choisis pour obtenir des nanoobjets différents pour l'assemblage de NPs : des NPs sphériques de 11 et 20 nm de diamètre (notées NP11 et NP20) ainsi que des NPs de morphologie cubique de 16 nm d'arrête (notés NC16) et de morphologie tétrapode de 24 nm d'arrête (notés NT24). Après avoir été caractérisées structuralement et magnétiquement, ces NPs ont été fonctionnalisées par des ligands terminés par une fonction permettant la réaction de chimie click. L'efficacité de la

fonctionnalisation et la stabilité en suspension après fonctionnalisation a été discutée pour chaque type de NPs. Par ailleurs les substrats d'or ont été fonctionnalisés par des couches auto-assemblées de molécules (SAMs) portant le groupe complémentaire pour effectuer la réaction de chimie click, et ces SAMs ont été caractérisées.

- Le **chapitre III** présente l'assemblage de NPs par réaction de chimie click. L'assemblage a été étudié pour un système de référence : les NPs sphériques de 11 nm de diamètre (NP11). L'influence de différents paramètres tels que la température et l'atmosphère de réaction, la stabilité en suspension des NPs dans le milieu réactionnel, puis la cinétique de la réaction d'assemblage ont été étudiées. La méthode d'assemblage a ensuite été adaptée aux NPs de différentes morphologies. Différentes nanostructures ont été obtenues pour les différents types de NPs : film de NPs isolées, film dense non organisé et structures originales (chaînes 1D de NPs orientées).
- Le **chapitre IV** concerne les caractérisations magnétiques des films de NPs et la comparaison des propriétés avec celles des poudres de NPs correspondantes. Quatre types de films ont été étudiés et comparés : des films denses et peu denses de nanoparticules de 11 (NP11) et 20 (NP20) nm. Une étude magnétique complète incluant de l'holographie et de la MFM a été menée sur la structuration originale en chaînes obtenues en appliquant un aimant durant l'assemblage des NP20. Enfin les propriétés magnétiques des films de NPs de morphologie cubique ou en tétrapode, présentant une structure cœur coquille (antiferromagnétique / ferrimagnétique) ont été étudiées.
- Le **chapitre V** présente deux méthodes permettant de développer l'utilisation de la réaction de chimie click pour la préparation d'assemblages de NPs plus complexes sur des substrats :
 - D'une part, l'assemblage de NPs par réaction de chimie click assistée par énergie microonde a été effectué. Le principe de l'activation par microondes, l'étude de la cinétique d'assemblage et des propriétés magnétiques des films obtenus font l'objet de cette première partie.
 - D'autre part, l'assemblage de NPs par réaction de chimie click a été contrôlé par application d'un potentiel électrique. La présentation du concept d'auto-construction, l'étude de la cinétique d'auto-assemblage et l'assemblage sur des substrats de différentes morphologies et des nano gaps sont décrites.

Chapitre I : Etat de l'art

I) Structures de l'oxyde de fer

L'oxyde de fer existe sous différentes phases cristallines : l'hématite, la wüstite, la goethite la magnétite et la maghémite. Nous présenterons tout d'abord la structure et les propriétés des phases spinelle de magnétite et de maghémite puis une phase métastable de l'oxyde de fer (la wüstite) sera décrite.

I.1 Structures et composition de la magnétite et de la maghémite

I.1.1 Structures cristallines

La magnétite Fe_3O_4 et sa phase oxydée la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cristallisent dans une structure spinelle. La structure spinelle a pour formule générique AB_2O_4 avec A l'atome (ou les atomes) occupant les sites tétraédriques et B l'atome (ou les atomes) occupant les sites octaédriques dans le réseau cubique face centré (CFC) formé par les anions O^{2-} .

La Figure 1 représente schématiquement la structure cristalline de la magnétite. Dans le cas de la magnétite, trente-deux anions O^{2-} forment un réseau quasi cubique face centré (CFC) dont un huitième des soixante-quatre sites tétraédriques (sites A) est occupé par les cations trivalents Fe^{3+} et la moitié des trente-deux sites octaédriques (sites B) est occupée par les cations divalents Fe^{2+} et les cations trivalents Fe^{3+} . La structure de la magnétite est notée $[(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}(\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+})^{\text{octa}}]\text{O}_4$. Le spinelle est dit inverse car les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent.

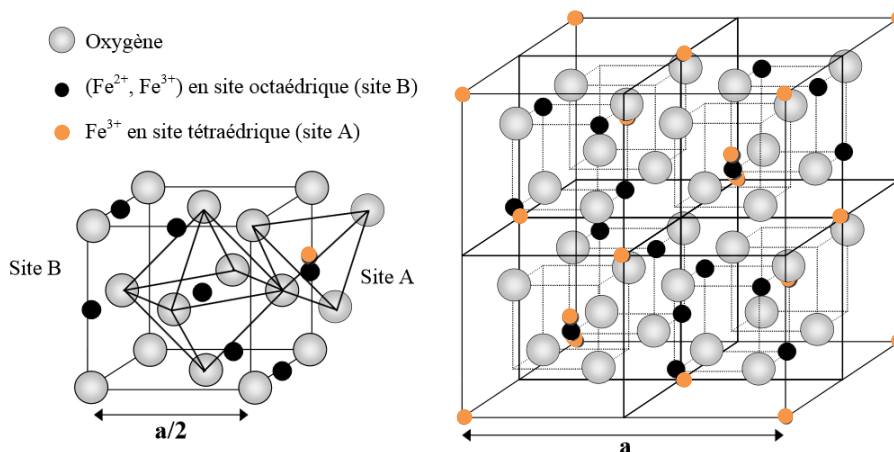


Figure 1 : représentation schématique de la structure cristalline de la magnétite. D'après Mornet.¹

Dans le cas de la maghémite, les cations divalents Fe^{2+} sont tous oxydés en cations trivalents Fe^{3+} ce qui se traduit par l'apparition de lacunes cationiques, notées \square . Un atome de fer sur neuf est remplacé par une lacune. La structure de la maghémite s'écrit donc $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}[(\text{Fe}^{3+})_{5/3}\square_{1/3}]^{\text{octa}}\text{O}_4$.

I.1.2 Evolution de la composition à l'échelle nanométrique

La composition des NPs est différente de celle du matériau massif du fait du ratio important entre leur surface et leur volume.

Les NPs d'oxyde de fer de phase spinelle sont composées de magnétite partiellement oxydée en maghémite car les cations Fe^{2+} situés en surface de la magnétite s'oxydent.² La couche oxydée a une épaisseur de quelques nanomètres quelle que soit la taille des NPs.³⁻⁷ Ainsi, la proportion en magnétite est d'autant plus importante que la taille des NPs est grande (Figure 2).⁸

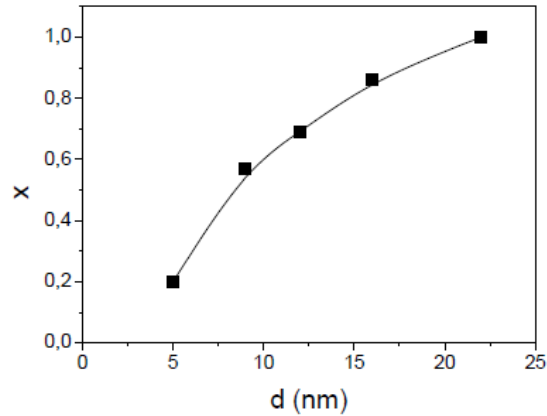


Figure 2 : Variation de la proportion de magnétite x en fonction de la taille de particules d d'oxyde de fer notées $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$. D'après les données de Park et al.⁸

Pour distinguer la magnétite de la maghémite, la combinaison de différentes techniques de caractérisations est nécessaire car les structures cristallines de ces deux phases sont très proches. La diffraction des rayons X (DRX) permet d'étudier la composition des NPs. Le paramètre de maille de la magnétite ($8,396 \pm 0,001 \text{ \AA}$, fiche JCPDS n°00-019-0629) n'est que légèrement supérieur à celui de la maghémite ($8,338 \pm 0,001 \text{ \AA}$, fiche JCPDS n°00-013-0458). L'allure générale des diffractogrammes des deux structures sont similaires, des diffractogrammes bien résolus sont donc nécessaires pour en extraire le paramètre de maille et identifier la phase de l'oxyde de fer.

La spectroscopie infrarouge (IR) donne une indication complémentaire sur la nature de l'oxyde de fer constituant les NPs. En effet, la signature des bandes Fe-O en spectroscopie infrarouge est sensible à l'environnement chimique de la liaison^{9, 10} qui diffère entre la magnétite et la maghémite (Figure 3). Le spectre IR de la magnétite présente une seule bande¹¹ située à $570\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$ tandis que la maghémite présente de nombreuses bandes dans la zone $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$. Elles sont plus ou moins définies selon l'ordre structural des lacunes dans la maghémite.⁹

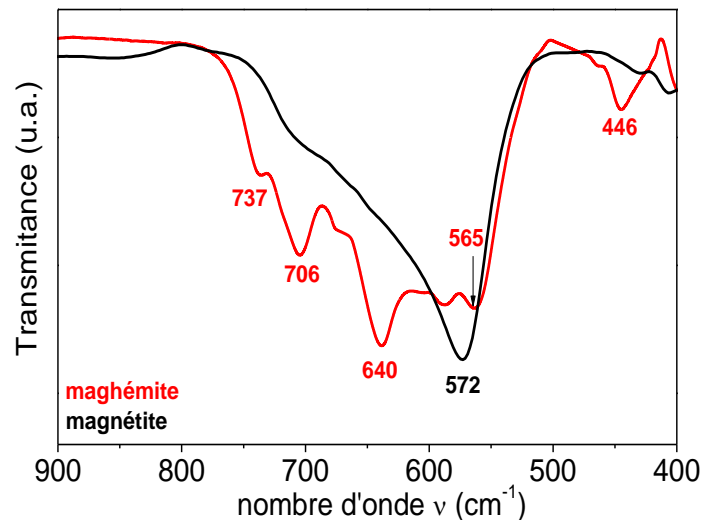


Figure 3: Spectres infrarouge de la magnétite Fe_3O_4 (courbe noire) et de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, phase partiellement ordonnée (courbe rouge) dans le domaine de bandes Fe-O.

La résolution des bandes de la maghémite dépend de l'ordre des cations et des lacunes dans la structure du matériau. Plus l'ordre des lacunes augmente, plus le nombre de bandes bien résolues augmente. Les bandes d'adsorption d'une phase ordonnée sont ainsi plus fines et plus nombreuses.¹²

La caractérisation par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X permet de distinguer qualitativement la magnétite et la maghémite mais ne permet pas de donner la déviation de stœchiométrie δ dans $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$. La spectroscopie Mössbauer est la technique la plus adéquate pour déterminer la composition d'un oxyde de fer.^{2, 13}

Comme il est difficile de différencier la magnétite de la maghémite, beaucoup de travaux font référence à des particules de magnétite stœchiométrique alors qu'il s'agit certainement de magnétite comportant une fraction non négligeable oxydée, en particulier pour des tailles de NPs inférieures à 12 nm.

La magnétite et la maghémite sont des matériaux ferrimagnétiques. Leurs propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique seront définies dans le paragraphe IV.1.6.

I.1.3 Structure électronique et propriétés électriques

A 300 K, la magnétite a une conductivité élevée, attribuée à un saut d'électrons entre les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} et comprise entre 10^2 et $10^3 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'expérience montre l'existence dans la structure de bande de Fe_3O_4 d'un gap de 0,14 eV.^{14, 15} A l'inverse, la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un semi-conducteur dopé n, avec un gap de 2,03 eV.¹⁶

I.2 Structures de la wüstite

L'oxydation du fer métallique peut donner une phase de FeO appelée wüstite où tous les cations du fer se trouvent à l'état divalent. En théorie, cette phase n'est pas stable aux températures inférieures à 590°C. La wüstite stœchiométrique ne contient que du fer bivalent (Fe^{2+}) mais, en présence d'oxygène, les cations Fe^{2+} s'oxydent très facilement en cations Fe^{3+} . La wüstite est donc en réalité un

composé mixte contenant une partie de Fe^{3+} ce qui génère des lacunes cationiques. Sa formule s'écrit $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ou $\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{Fe}_x\text{O}$.

La wüstite cristallise dans une structure cubique de type NaCl. La maille élémentaire est formée de 4 atomes d'oxygène et 4 atomes de fer, soit une multiplicité Z égale à 4. Leur structure cubique à faces centrées est formée de deux réseaux de fer et d'oxygène imbriqués avec, pour chacun, des environnements octaédriques FeO_6 et OFe_6 comme représenté dans la Figure 4. Le paramètre de maille de la wüstite $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ est $a = 4,326 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n°01-89-687).

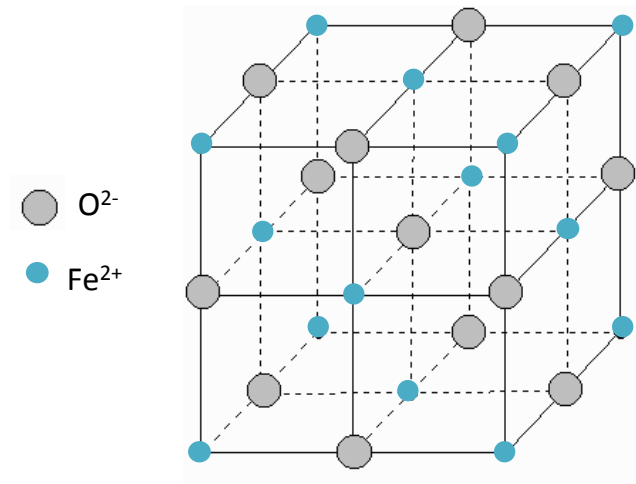


Figure 4 : représentation schématique de la structure cristalline de la wüstite.

La wüstite est antiferromagnétique. Dans la direction $[111]$ on a une alternance de plans de Fe^{2+} et d' O^{2-} . Le moment magnétique est localisé sur les ions Fe^{2+} , il est de $4 \mu_B$. Le couplage entre premiers voisins est ferromagnétique alors que le couplage entre seconds voisins est antiferromagnétique, par super-échange à travers les ions d'oxygène. Ceci donne lieu à une alternance de plans de spins parfaitement non compensés et antiparallèles. Au-dessus de la température de Néel, FeO ($T_N = 198 \text{ K}$) l'énergie d'échange devient plus faible que l'agitation thermique, les spins s'orientent de manière aléatoire et le matériau devient magnétiquement désordonné (matériau paramagnétique).

I.3 Conclusion

La composition des NPs d'oxyde de fer dépend de leur taille. En effet, plus la taille des NPs est petite, plus la proportion de Fe^{2+} oxydés à la surface représente une fraction importante. Cependant, les phases de magnétite et de maghémite sont difficiles à distinguer à l'échelle nanométrique.

Le Tableau 1 présente un récapitulatif des propriétés magnétiques des oxydes de fer étudiés.

Tableau 1 : Récapitulatif des propriétés structurales et magnétiques des oxydes de fer étudiés

| Oxyde de fer | Structure cristalline | Magnétisme | Température de transition | Aimantation à saturation |
|--|-----------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Magnétite Fe ₃ O ₄ | Cubique | Ferrimagnétique (FIM) | T _{Curie} = 850 K | 92 uem/g |
| Maghémite γ-Fe ₂ O ₃ | Cubique | Ferrimagnétique (FIM) | T _{Curie} = 875 K | 74 uem/g |
| Wüstite FeO | Type NaCl | Antiferromagnétique (AFM) | T _{Néel} = 198 K | - |

Ainsi les oxydes de fer étudiés pendant cette thèse sont principalement la magnétite et la maghémite qui cristallisent dans une structure spinelle et sont ferrimagnétiques à l'état massif. Lors de la synthèse de NPs, il peut se former une phase métastable de wüstite FeO qui cristallise dans une structure de type NaCl et présente un ordre antiferromagnétique.

II) Synthèse de NPs d'oxyde de fer

Pour pouvoir être assemblées en films, les NPs doivent avoir une distribution étroite en taille, une morphologie et une composition contrôlées ainsi qu'une bonne stabilité en suspension. Nous allons résumer les principales méthodes de synthèse de NPs puis présenter la voie de synthèse répondant à ces critères : la décomposition thermique.

II.1 Principales voies de synthèses

De nombreuses techniques permettent de synthétiser des NPs d'oxydes de fer magnétiques. Les avantages et inconvénients des différentes méthodes décrites dans la littérature sont présentés dans le Tableau 2 concernant la mise en œuvre mais surtout le contrôle de la taille et de la morphologie des NPs.

Tableau 2 : Récapitulatif des méthodes de synthèses utilisées pour la synthèse de NPs d'oxyde de fer

| Méthode de synthèse | Conditions de synthèse | T réaction (°C) | Temps de réaction | Solvant | Taille (nm) | Distribution de taille | Contrôle de la morphologie | Rendement |
|-------------------------|------------------------|-----------------|---------------------|---------------|-------------|------------------------|----------------------------|------------|
| Coprécipitation | Très simples | 20-90 | minutes | eau | < 20 | moyen | difficile | Très élevé |
| Microémulsion | compliquées | 20-50 | dizaines de minutes | eau organique | < 50 | Relativement étroite | bon | faible |
| Milieu polyol | très simples | > 180 | dizaines de minutes | organique | < 10 | relativement étroite | très bon | moyen |
| Hydrothermale | simples haute pression | > 200 | heures | eau éthanol | < 1000 | relativement étroite | très bon | moyen |
| Décomposition thermique | compliquées | 200-350 | heures | organique | < 40 | très étroite | très bon | élevé |

La voie de synthèse la plus utilisée est la méthode de coprécipitation qui présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre (synthèse dans l'eau) et de conduire à des rendements élevés.¹⁷ Des

NPs d'oxydes de fer ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4) sont synthétisées à partir de sels de Fe^{2+} ou Fe^{3+} par ajout d'une base. Les sels utilisés peuvent être des sulfates, des nitrates ou des chlorures.^{3, 5, 13, 18, 19} Des NPs de tailles variant de 2 à 50 nm peuvent être synthétisées par cette méthode, mais la distribution en taille des NPs ainsi obtenue est généralement large. Les NPs obtenues par coprécipitation s'agrègent facilement ce qui n'est pas adapté pour effectuer l'assemblage des NPs.

D'autres méthodes ont été développées pour obtenir des NPs de morphologies et tailles contrôlées.

La méthode de microémulsion consiste à utiliser des micelles comme nano réacteurs.¹⁷ Cette méthode permet de synthétiser des ferrites comme MnFe_2O_4 , ou des oxydes de fer. Cependant cette voie de synthèse a un rendement faible et ne permet pas de synthétiser de grandes quantités de produits.

La méthode de synthèse hydrothermale permet de synthétiser des NPs avec une distribution en taille relativement étroite et un très bon contrôle de la morphologie à un rendement supérieur à celui obtenu par microémulsion.

La méthode polyol se base sur les propriétés originales des polyols qui ont une haute température d'ébullition, mais sont aussi des agents complexants et des réducteurs, des surfactants et des amphiprotiques. Cette méthode permet de synthétiser des NPs de petite taille (5-15 nm) avec une distribution étroite en taille. Des ferrites de zinc (ZnFe_2O_4),²⁰ de nickel (NiFe_2O_4),²¹ de cobalt (CoFe_2O_4),²² ou des ferrites mixtes de nickel et zinc²³ et de manganèse et zinc²⁴ ont été synthétisées par cette technique.

La méthode de décomposition thermique est une voie de synthèse qui permet d'obtenir des NPs avec une taille et une morphologie contrôlées et une bonne stabilité en suspension. C'est cette méthode que nous avons choisie et que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

II.2 Méthode de décomposition thermique

La méthode de décomposition thermique a été développée initialement en 2001 pour la synthèse de quantum dots et de nano cristaux semi-conducteurs avec un très bon contrôle de la taille et de la morphologie^{25, 26} puis a été étendue à la synthèse de métaux et d'oxydes.²⁷⁻²⁹

Cette méthode consiste à décomposer un précurseur métallique dans un solvant à très haute température d'ébullition en présence d'un surfactant.⁸ Pour la synthèse de NPs d'oxyde de fer, les précurseurs les plus utilisés sont de type $\text{Fe}(\text{acac})_n$ (acac = acétylacétonate)²⁷⁻²⁹, de type oléate de fer^{8, 18, 30}, ou $\text{Fe}(\text{CO})_x$ (carbonyles).³¹ La décomposition du précurseur peut être effectuée de deux façons. Le précurseur peut être dissous à froid (« heating-up method »), puis la solution est chauffée jusqu'à la température d'ébullition du solvant, ce qui libère les ions ou le métal et provoque la sursaturation. Il peut, également, être injecté directement dans la solution à chaud (« hot-injection method »), ce qui provoque une décomposition brutale et une libération rapide des ions ou du métal.² La présence d'un surfactant dans le milieu réactionnel permet de fonctionnaliser les NPs *in situ* et de générer des suspensions stables de NPs.

Le mécanisme de synthèse repose sur les principes de germination et de croissance. Il peut être décrit par un mécanisme de LaMer,³² indiquant que la formation des particules passe par trois grandes étapes (Figure 5).

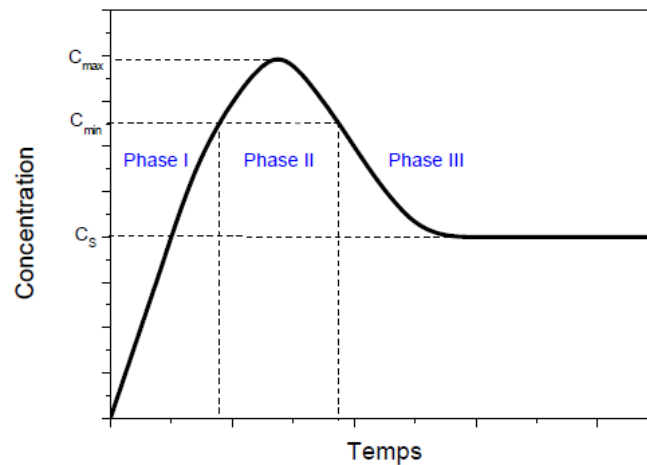


Figure 5 : Variation de la concentration C du précurseur au cours du temps de la réaction (C_s est la solubilité du précurseur). D'après LaMer V.K et al.³²

La phase I est une étape de pré-nucléation qui, dans le cas de la décomposition thermique de complexes organométalliques, correspond à la décomplexation de ces derniers sous l'effet de la température et conduit à l'augmentation importante de la concentration en monomères. Les monomères sont les unités de base de nanocristaux d'oxyde de fer et qui vont aboutir à la formation de germes. En continuant à augmenter la sursaturation par le maintien de la température et l'apport de monomères résultant de la décomposition qui continue, un seuil critique de sursaturation (C_{\min}) est atteint au-delà duquel la germination a lieu (phase II). Il s'ensuit alors une diminution brusque de la concentration en monomère de la phase solide dans la solution (C_{\max}). Lorsque cette concentration devient inférieure à C_{\min} , la formation de germes est stoppée et le précurseur qui se décompose par la suite sert alors à faire augmenter la taille des NPs. Il s'agit de la phase de croissance (phase III), phénomène qui se prolonge tant que la solution reste sursaturée. La Figure 6 représente schématiquement le procédé de synthèse de NPs par décomposition thermique.

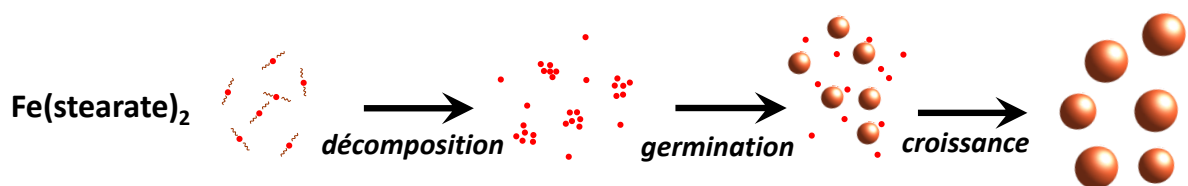


Figure 6 : Représentation schématique du procédé de synthèse de NPs par décomposition thermique.

L'avantage de la méthode de décomposition thermique est qu'elle permet d'avoir une bonne séparation entre les étapes de nucléation et croissance. La formation simultanée d'un grand nombre de germes suivie, dans un second temps, de la croissance homogène de tous ces germes sans avoir apparition de nouveaux germes, conduit à une distribution en taille étroite et un bon contrôle de la morphologie des NPs.¹⁷ Au cours de la synthèse, les NPs sont recouvertes d'une couche de surfactant

(acide oléique) qui leur confère leur stabilité en solvant organique. Afin d'éliminer les résidus éventuels de ligand ou de précurseur n'ayant pas réagi, la synthèse de NPs est suivie d'une étape de purification.

Il est possible de moduler la taille et la morphologie des NPs par contrôle de paramètres de synthèse tels que la température d'ébullition du solvant, la concentration du précurseur, le rapport molaire ligand/précurseur (r), la vitesse de montée en température, les temps de réaction, ainsi que la nature des ligands utilisés.

II.2.1 Contrôle de la taille des NPs

La méthode de décomposition thermique permet un bon contrôle de la taille moyenne des NPs obtenues mais il est difficile d'obtenir des NPs de taille supérieure à 15 nm avec une très bonne monodispersité.² La taille des NPs va dépendre du nombre de germes formés lors de la germination et du contrôle de la phase de croissance. Ces étapes peuvent être contrôlées en ajustant différents paramètres tels que la concentration du précurseur, le rapport molaire ligand/précurseur (r), la vitesse de chauffage, ainsi que la température et la durée du palier à la température d'ébullition du solvant.

Les paramètres qui permettent de contrôler aisément la taille des NPs sont la température d'ébullition du solvant et le rapport molaire ligand/précurseur.^{2, 8, 33, 34}

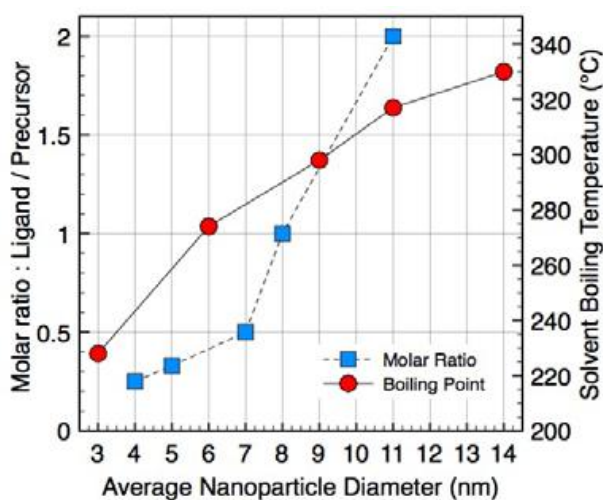


Figure 7 : Diamètre des NPs synthétisées en fonction de la température d'ébullition du solvant et du ratio molaire ligand/ précurseur. D'après Demortière et al.³³

La taille des NPs augmente lorsque la température d'ébullition du solvant augmente et lorsque le ratio molaire ligand/ précurseur augmente (Figure 7).

II.2.2 Contrôle de la morphologie

La morphologie des NPs obtenues par décomposition thermique peut être contrôlée en modifiant différents paramètres tels que la nature des ligands, la vitesse de montée en température et les temps de réaction. L'obtention de NPs de morphologie cubique se fait en bloquant la croissance de certaines faces cristallines par rapport aux autres. Une croissance plus rapide selon la direction $\langle 100 \rangle$

conduit à des NPs octaédriques alors qu'une croissance rapide selon $\langle 111 \rangle$ conduit à des NPs de morphologie cubique. La croissance préférentielle selon une direction particulière est contrôlée en modulant la force d'interaction du surfactant avec la surface des germes.^{34, 35} Par exemple, l'acide oléique va se fixer sélectivement sur la face (111). A l'inverse, l'oléylamine interagit plus faiblement avec la surface des germes et en modulant sa fraction dans un mélange acide oléique/oléylamine, des NPs cubiques sont obtenues.^{35, 36} D'autres ligands/surfactants ont été testés et ont favorisé la croissance de cubes comme l'ion chlorure (Cl^-)³⁷ ou l'oléate de sodium.³⁶ Xu et al. ont synthétisé des NPs cubiques avec les faces (100) exposées en partant d'un précurseur de chlorure de fer.^{37, 38} Hai et al.³⁸ puis Pichon et al.³⁰ ont synthétisé des NPs d'oxyde de fer en synthétisant un précurseur d'oléate de fer puis en le décomposant en présence d'oléate de sodium et d'acide oléique.

Le changement de morphologie est contrôlé essentiellement lors de l'étape de croissance, mais la durée du vieillissement (pallier de température) a aussi une influence sur la morphologie finale des NPs. La Figure 8 représente l'influence de l'étape de vieillissement sur la morphologie finale des NPs.³⁹

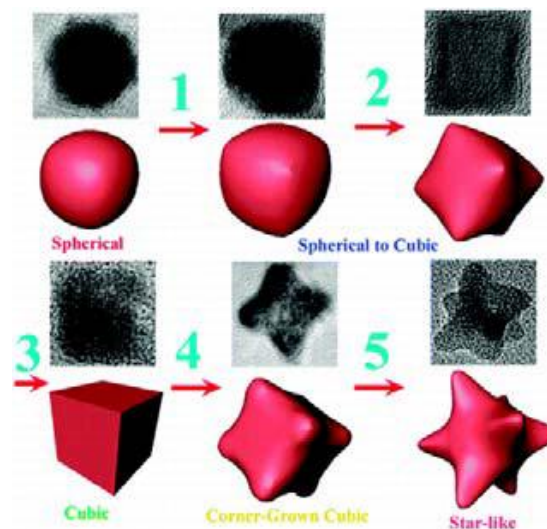


Figure 8 : influence de l'étape de vieillissement sur la morphologie finale des NPs. D'après Bao et al.³⁹

Bao et al.³⁹ ont observé pour des ferrites de cobalt (CoFe_2O_4) l'apparition successive de différentes morphologies et l'expliquent par une tendance à former tout d'abord des cubes à cause de la maille cubique de la structure spinelle. Le changement de morphologie est ensuite dû à une croissance préférentielle des sommets du cube. Suite au murissement d'Ostwald, les plus petites NPs se redissolvent et contribuent à faire croître les sommets des NPs cubiques plus grandes.³⁹

II.2.3 Contrôle de la composition des NPs

Nous avons vu que plus la taille des NPs est petite, plus les NPs d'oxyde de fer de phase spinelle sont composées de magnétite partiellement oxydée en maghémite.^{2, 33, 40}

De plus lorsque les conditions de synthèse sont très réductrices (atmosphère d'argon, ligand réducteur, présence d'oléate de sodium ou d'amines et la nature du solvant) des NPs cœur-coquille constituées d'un cœur de wüstite et d'une couche oxydée de spinelle de type $\text{FeO}@Fe_{3-x}\text{O}_4$ sont

souvent obtenues pour des NPs sphériques de taille supérieure à 25 nm de diamètre ou les NPs de morphologie cubique.^{2, 41, 42}

II.3 Conclusion

La décomposition thermique est une technique de synthèse très étudiée dans la littérature et ayant fait l'objet de travaux antérieurs au sein du laboratoire. Nous maîtrisons donc bien les paramètres de synthèse permettant d'obtenir des NPs sphériques de différentes tailles ainsi que des NPs de morphologie cubique ou de type tétrapode. Les NPs sphériques sont composées de la phase spinelle alors que les NPs de morphologie cubique ou tétrapodes ont une structure de type cœur coquille de type $\text{FeO@Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

III) Assemblage de NPs magnétiques

Différentes stratégies peuvent être utilisées pour l'assemblage de NPs magnétiques sur des surfaces, cependant la difficulté réside dans le fait qu'il existe des interactions dipolaires entre NPs qui peuvent perturber l'assemblage.

III.1 Stratégies d'assemblages

L'assemblage de NPs magnétiques peut être contrôlé par des interactions spécifiques entre des groupements fonctionnels particuliers. Trois approches peuvent être considérées (Figure 9).

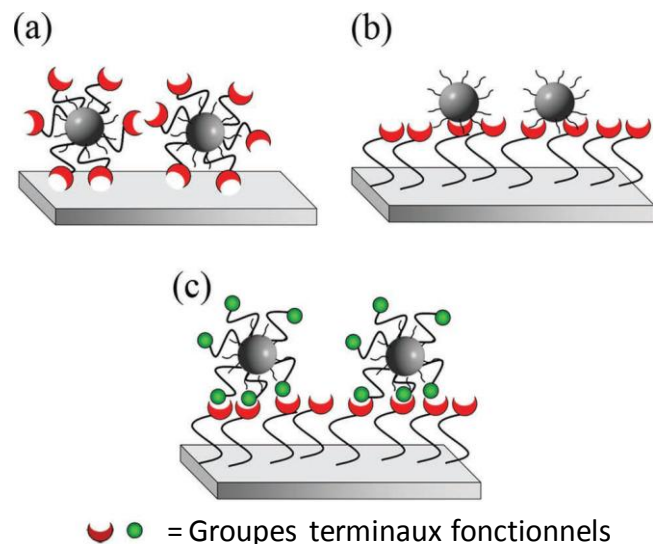


Figure 9 : Représentation schématique des différentes stratégies d'assemblages : (a) fonctionnalisation des NPs, (b) fonctionnalisation du substrat, (c) fonctionnalisation des NPs et du substrat. Adapté de Bellido et al.⁴³

Dans la première approche, des groupements organiques fonctionnels portés par les NPs interagissent directement avec la surface du substrat (Figure 9a). Cette approche sera détaillée dans le paragraphe suivant (III.2).

La seconde approche consiste, à l'inverse, à fonctionnaliser la surface du substrat par des molécules contenant des groupements fonctionnels qui interagissent directement avec la surface des NPs (Figure 9b). Dans ce cas, il est possible de confiner l'assemblage à des zones spécifiques du substrat.

La troisième approche, qui est la stratégie la plus spécifique, consiste à fonctionnaliser les NPs et le substrat par des groupements fonctionnels réagissant spécifiquement entre eux (Figure 9c).

III.2 Assemblage de NPs sur un substrat non fonctionnalisé

Les techniques usuelles d'auto-assemblage de NPs magnétiques sont représentées schématiquement sur la Figure 10.

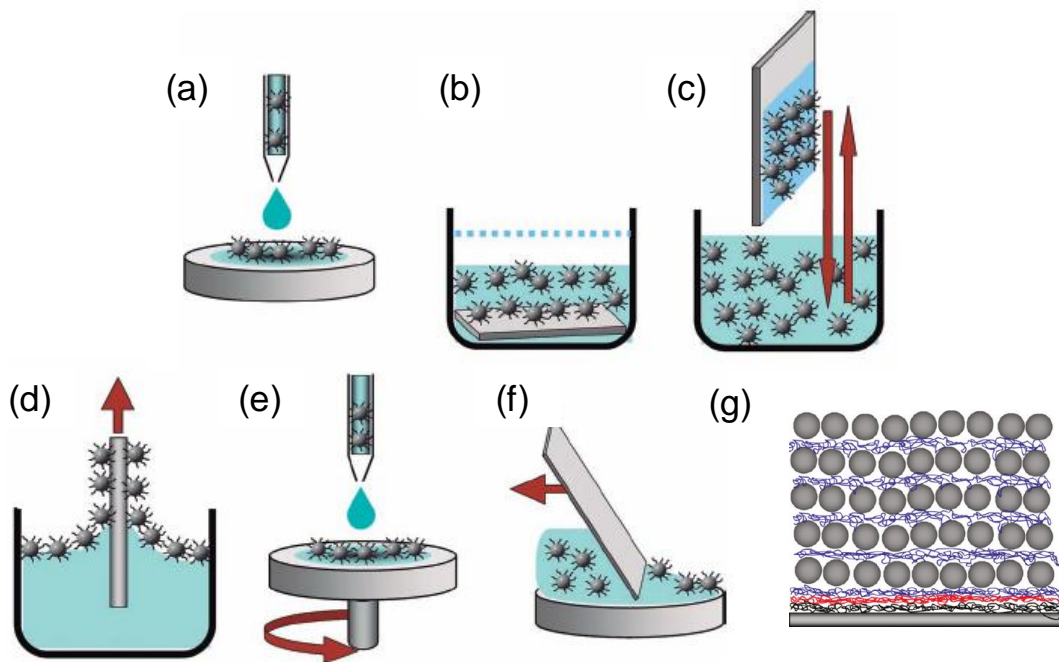


Figure 10 : représentations schématiques de techniques d'assemblages utilisées pour le dépôt de NPs magnétiques en mono ou multicouche : (a) dépôt d'une goutte (drop casting), (b) immersion du substrat dans une suspension colloïdale, (c) dip coating, (d) technique de Langmuir Blodgett, (e) spin coating, (f) coulage en bande par procédé doctor blade et (g) assemblage couche par couche (layer by layer LbL), adapté de Bellido et al.⁴³ et de Pichon et al.⁴⁴

La technique la plus simple pour déposer une suspension colloïdale de NPs magnétiques sur un substrat est le dépôt d'une goutte ou drop casting (Figure 10a) ou l'immersion directe du substrat dans la suspension colloïdale (Figure 10b). Dans ces deux techniques, la lente évaporation du solvant quand la suspension est en contact avec le substrat permet la diffusion des NPs vers l'état le plus organisé et le plus stable énergétiquement.⁴³ Cette réorganisation s'effectue aussi lors de la technique de dip coating si le substrat est retiré de la suspension à une vitesse lente devant le temps d'évaporation du solvant (Figure 10c). Le groupe de M. P. Pileni a étudié en détail l'assemblage de NPs métalliques ou d'oxydes en réseaux 2D ou 3D par auto-assemblage par évaporation contrôlée. Ces chercheurs observent une grande dépendance entre les conditions de dépôt (température, solvant) et l'ordre local final contenu dans les films.⁴⁵⁻⁴⁸ Ces trois méthodes d'assemblages

permettent d'obtenir des assemblages mono (2D) ou multicouches (3D) présentant un ordre local. Cependant, la reproductibilité de la densité du dépôt de NPs magnétiques est difficile et peu réalisable à grande échelle.⁴⁹ En effet, ces techniques conduisent à des films présentant des inhomogénéités, des différences d'épaisseur et des défauts entre domaines organisés ce qui est un inconvénient majeur pour l'intégration de NPs magnétiques dans des dispositifs où les films doivent être homogènes à large échelle.

L'assemblage de NPs magnétiques par dépôt couche par couche (layer by layer LbL) constitue une technique alternative. Cette méthode consiste à déposer des polymères chargés (polyélectrolytes) sur un substrat en alternant des dépôts de polyanions et de polycations. Lorsque les NPs sont chargées en surface, il est possible d'assembler des multicouches par dépôts alternés de couches de NPs et d'un polyélectrolyte de charge opposée (Figure 10g). Cette technique permet un dépôt rapide d'un grand nombre de couches de NPs, et de contrôler la distance séparant ces couches.^{44, 50} Cependant, il est assez difficile de maîtriser l'arrangement local des NPs au sein de chaque couche.

Pour obtenir des films de NPs denses à large échelle, des techniques telles que le dip coating, la technique de Langmuir Blodgett (LB) et le spin coating ont été développées. La technique de LB consiste à déposer des NPs hydrophobes sur une surface d'eau. Les NPs forment un film de Langmuir à l'interface eau-air après évaporation du solvant, qui est ensuite compressé à l'aide de deux barrières mobiles afin de former une monocouche dense. Celle-ci est ensuite transférée sur un substrat en tirant ce dernier préalablement plongé dans la cuve d'eau à travers la monocouche formée tout en appliquant une pression constante. Cette technique permet en particulier d'obtenir des films mono ou multicouche de NPs organisées à très large échelle.^{40, 51-57}

Tableau 3 : Tableau récapitulatif de différentes caractéristiques des principales techniques d'assemblages utilisées pour le dépôt de NPs magnétiques en mono ou multicouche

| Méthode d'assemblage | Facilité de mise en œuvre | Possibilité de dépôt de multicouche | Ordre local | Modulation de la nanostructure | Densité des NPs dans le film | Echelle de dépôt |
|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------------------------|------------------------------|------------------|
| dépôt d'une goutte (drop casting) | ++++ | oui | +++ | - | ++ | -- |
| Evaporation contrôlée | ++++ | oui | +++ | - | ++ | -- |
| Dip coating | +++ | oui | ++ | - | ++ | + |
| Langmuir Blodgett | ++ | oui | ++++ | + | +++ | +++ |
| Spin coating | +++ | oui | ++ | - | ++ | + |
| Coulage en bande (doctor Blade) | +++ | non | + | - | + | +++ |
| assemblage couche par couche (LbL) | +++ | oui | + | + | + | ++ |

Le Tableau 3 résume les avantages et inconvénients des techniques d'assemblages décrites ci-dessus. La modulation de la nanostructure n'est pas aisée avec ces techniques. En effet elles conduisent à des films généralement denses car les interactions dipolaires entre NPs contribuent fortement à

augmenter la densité des assemblages, l'obtention de films de densités modulables avec un contrôle de la distance interparticule est limité.

Des tentatives de contrôle de la distance interparticule ont été faites par la technique de LB en fonctionnalisant les NPs par des molécules de longueurs variables (dendrimères). Frankamp *et al.* ont étudié des NPs d'oxyde de fer de 5 nm de diamètre fonctionnalisées par des dendrimères de polyamidoamine (PAMAM).⁵⁸ La génération du dendrimère (i.e. le nombre de répétition du motif élémentaire constituant le dendrimère) est variée de 0,5 à 6,5 afin de contrôler précisément la variation de la distance interparticule (ce qui correspond à des distances interparticule de 6,4 à 9 nm).⁵⁸ Fleutot *et al.* ont greffé des dendrimères lipophiles sur des NPs d'oxyde de fer de 11 nm de diamètre afin de faire varier la distance interparticule de 11 à 20 nm.⁵⁹ Cependant l'ordre dans le film diminue lorsque la distance interparticule augmente et le dépôt des NPs par LB est d'autant plus difficile à réaliser que le dendrimère fonctionnalisant les NPs présente un encombrement stérique important.⁵⁹

La technique de LB permet donc de moduler la distance interparticule de façon modérée (séparation bord à bord inférieure à 10 nm). De plus, cela implique une diminution de l'ordre des NPs dans le film.

D'autre part, le contrôle de la nanostructure des assemblages de NPs est limité dans cette stratégie d'assemblage à cause des interactions dipolaires entre NPs magnétiques et reste un enjeu de premier plan puisqu'il conditionne le contrôle des propriétés collectives des NPs dans les assemblages.

III.3 Assemblage par fonctionnalisation du substrat : préparation de couches auto-assemblées de molécules

III.3.1 Couches auto-assemblées de molécules (*self assembled monolayers*, SAMs)

Les couches auto-assemblées de molécules (*self assembled monolayers* SAMs) constituent une méthode simple, versatile et facile à mettre en œuvre pour fonctionnaliser un substrat et moduler les propriétés de surface de ce substrat.⁶⁰⁻⁶⁷ Les SAMs sont des assemblages organiques formés par l'adsorption de molécules présentes en solution (ou d'un gaz) sur une surface solide. Les molécules adsorbées s'assemblent spontanément en structures organisées à cause des interactions entre les molécules.⁶⁸ La Figure 11 représente schématiquement la composition et la formation d'une SAM.

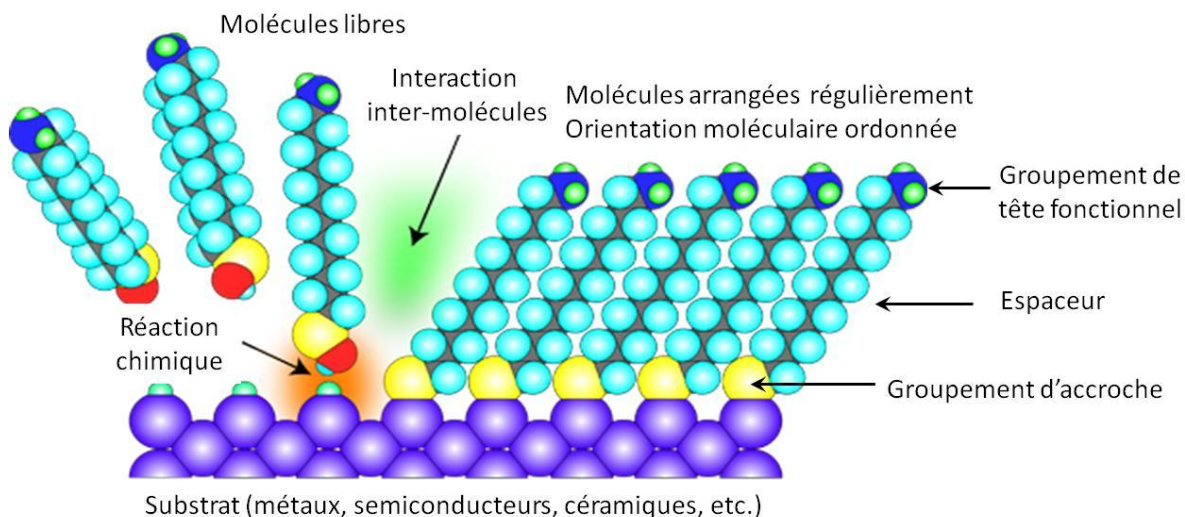


Figure 11 : Représentation schématique d'une couche auto-assemblée de molécules (self assembled monolayer SAM). Adapté de Sugimura, H. Kyoto

Les molécules composant la SAM comportent un groupement d'accroche qui présente une affinité particulière pour la surface du substrat, un espaceur qui va conditionner les interactions inter-moléculaires et un groupement de tête fonctionnel en surface.

III.3.1.1 Substrats utilisés

Les substrats couramment utilisés sont des métaux comme l'or,^{66, 67, 69-74} l'argent,^{75, 76} le palladium⁷⁷ ou le cuivre⁷⁸ ou des semi-conducteurs comme le silicium.⁷⁹ Les oxydes métalliques peuvent aussi être utilisés comme substrat, et en particulier l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ^{80, 81} et surtout l'oxyde de silicium recouvrant la surface des wafers de silicium.^{79, 82-85}

L'or représente le substrat le plus étudié pour le support de couches auto-assemblées pour cinq raisons principales.⁶⁰ Premièrement, il est facile à obtenir en couches minces par pulvérisation cathodique, évaporation ou électrodéposition. Deuxièmement, ce métal est facile à graver pour obtenir des réseaux (*patterning*) par lithographie ou attaque chimique. Troisièmement, c'est un métal inerte qui ne s'oxyde pas en dessous de sa température de fusion (1064°C) et réagit avec peu de produits chimiques. De plus ce métal est utilisé comme substrat pour certaines techniques d'analyse telles que la spectroscopie SPR (*surface plasmon resonance*), la microbalance à cristal de quartz ou l'ellipsométrie. Enfin, l'or est compatible avec les cellules car les cellules adhèrent sur sa surface sans preuve de toxicité.⁶⁰

Les SAMs sur l'oxyde de silicium recouvrant les wafers de silicium sont aussi fortement étudiées car ce type de substrat est peu coûteux et qu'il est possible d'obtenir des substrats présentant une très faible rugosité. Cependant contrairement aux SAMs sur l'or, ce type de SAMs nécessite de travailler dans des conditions opératoires plus contraignantes (sous vide ou sous atmosphère anhydre) du fait de la réactivité des groupements d'accroche utilisés (trialkoxysilanes).⁸⁶

III.3.1.2 Groupements d'accroche

La plupart des SAMs étudiés sont formées par un procédé d'adsorption.⁶⁰ Les groupements d'accroche utilisés couramment sur les substrats de SiO₂ sont les trialkoxysilanes.^{81, 83, 87, 88} Sur les oxydes métalliques tels que l'oxyde d'aluminium, il s'agit des groupements acides phosphoniques.^{80, 81, 89} Les groupements d'accroche les plus utilisés sur l'or sont les thiols^{86,90,91, 92} mais d'autres groupements tels que les thioacétates⁷⁵, les disulfures^{90, 93} ou les sels de diazonium^{71, 74, 94} peuvent aussi être utilisés.

Les groupements thiols permettent une forte interaction avec l'or,^{86,90,91} cependant, le mécanisme de la chimisorption des thiols sur l'or ainsi que la nature précise de la liaison S-Au font toujours l'objet de discussions scientifiques.^{60, 95, 96} La formation d'une liaison S-Au requiert la destruction de la liaison S-H. L'atome d'hydrogène peut être libéré sous forme de dihydrogène ou en cas de présence d'eau dans le milieu sous forme d'eau après oxydation. La force de la liaison S-Au n'est pas unanimement admise mais est souvent décrite comme étant de 50 kcal/mol⁶⁰ c'est-à-dire une valeur intermédiaire entre une liaison covalente et une liaison faible.

III.3.1.3 Espaceurs

Les espaceurs, contenus dans les molécules constituant les SAMs, assurent une épaisseur bien définie et agissent comme une barrière physique entre le groupement d'accroche et le groupement de tête fonctionnel. Ce sont généralement des chaînes alkylène, mais d'autres chaînes constituées de phénylène, ou d'éthylène glycol sont aussi utilisées.^{72, 97} Ils limitent la conductivité électronique et peuvent modifier les propriétés optiques locales du substrat. L'espaceur joue un rôle prépondérant dans la structure finale de la SAM. En effet le groupe d'accroche réagit rapidement avec la surface du substrat, puis les molécules se réarrangent lentement (en quelques heures) en une configuration *all trans* afin de maximiser les interactions inter-chaînes.^{68, 98} La fonction chimique la plus couramment utilisée comme espaceur est une longue chaîne alkylène qui présente l'avantage de maximiser l'arrangement des chaînes (et donc des molécules) entre elles. La structure finale de la SAMs est d'autant plus ordonnée que la chaîne alkylène est longue.^{99, 100} Cependant, dans le cas des SAMs composées de molécules comportant une chaîne alkylène comme espaceur, les groupements de tête sont très proches les uns des autres et les groupements fonctionnels peuvent interagir entre eux par des liaisons faibles ou une gêne stérique entre les groupements est possible. C'est pourquoi, des groupements plus volumineux comme des chaînes alkylène plus courtes ou comportant des groupes phénylène sont parfois utilisés comme espaceurs afin d'augmenter la distance entre les groupements fonctionnels de tête.^{72, 97}

III.3.1.4 Groupements de tête fonctionnels

Le groupement de tête fonctionnel est essentiel dans une SAM car il constitue l'interface de la SAM et détermine les propriétés de surface. Dans le cas de l'assemblage de NPs sur les SAMs, le choix du groupement fonctionnel dépend du type d'assemblage visé et va être détaillé dans le paragraphe suivant.

III.3.2 Assemblage de NPs sur des SAMs par interaction directe entre les NPs et la SAM

Nous nous intéresserons ici plus en détails à l'utilisation de SAMs pour l'assemblage de NPs. La première approche consiste à assembler les NPs par interaction directe entre la surface des NPs et le groupement de tête fonctionnel des SAMs (Figure 9b).

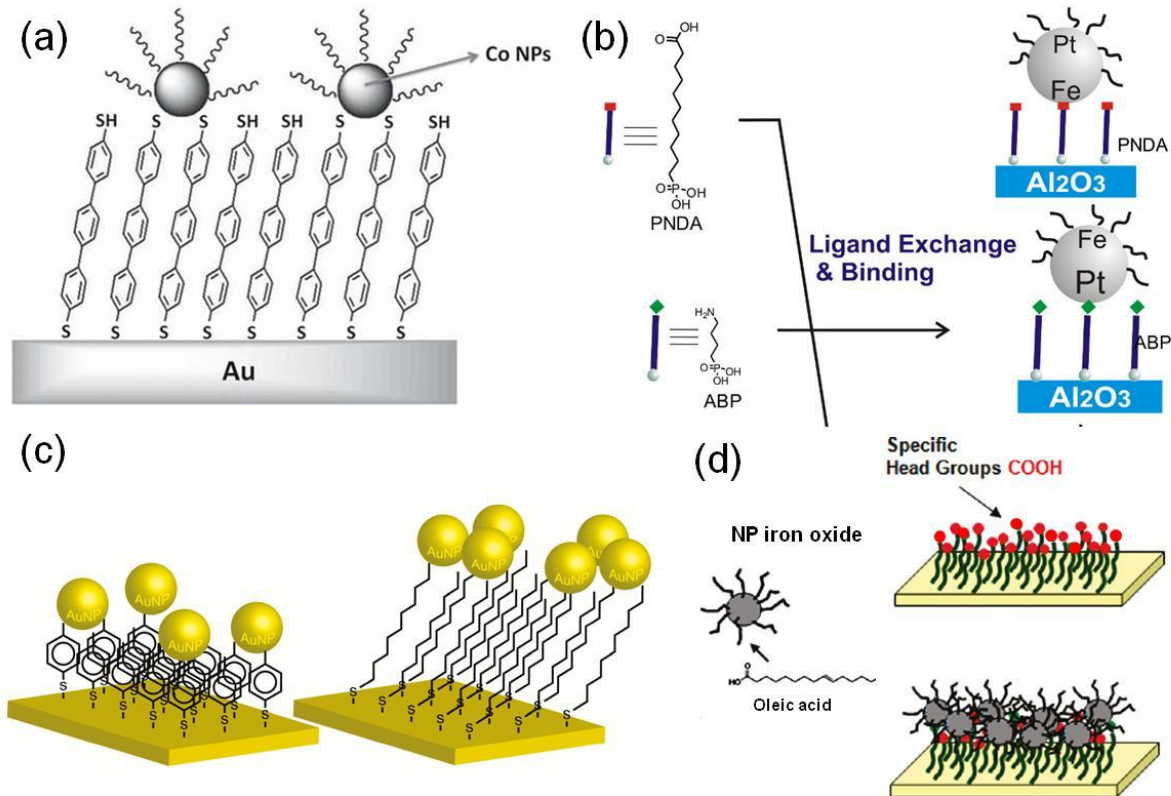


Figure 12 : Exemples d'assemblage de NPs métalliques ou d'oxydes métalliques assemblées sur des SAMs par interaction directe entre les NPs et la SAM Adapté de (a) Zhao et al.⁹⁷, (b) Yildirim et al.⁸⁰, (c) Lee et al.⁷² et (d) Pichon et al.⁶⁹

La Figure 12 représente quelques exemples d'assemblage de NPs métalliques ou d'oxydes métalliques sur des SAMs par interaction directe entre la surface des NPs et les groupements fonctionnels de tête de la SAM. Des NPs métalliques ou d'oxydes peuvent être adsorbées sur des SAMs en fonctionnalisant la SAM par un groupement de tête fonctionnel approprié. Le Tableau 4 présente les groupements de tête fonctionnels adaptés à différents types de NPs.

Tableau 4 : Type de NPs et groupement fonctionnel porté par la SAM pour différents exemples d'assemblage de NPs par interaction directe entre les NPs et la SAM.

| Type de NPs | Groupement fonctionnel porté par la SAM | Référence |
|--------------------------------|---|--|
| FePt | NH ₂ | Yildirim et al. ⁸⁰ |
| | COOH | |
| Au | SH | Pradier et al. ⁶¹ |
| | | Lee et al. ⁷² |
| | | He et al. ⁷³ |
| | -S-S- | Chaikin et al. ¹⁰¹ |
| Co | NH ₂ | Gehan et al. ⁷¹ |
| | | He et al. ⁷³ |
| Fe ₃ O ₄ | SH | Zhao et al. ⁹⁷ |
| | COOH | Pichon et al. ⁶⁹ |
| | OH | Pichon et al. ⁶⁹ Jie et al. ¹⁰² |

Les thiols ou les amines peuvent être utilisés pour l'assemblage de NP métalliques tandis que les fonctions alcool ou acide carboxylique sont adaptées pour l'assemblage de NPs d'oxyde métalliques.

Dans le cas des NPs d'oxyde de fer, lorsque le groupement fonctionnel de tête est un acide carboxylique qui est un groupement coordinant et chélatant, l'assemblage des NPs sur la SAMs se fait très rapidement. Une couche dense est obtenue après 10 minutes de contact entre la SAM et la suspension de NPs. Dans le cas où le groupement de tête fonctionnel est un alcool, qui est coordinant uniquement, la cinétique d'adsorption est lente.⁶⁹

III.3.3 Assemblage de NPs sur des SAMs mixtes

Afin de moduler la fonctionnalité de surface, il est possible de préparer des SAMs mixtes constituées d'un mélange de molécules différentes (de longueurs de chaînes aliphatiques différentes ou comportant des groupements de tête fonctionnels différents). La structure de la SAM obtenue dépend des phénomènes de ségrégation de phase totale ou partielle influençant la répartition spatiale des NPs sur la SAM.

Ces SAMS mixtes peuvent être préparées par différentes méthodes (Figure 13).⁶⁶

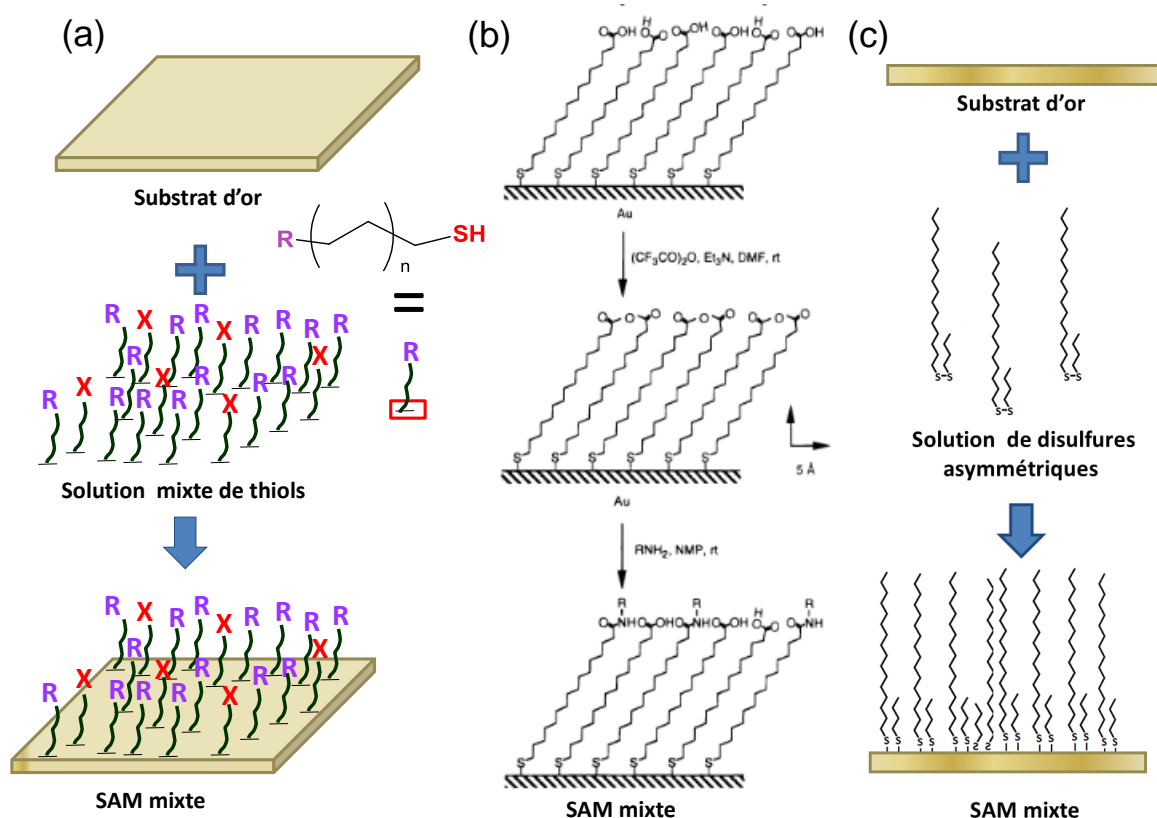


Figure 13 : Stratégies de formation de SAMs mixtes : (a) adsorption d'un mélange de thiols, (b) méthode anhydride adapté de Yan et al.¹⁰³ et (c) adsorption de disulfures asymétriques.

La méthode la plus simple pour obtenir des SAMs mixtes est l'immersion directe du substrat dans une solution contenant un mélange de thiols. La difficulté de cette approche présentée sur la Figure 13a réside dans le contrôle de la répartition spatiale des groupements dans la SAMs et leur ratio qui peut différer du ratio des différents thiols en solution. En effet les différents thiols peuvent former des domaines d'une molécule ou au contraire s'assembler statistiquement dans la SAM.

Une méthode alternative consiste à préparer une SAM composée d'un seul type de molécule puis d'effectuer une réaction chimique partielle afin de générer deux types de groupements de tête dans des conditions contrôlées. C'est le cas de la « méthode anhydride » qui consiste à partir d'une SAMs dont les groupements fonctionnels de tête sont des acides carboxyliques (SAM-COOH) puis à générer des fonctions amide sur une fonction COOH sur deux. La réaction présentée sur la Figure 13b passe par un intermédiaire anhydride inter chaîne pour former les fonctions amide.¹⁰³

Une troisième méthode, plus simple à mettre en œuvre, consiste à adsorber des disulfures asymétriques (RSSR') c'est-à-dire ayant deux chaînes R et R' de longueurs différentes ou portant des groupes terminaux différents.¹⁰⁴ Cette approche présentée sur la Figure 13c présente certaines limitations.⁶⁰ Tout d'abord cette technique permet, par nature, de n'obtenir que des SAMs mixtes de ratio 1/1 entre les différentes fonctions.⁶⁰ Ensuite la solubilité des disulfures étant généralement assez basse, la préparation des SAMs est souvent plus difficile que celles dérivant des thiols équivalents.⁶⁰ Enfin, les SAMs formées par des disulfures présentent souvent plus de défauts que les SAMs dérivées des thiols.⁶⁰

La caractérisation des SAMs mixtes est très difficile, en particulier pour connaître la répartition spatiale de différentes molécules dans la SAM.

Les techniques couramment utilisées sont la spectroscopie infrarouge à angle rasant, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'ellipsométrie (dans le cas de longueurs de chaînes différentes). Des méthodes indirectes sont aussi utilisées. Collman *et al.* ont ainsi fait réagir des molécules de ferrocène sur des SAMs mixtes formées de thiol terminés par un azoture ou un méthyle ($\text{HS-R}^1\text{-CH}_3$ et $\text{HS-R}^2\text{-N}_3$) après avoir montré que le ferrocène fonctionnalisé s'adsorbe quantitativement sur la fonction N_3 . Le groupement ferrocène ayant une activité électrochimique, les auteurs ont déterminé le ratio des différentes molécules composant la SAM par électrochimie et ont mis en évidence que le ratio des molécules dans la SAM diffère du ratio des molécules en solution. Ces méthodes permettent de quantifier le ratio de molécules présentes dans la SAM mixte mais ne renseignent pas sur la répartition spatiale des molécules. De plus la structure finale des SAMs (formation de domaines ou mélange statistique) est unique pour chaque couple de molécules composant les SAMs mixtes. En effet, les différences de stabilité des composants, la nature des espaceurs (longueur et nature des chaînes), les groupements d'accroche, et les interactions entre groupements de tête fonctionnels vont influencer la répartition des molécules dans la SAM.

De nombreuses caractérisations structurales par microscopie à force atomique (AFM) ou par microscopie à effet tunnel (STM)^{31, 60, 65, 98, 105-109} et études théoriques^{65, 66, 110} ont aussi été menées sur des SAMs mixtes obtenues à partir de thiols HS-R et HS-R' pour déterminer la répartition spatiale des groupements R et R' ainsi que le ratio R/R' dans la SAM.

Tielens *et al.* ont étudié la répartition spatiale de SAMs mixtes constituées de 3-mercaptopropanol (MPOH) et d'acide-3-propanoïque (MPA) en modélisant ce système par thermodynamique de premier principe.⁶⁶ La Figure 14 représente schématiquement la répartition spatiale obtenue par cette modélisation.

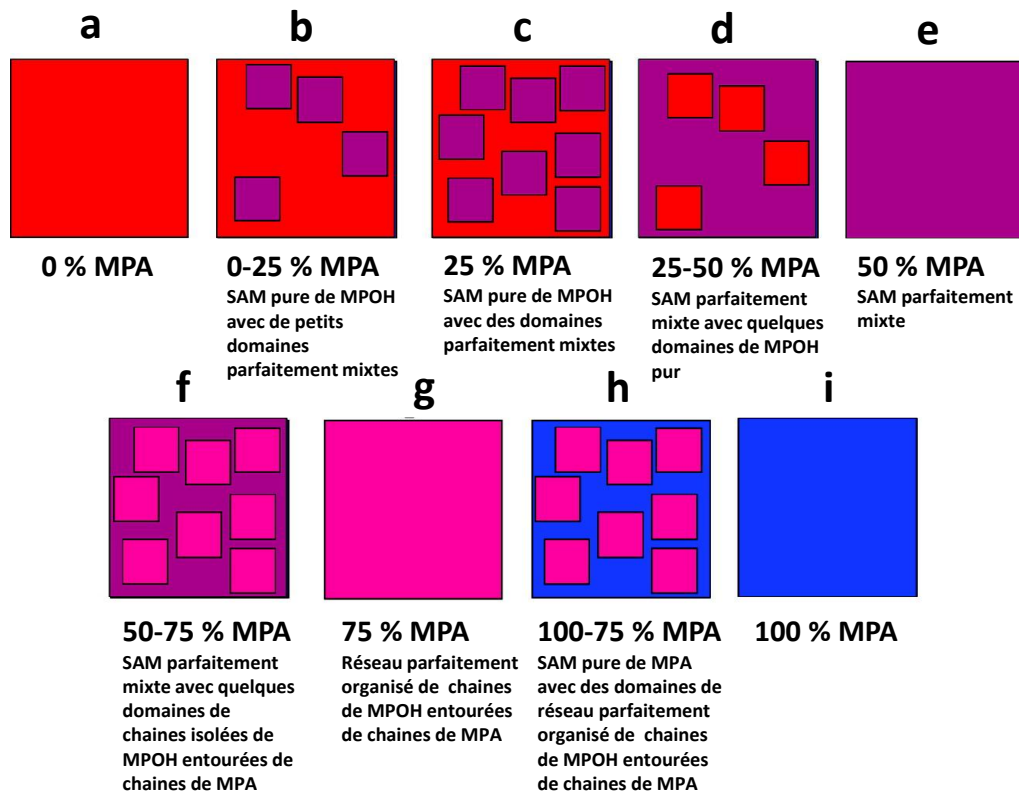


Figure 14 : Représentation schématique de la composition on Au(111) de SAMs mixtes MPA/MPOH en fonction de la concentration en MPA. Adapté de Tielens et al.⁶⁶

Ces auteurs expliquent que dans la SAM mixte MPA/MPOH, les paires MPA-MPOH sont énergétiquement favorisées par rapport aux paires MPA-MPA et MPOH-MPOH ce qui induit un mélange parfait des deux types de molécules dans la SAM.

Les SAMs contenant proportionnellement plus de MPOH (0-50% MUA) sont donc enrichies en MPA car la formation de chaînes isolées de MPA n'est pas favorable. A 25% de MPA, la SAM n'est pas constituée de molécules de MPA réparties aléatoirement et entourées de MPOH (Figure 14c), et une ségrégation de phases est observée. A l'inverse, dans le cas symétrique, à 75 % MUA la SAM est constituée de chaînes de MPOH réparties aléatoirement et entourées de chaînes de MPA (Figure 14g) il n'y a donc pas de ségrégation de phases.

Cette étude met en évidence l'importance des interactions entre groupement fonctionnels de tête sur l'apparition ou non d'une ségrégation de phase. Chaque couple de molécules utilisées pour la formation de SAMs mixtes est donc unique et nécessite une caractérisation spécifique.

Peu de travaux concernent l'assemblage de NPs sur des SAMs mixtes^{73, 111}, et à notre connaissance seuls Pichon *et al.* ont étudié la formation de films de NPs magnétiques à partir de SAMs mixtes.

Des NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'acide oléique ont été déposées sur des SAMs mixtes de mercaptododécane et de l'acide- 11-mercaptopundécanoïque selon le procédé décrit sur la Figure 15.

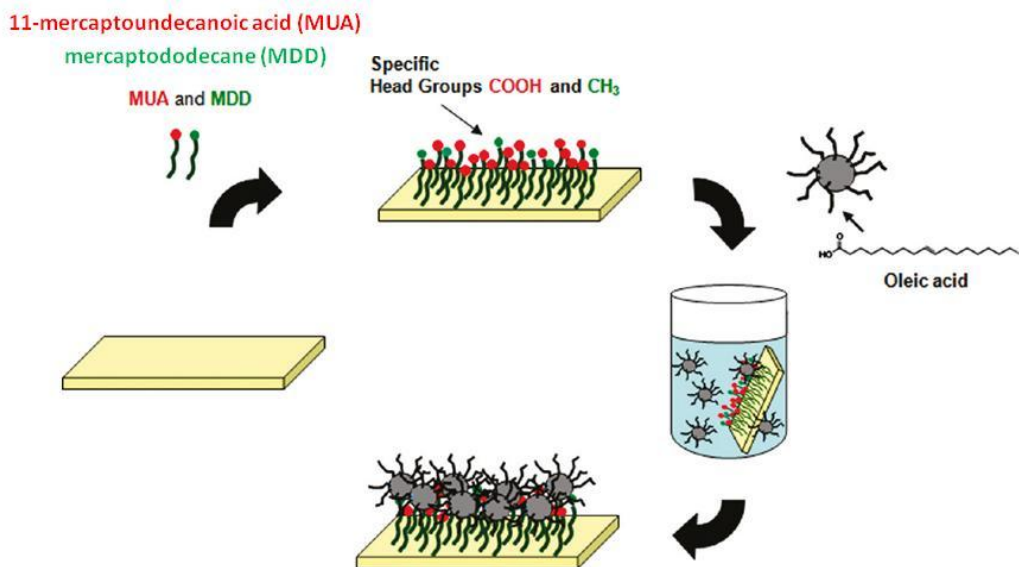


Figure 15 : Préparation de SAMs mixtes par co-adsorption de mercaptododécane MDD et de l'acide- 11-mercaptoundécanoïque MUA, suivie par l'assemblage 2D de NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'acide oléique. Adapté de Pichon et al.⁷⁰

Le groupement méthyle CH₃ est non chélatant pour les NPs tandis que la fonction acide carboxylique a un effet chélatant et coordonnant vis-à-vis de la surface des NPs d'oxyde de fer. Des SAMs ont été préparées à partir de solutions contenant de l'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA) et du mercaptododécane (MDD) à des ratios de MUA/MDD de 20%, 50% et 80% (notées respectivement SAM20, SAM50 et SAM80) puis les NPs ont été mises en contact avec une suspension de NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'acide oléique.

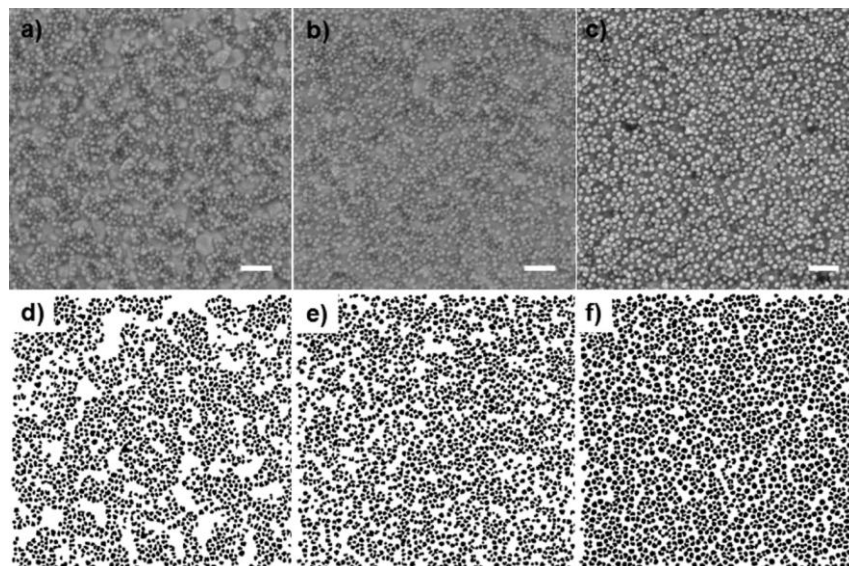


Figure 16 : Assemblages de NPs sur une (a, d) SAM20 MUA/MDD, (b, e) SAM50 MUA/MDD, (c, f) SAM80 MUA/MDD. (a, b, c) images de microscopie électronique à balayage, les barres d'échelles représentent 100 nm. (d, e, f) images binaires après détection des contours.

Les films de NPs obtenus sont présentés sur la Figure 16. La répartition des NPs dans les films est différente selon la composition de la SAM mixte. En effet les SAMs obtenues à partir d'un faible ratio de fonctions COOH (SAM20) présentent une organisation en domaines où les NPs sont proches les unes des autres tandis que pour les SAMs obtenues à partir d'un ratio COOH/CH₃ plus important, la taille des domaines diminue et favorise l'assemblage de NPs de façon quasi individuelle.

Ceci indiquerait que pour de faibles quantités de COOH, une séparation de phase des molécules est observée dans la SAM tandis que le mélange des molécules est meilleur quand la quantité de groupements COOH augmente. Il a été mis en évidence par Tielens *et al.* (pour des SAMs mixtes COOH/OH) que le phénomène de ségrégation de phase dépendait du ratio entre les molécules présentes en solution.⁶⁶

Les longueurs de chaînes des molécules étant similaires, et étant donné que les NPs d'oxyde de fer s'assemblent sur une SAM-COOH composée de 100% de MUA mais ne s'adsorbent pas sur une SAM-CH₃ composée de 100% de MDD, il serait logique d'obtenir une densité de NPs qui augmente lorsque la quantité de groupements COOH dans la SAM augmente. Cependant, étonnamment, la densité des NPs est similaire dans les trois films présentés sur la Figure 16. La densité obtenue pour la SAM80 est en accord avec le ratio MUA/MUD du mélange présent en solution mais les densités de NPs observées sur les SAM20 et 50 sont supérieures aux densités attendues. Une explication possible est que les NPs s'adsorbent rapidement sur la SAM80 car le nombre important de groupements COOH de surface favorise le dépôt des NPs sur la SAM. Les NPs se déposent donc de façon statistique sur la SAM. Dans le cas des faibles densités de groupements COOH dans la SAM, les NPs sont vraisemblablement assemblées sur des zones comportant moins de fonctions COOH ce qui diminue la force d'accroche des NPs sur la surface. Bien que les NPs interagissent avec la SAM, l'assemblage des NPs serait ensuite contrôlé par les interactions dipolaires.

L'assemblage de NPs magnétiques par liaisons faibles sur des SAMs mixtes est donc un moyen simple permettant d'obtenir différents types de nanostructures de NPs dans les films. Cependant la répartition spatiale des NPs est contrôlée par les interactions dipolaires et les possibles réarrangements des NPs dans les SAMs dus aux interactions dipolaires lorsque les groupements chélatants de la SAM induisent des liaisons trop faibles entre SAM et NPs constituent une limitation importante pour l'intégration de NPs dans les dispositifs.

III.3.4 Assemblage de NPs sur des SAMs par interaction entre le ligand des NPs et le groupement de tête fonctionnel de la SAM

Afin d'éviter les possibles réarrangements des NPs dans les films de NPs assemblées sur des SAMs ainsi que pour augmenter la versatilité de la technique d'assemblage, il est possible de fonctionnaliser à la fois le substrat et les NPs (Figure 9c) pour contrôler plus spécifiquement les interactions entre la SAM et les NPs. Les interactions entre les groupements fonctionnels localisés à la surface des NPs et de la SAM peuvent être de différentes natures, comme présenté sur la Figure 17.

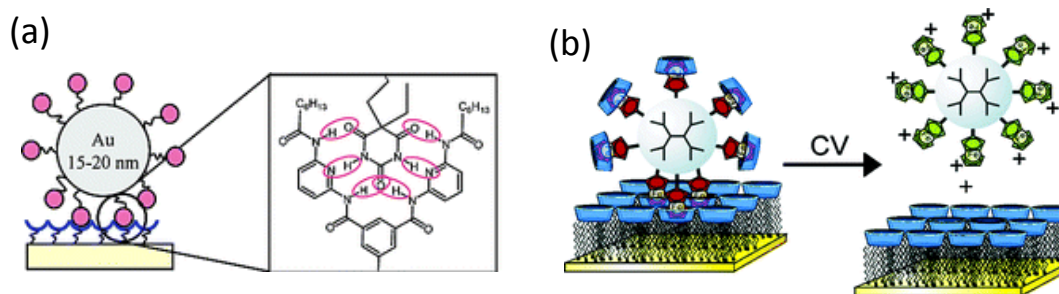


Figure 17 : Assemblage de NPs sur un substrat par fonctionnalisation du substrat (SAM) et des NPs (a) par liaisons Hydrogène multiples, (b) par interactions de type hôte/invité. Adapté de (a) Zirbs et al.¹¹², (b) Nijhuis et al.¹¹³

L'équipe du Professeur Wolfgang H. Binder a étudié l'assemblage de NPs d'or sur des surfaces par interactions de type liaisons hydrogène multiples (Figure 17a). Dans ce cas, le grand nombre de liaisons hydrogène assure la cohésion de l'assemblage, le groupement porté par la SAM agissant comme un réceptacle pour le ligand porté par les NPs.¹¹²

Par ailleurs, l'équipe du professeur David N. Reinhoudt a développé une approche supramoléculaire pour l'assemblage de NPs sur des surfaces par interactions de type hôte invité (Figure 17b) qui offre un grand nombre de possibilités en particulier par le caractère réversible de ses interactions. Les couples hôte/invité sont le plus souvent composés de la cyclodextrine (hôte), qui est une cage supramoléculaire hydrophile à l'extérieur et hydrophobe à l'intérieur de la cavité, et une molécule hydrophobe comme hôte, par exemple l'adamantane^{114, 115} ou le ferrocène.¹¹³⁻¹¹⁵ En utilisant le ferrocène comme molécule invitée, il est possible de contrôler l'interaction hôte invité par électrochimie, le ferrocène pouvant être modifié en ions ferrocenium qui ne s'insèrent pas dans la cyclodextrine.¹¹³ Ces interactions ont été utilisées pour assembler des dendrimères¹¹³, des biomolécules¹¹⁵ ou des NPs de polystyrène¹¹⁵ ou d'or.¹¹⁴

Afin d'obtenir un ancrage fort et irréversible des NPs, la méthode la plus efficace consiste à créer des liaisons covalentes entre le groupement de tête fonctionnel de la SAM et le ligand fonctionnalisant les NPs (Figure 18).

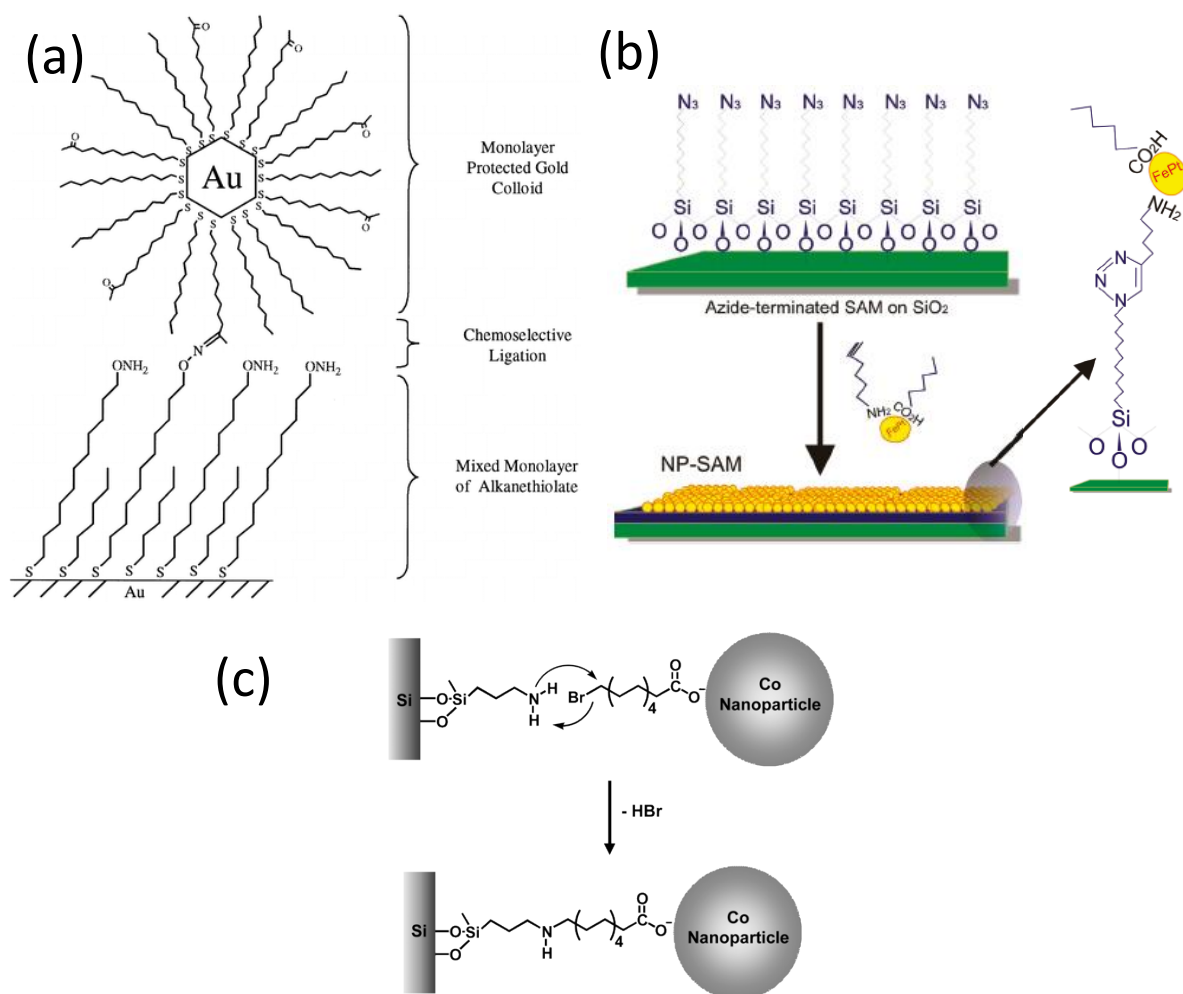


Figure 18 : Assemblage covalent de NPs sur un substrat par fonctionnalisation du substrat (SAM) et des NPs (a) par formation d'un oxyme, (b) par réaction de chimie click CuAAC et (c) par substitution nucléophile. Adapté de (a) Chan et al.,¹¹¹ (b) Kinge et al.,⁸⁵ et (c) Bae et al.¹¹⁶

Différentes réactions de couplage peuvent être utilisées (Figure 18). Chan et al. ont assemblé des NPs d'or fonctionnalisées par des molécules comportant une fonction cétone sur une SAM fonctionnalisée par une fonction aminoxy par un couplage chemo-sélectif conduisant à la formation d'un groupement oxyme.¹¹¹ Bae et al. ont utilisé une réaction de substitution nucléophile pour assembler des NPs de cobalt fonctionnalisées par des atomes de brome sur des SAMs terminées par des amines. Kinge et al. ont assemblé des NPs de fer et platine par une réaction de cycloaddition appelée réaction de chimie click CuAAC en fonctionnalisant les NPs par un groupement alcyne et la SAM par une molécule terminée par un azoture.⁸⁵

Cette méthode nous avait semblé être un très bon moyen de s'affranchir des problèmes d'assemblage contrôlé par les interactions dipolaires entre NPs magnétiques. En effet, l'assemblage ne pouvant se réaliser que par une réaction chimique, cela permet de minimiser l'assemblage non spécifique par interactions faibles. Nous allons détailler la réaction de couplage par chimie click CuAAC qui est la réaction ayant été choisie pour assembler les NPs d'oxyde de fer sur des substrats au cours de cette thèse. Kinge et al. ont développé cette méthode simultanément à cette thèse, les deux études sont donc contemporaines.

III.4 Assemblage de NPs par couplage covalent

III.4.1 Présentation du concept de réaction de chimie click

III.4.1.1 Réaction de chimie click (CuAAC)

La chimie click est un concept introduit en 2001 par Barry Sharpless qui regroupe les réactions chimiques conduisant à la formation de nouveaux produits en liant de petites unités élémentaires avec la formation de liaisons hétéroatomiques (C-X-C).¹¹⁷ Les réactions décrites comme de « chimie click » doivent en outre être modulables, conduire à une large gamme de produits, avoir de très hauts rendements, être stéréospécifiques et présenter des conditions de réaction simples. Parmi les réactions de click, la plus étudiée est la cycloaddition de Huisgen entre un alcyne (C≡C) et un azoture (N₃) catalysée au cuivre (I) (CuAAC). Par la suite, nous utiliserons les termes chimie click ou réaction click pour désigner ces réactions de CuAAC.

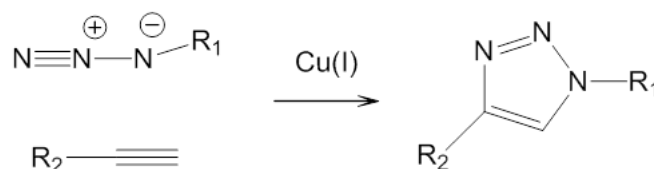


Figure 19 : Réaction de cycloaddition entre un alcyne et un azoture catalysée au cuivre (I) (CuAAC notée chimie click)

En effet, cette réaction crée des liaisons covalentes par la formation d'un cycle triazole entre une fonction alcyne (CC) et une fonction azoture (N₃) portées à la surface des NPs et des SAMs. Sharpless et al. ont montré que la réaction était catalysée par le cuivre (I).^{117, 118} Or le cuivre (I) n'est pas stable en milieu aqueux qui est souvent utilisé pour la réaction de chimie click. Le catalyseur est souvent généré in situ en faisant réagir un agent réducteur comme l'ascorbate de sodium sur du cuivre (II).^{85, 118-126} Cependant cette méthode nécessite de préparer les solutions d'ascorbate de sodium et de cuivre juste avant utilisation, le mélange ascorbate/cuivre étant instable dans le temps.¹²⁷ Afin de s'affranchir de ces difficultés, la réaction de chimie click CuAAC peut être effectuée en milieu organique hydrophobe car le cuivre (I) est stable dans ce milieu.¹²⁸ Xavier Cattoën et al. ont utilisé un catalyseur au Cuivre (I) stabilisé par des ligands : le [CuBr(PPh₃)₃] pour fonctionnaliser des silices mésoporeuses.¹²⁸

III.4.1.2 Mécanisme de la réaction

La réaction de cycloaddition entre un alcyne et un azoture catalysée au cuivre (I) (notée CuAAC) se déroule vraisemblablement selon un mécanisme en plusieurs étapes, bien que celui-ci ne soit pas entièrement élucidé. Il est proposé notamment que les ions Cu⁺ activent les fonctions alcynes, menant à la formation de complexes alcyneure de cuivre, qui réagissent ensuite avec les fonctions azotures. Binder et Sachsenhofer ont proposé le mécanisme décrit dans la Figure 20.^{129, 130}

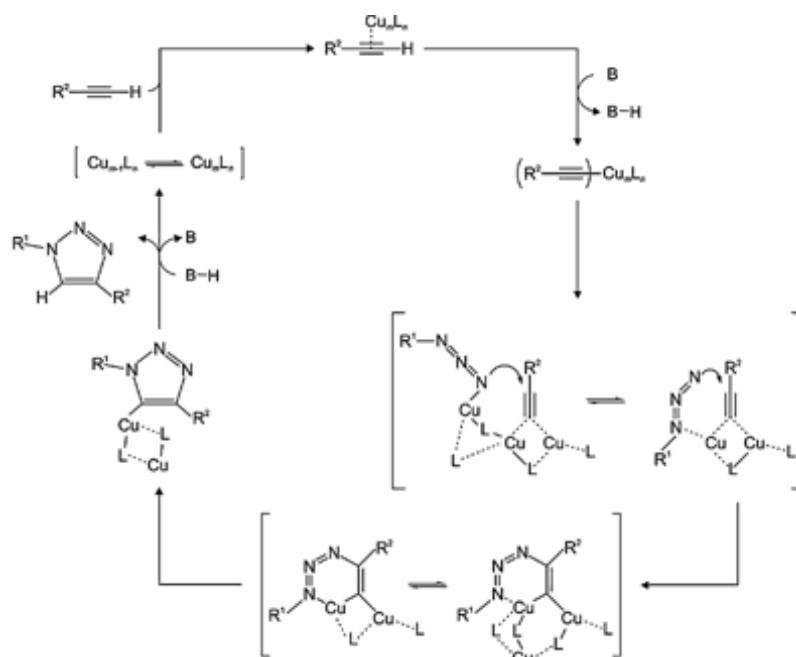


Figure 20 : Mécanisme de la réaction de cycloaddition entre un alcyne et un azoture catalysée au cuivre (I) proposé par Binder et Sachsenhofer.^{129, 130}

III.4.2 Applications de la chimie click

La réaction de chimie click a été étudiée depuis une dizaine d'années pour la fonctionnalisation de NPs.^{124, 125, 131, 132} On parle dans ce cas de *Chimie click en solution*.

Par ailleurs l'assemblage de molécules sur des SAMs par chimie click est utilisé pour fonctionnaliser la surface des SAMs et apporter une nouvelle propriété aux SAMs ou pour immobiliser des biomolécules ou des molécules spécifiques. Deux exemples sont donnés dans la Figure 21.

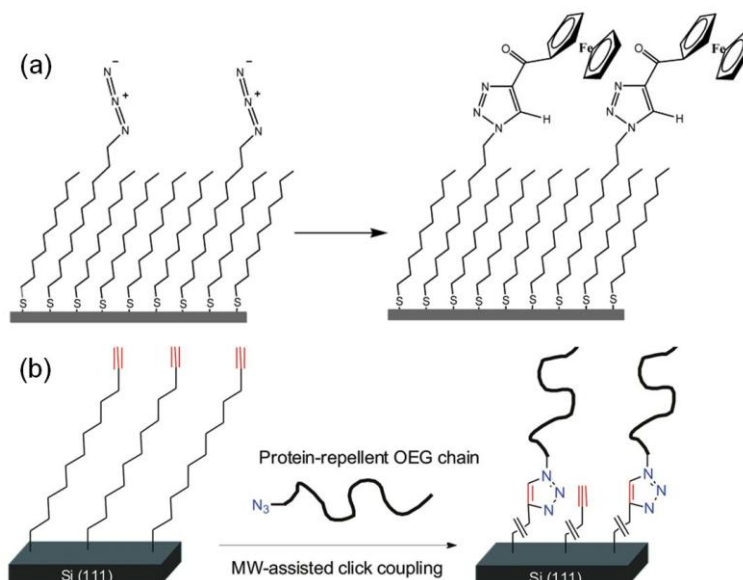


Figure 21 : Assemblage sur des SAMs par réaction de chimie click de (a) molécules électrochimiquement actives et (b) de molécules anti-adsorption vis-à-vis des protéines. Adapté de (a) Collman et al.¹²⁰ et (b) Li et al.¹²⁶

Collman et al. se sont intéressés à l'immobilisation par réaction de chimie click de molécules ayant une activité électrochimique (le ferrocène) comme présenté sur la Figure 21a.^{90, 120} Cette réaction est assez étudiée car l'assemblage de ferrocène peut être suivi par électrochimie.^{90, 119, 120} Li et al. ont fonctionnalisé la surface d'une SAM par des molécules permettant d'éviter l'adhésion des protéines sur la SAM¹²⁶ comme présenté sur la Figure 21b. Ces deux exemples mettent en évidence que la fonction azoture (N_3) peut être portée par la SAM ou par la molécule assemblée sur la SAM, la fonction alcyne ($C\equiv C$) étant portée par l'autre support (respectivement la molécule ou la SAM).

Si l'assemblage de molécules sur des SAMs commence à être étudié par de nombreux groupes^{84, 119-121, 126} très peu d'exemples d'études concernant l'assemblage de NPs par chimie click sur des SAMs sont rapportés dans la littérature.

Seul le groupe du groupe du Professeur Reinhoudt a assemblé des NPs magnétiques sur des SAMs par réaction de chimie click comme représenté schématiquement sur la Figure 22a.

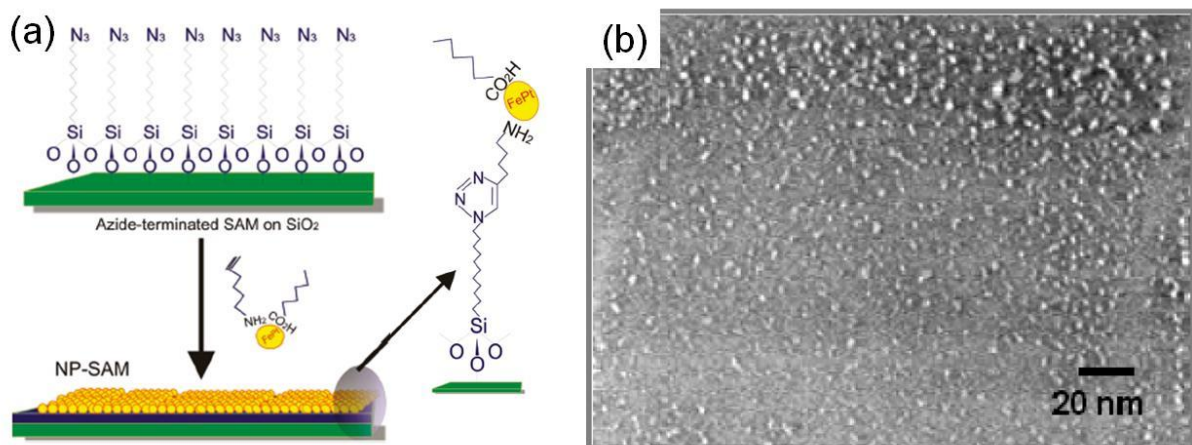


Figure 22 : Assemblage de NPs magnétiques sur une SAM- N_3 par réaction de chimie click. (a) Représentation schématique de la méthode d'assemblage, (b) image de microscopie électronique à balayage du film de NPs obtenu. Adapté de Kinge et al.⁸⁵

Des NPs de FePt de 5 nm de diamètre ont été fonctionnalisées par une molécule contenant une fonction alcyne, en remplaçant l'acide oléique et l'oléylamine présents à la surface des NPs à la fin de la synthèse par de l'acide 5-hexanoïque et par du 6-amino-1-hexyne. Par ailleurs des SAMs terminées par des groupements azoture (notées SAM- N_3) ont été préparées sur un substrat de silicium (Figure 22a).

L'ancrage covalent des NPs sur la SAM est mis en évidence par spectroscopie infrarouge par le suivi de la disparition de la signature de la fonction azoture. En revanche le film obtenu n'est pas dense comme le montre l'image de microscopie électronique à balayage du film de NPs obtenu présentée sur la Figure 22b.

III.5 Conclusion

Différentes techniques d'assemblage permettent d'obtenir des monocouches de NPs magnétiques. Cependant la majorité de ces techniques ne permettent pas de moduler l'arrangement spatial des NPs dans les films obtenus car les interactions dipolaires entre NPs magnétiques contrôlent l'assemblage.

L'objectif de cette thèse consiste à développer une technique d'assemblage de NPs magnétiques permettant d'obtenir des films de NPs de façon reproductible et sans réarrangement possible et de pouvoir contrôler et moduler l'arrangement spatial des NPs en fonctions des conditions d'assemblage choisies.

La méthode consistant à créer des liaisons covalentes par réaction de chimie click entre le ligand porté par les NPs et la molécule constituant la SAM semble être une méthode efficace, et offrant de nombreuses possibilités concernant l'assemblage de NPs magnétiques. Cette méthode devrait permettre de s'affranchir de l'assemblage non spécifique de NPs contrôlé par les interactions dipolaires.

IV) Propriétés magnétiques

Chaque atome est caractérisé par un moment magnétique élémentaire m_i , pouvant être décrit comme un dipôle, provenant des moments orbitaux atomiques et de spin. L'aimantation M d'un matériau est l'aimantation du matériau par unité de volume et est égale à la somme de tous les moments élémentaires des atomes constituant le matériau. Pour aligner les moments magnétiques d'un matériau, il est en général nécessaire d'appliquer un champ magnétique H , on peut alors définir la susceptibilité magnétique par cm^3 , χ , d'un matériau comme la propension de son aimantation à être alignée par un champ magnétique H .

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Équation 1

En fonction de l'arrangement des moments magnétiques en absence et en présence d'un champ magnétique extérieur les matériaux peuvent être classés en cinq classes de matériaux magnétiques (cf. Figure 23).

On distingue le cas où les interactions entre les atomes dans le réseau cristallin sont faibles (absence d'interactions à longue distance) et pour lequel les matériaux ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique. Ce magnétisme appelé magnétisme non coopératif regroupe :

- le diamagnétisme où les atomes ne présentent pas de moments magnétiques à champ nul et où il existe de faibles dipôles induits dont les moments s'opposent au champ magnétique lors de l'application d'un champ magnétique. La susceptibilité χ des matériaux diamagnétiques est donc négative.

- le paramagnétisme, dû aux électrons non appariés des ions ou des électrons libres des métaux où les moments sont orientés aléatoirement à champ magnétique nul ($M=0$ quand $H=0$) mais s'orientent sous l'effet d'un champ magnétique dans la direction du champ extérieur. La susceptibilité χ d'un matériau paramagnétique est donc positive.

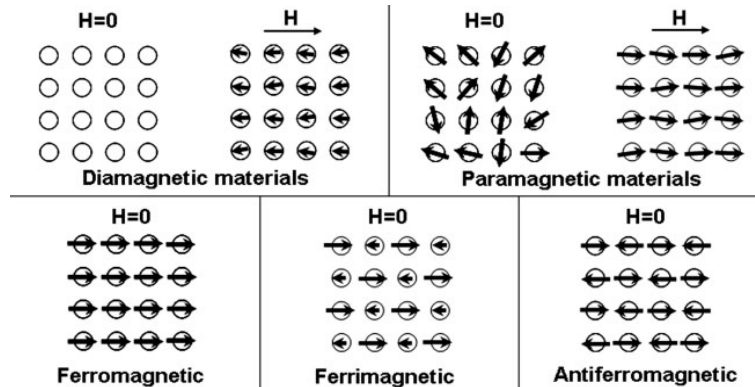


Figure 23 : Représentation schématique des arrangements des dipôles magnétiques pour les cinq classes de matériaux magnétiques en présence et en absence de champ magnétique extérieur H D'après Jeong *et al.* ¹³³

En revanche, dans certains matériaux, les moments magnétiques atomiques sont corrélés entre eux par des interactions appelées interactions d'échange. Dans ce cas de magnétisme coopératif, trois types d'ordre spontané (c'est-à-dire existant sans application d'un champ magnétique extérieur) différents peuvent exister :

- le ferromagnétisme où les moments atomiques sont parallèles entre eux et présentent un ordre magnétique à longue distance. Macroscopiquement ce type de matériau présente une aimantation permanente égale à la somme de toutes les aimantations m_i .
- le ferrimagnétisme, où il existe des dipôles plus faibles alignés de façon antiparallèle aux dipôles adjacents plus forts dans l'absence de champ magnétique.
- l'antiferromagnétisme, où les moments sont antiparallèles en l'absence de champ magnétique, avec compensation des moments;

Pour ces trois types de matériaux magnétiques, tous les dipôles s'alignent dans la direction du champ en présence de champ magnétique.

Cet ordre magnétique existe en dessous d'une certaine température, appelée température de Curie (T_C) pour les ferromagnétiques et température de Néel (T_N) pour les ferrimagnétiques et antiferromagnétiques. Au-dessus de cette température, l'ordre spontané disparaît et le matériau devient paramagnétique.

L'énergie totale d'un matériau magnétique peut s'écrire comme la somme de plusieurs contributions :

$$E = E_{\text{éch}} + E_a + E_d + E_Z$$

Équation 2

L'énergie d'échange ($E_{\text{éch}}$) due à une interaction entre les spins, tend à aligner les moments voisins, c'est une interaction intense et de courte portée à l'origine du comportement collectif des porteurs de moments magnétiques dans les matériaux ferro et ferrimagnétiques. L'énergie d'anisotropie (E_a) tend à aligner les moments dans une direction particulière du matériau. L'énergie dipolaire (E_d) est une contribution à longue distance qui résulte de l'interaction dipolaire et tend à refermer le flux magnétique. Enfin l'énergie Zeeman (E_Z) rend compte de l'interaction entre les moments et un champ magnétique externe.

Pour minimiser l'énergie totale du matériau, en particulier pour les contributions de l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie, un matériau magnétique se divise en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois, appelées parois de Bloch (figure 24).

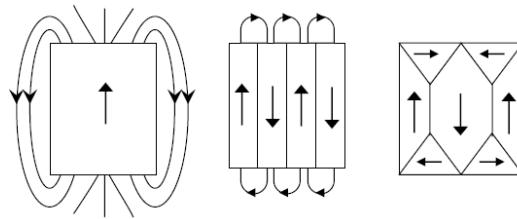


Figure 24 : Diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines de Weiss.

Dans un domaine magnétique les moments magnétiques sont parallèles et antiparallèles entre domaines. Sous l'action d'un champ magnétique, les moments tendent à s'aligner sur le champ, les parois se déplacent car les domaines dont l'aimantation est orientée comme le champ appliqué s'étendent aux dépens des autres domaines magnétiques. Des défauts dans le cristal (dislocations, hétérogénéités, présence d'autres phases) peuvent entraver le mouvement des parois et former des points d'ancrage. Un champ magnétique élevé sera alors nécessaire pour libérer les parois. Ainsi, lorsque l'aimantation d'un matériau est mesurée en fonction du champ magnétique appliqué, un retard de l'aimantation par rapport au champ magnétique appliqué est observé. Ce phénomène est à l'origine de l'apparition du cycle d'hystérèse caractérisé par son aimantation rémanente M_R , son aimantation à saturation M_S et par son champ coercitif H_c (Figure 25).

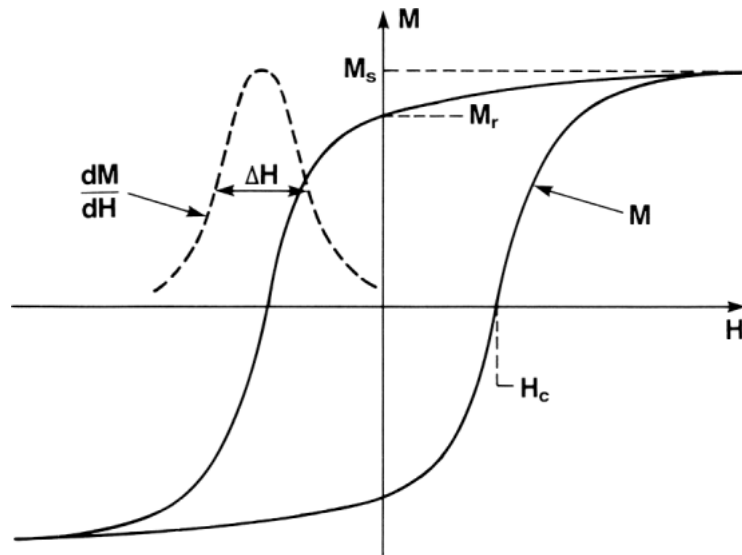


Figure 25 : Cycle d'hystérèse de l'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H caractérisé par le champ coercitif H_c , l'aimantation rémanente M_r et l'aimantation à saturation M_s .¹³⁴

Cependant, la création d'une paroi de Bloch coûte de l'énergie, et il existe donc un certain rayon limite r_c en dessous duquel la configuration la plus favorable sera un unique domaine dont l'aimantation sera orientée suivant une direction particulière. La NP est dans ce cas composée d'un unique domaine magnétique dont l'aimantation à température ambiante est stable dans le temps : on parle de NP monodomaine bloqué. Le cycle d'aimantation correspondant est alors ouvert avec la présence d'un champ coercitif et d'une aimantation rémanente (Figure 26).

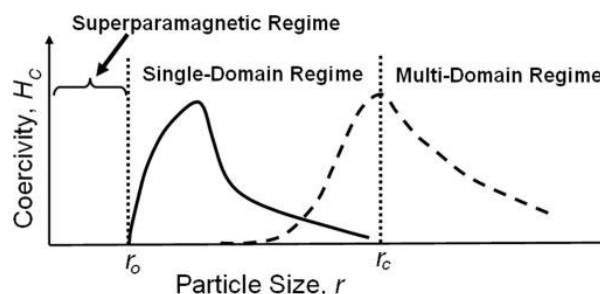


Figure 26 : Variation du champ coercitif en fonction du rayon r de la NP : quand $r > r_c$, la NP est composée de plusieurs domaines magnétiques, quand $r_0 < r < r_c$, la NP est dans l'état monodomaine bloqué, quand $r < r_0$, la NP est dans l'état superparamagnétique. D'après Jeong *et al.*¹³³

Lorsque le rayon de la NP diminue en dessous d'un rayon limite r_0 , l'énergie thermique à température ambiante devient comparable à l'énergie nécessaire pour faire fluctuer l'aimantation. Les aimantations se retournent aléatoirement à cause de l'énergie thermique et le matériau ne présente pas d'aimantation à l'échelle du temps de mesure. Le cycle d'hystérèse est alors fermé, sans champ coercitif H_c ni aimantation rémanente M_r (Figure 26). Les NPs qui n'ont pas d'aimantation permanente en l'absence de champ magnétique mais sont sensibles à l'action d'un champ magnétique extérieur sont appelées superparamagnétiques.

Nous détaillerons dans le paragraphe suivant le magnétisme d'une particule unique, en particulier le cas du superparamagnétisme puis le comportement d'un ensemble de particules et en particulier l'effet des interactions entre particules sur les propriétés magnétiques collectives des NPs.

IV.1 Magnétisme d'une particule unique

L'énergie d'anisotropie tend à aligner les moments magnétiques dans une direction particulière. Cette énergie s'écrit comme la somme de différentes contributions :

$$E_{an} = E_{MC} + E_S + E_F \quad \text{Équation 3}$$

Avec E_{MC} l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, E_S l'énergie d'anisotropie de surface et E_F l'énergie de forme.

IV.1.1 Anisotropie magnétocristalline

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline provient de l'interaction entre l'aimantation et le réseau cristallin et tend à aligner les moments dans une direction particulière du matériau⁴⁰. Ces directions cristallographiques dans lesquelles il sera plus facile d'aimanter le matériau, sont appelées axes de facile aimantation.

Dans une particule monodomaine, au premier ordre alors l'énergie magnétocristalline s'écrit comme :

$$E_{MC} = KV \sin^2 \theta \quad \text{Équation 4}$$

Avec K la constante d'anisotropie, V le volume de la NP et θ l'angle entre l'axe de facile aimantation et l'aimantation. L'aimantation d'une NP présente donc deux minima d'énergie ($\theta = 0$ et $\theta = \pi$) séparés par une barrière d'énergie $E_B = KV$ à $\theta = \pi/2$ (figure 27).

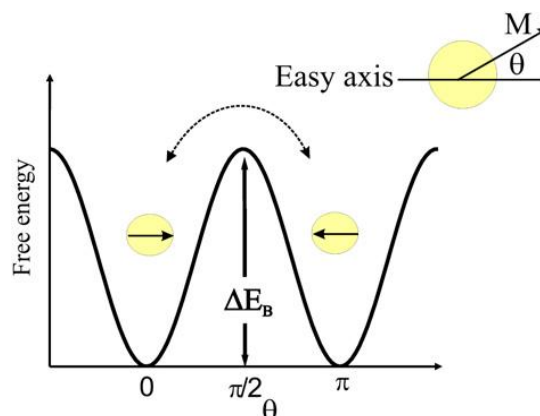


Figure 27 : Description schématique de l'énergie libre d'une NP en fonction de la direction d'aimantation. D'après Bedanta *et al.*²¹

Pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la direction de facile aimantation est parallèle aux axes [110]. Pour Fe_3O_4 , la direction de facile aimantation est la direction [111].

IV.1.2 Anisotropie de surface

Lorsque la taille des NPs diminue le rapport surface/volume augmente fortement et la rupture de symétrie de surface et la baisse du nombre de plus proches voisins en surface induisent une anisotropie de surface liée à une énergie E_s qui peut devenir prépondérante pour des particules de petite taille.

La rupture de la symétrie du réseau des atomes de surface entraîne une frustration et un désordre de spin à la surface de la particule sur une couche superficielle¹³⁵⁻¹³⁹ qui aura un comportement magnétique de type verre de spin, induisant une déviation de la direction d'aimantation des atomes de surface par rapport à celle du volume de la particule. Ce phénomène, appelé *canting* de spin, conduit à une réduction de l'aimantation à saturation de la particule. Dans le cas des NPs recouvertes d'une couche organique, le *canting* de spin dépend de l'environnement de la NP et peut être modifié en fonction du type de liaison formée entre les molécules organiques et la surface de la NP.^{5, 135}

IV.1.3 Anisotropie de forme

Lorsqu'une particule est placée dans un champ magnétique, des charges apparaissent de part et d'autre de la particule ce qui induit un champ magnétique qui s'oppose au champ magnétique appliqué. Ce champ s'écrit :

$$H_d = -NM$$

Équation 5

avec M l'aimantation du système et N le facteur démagnétisant. Le champ démagnétisant dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme de l'échantillon : on parle d'anisotropie de forme. Cette aimantation résultante non nulle dans le cas d'un système non sphérique tend à s'aligner selon la plus grande dimension. Une sphère uniformément aimantée ne présente pas d'anisotropie de forme, car les champs démagnétisants sont isotropes dans toutes les directions. Au contraire, dans une particule non sphérique, toutes les directions ne sont plus équivalentes, et l'aimantation sera plus facile suivant les directions les plus longues de l'échantillon, par exemple le long d'un bâtonnet ou dans le plan d'un film.⁴⁰

IV.1.4 Anisotropie effective

Il est en général difficile de séparer les différentes formes d'anisotropie décrites précédemment, et on utilise en pratique une constante d'anisotropie effective K_{eff} définie pour une particule par

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

Équation 6

Avec V le volume de la particule. K_{eff} regroupe les anisotropies de volume K_v et de surface K_s :

$$K_{eff} = K_v + \frac{S}{V} K_s = K_v + \frac{6}{d} K_s$$

Équation 7

pour une particule sphérique de volume V , de surface S et de diamètre d . L'anisotropie augmente donc quand le diamètre des NPs diminue (figure 28).

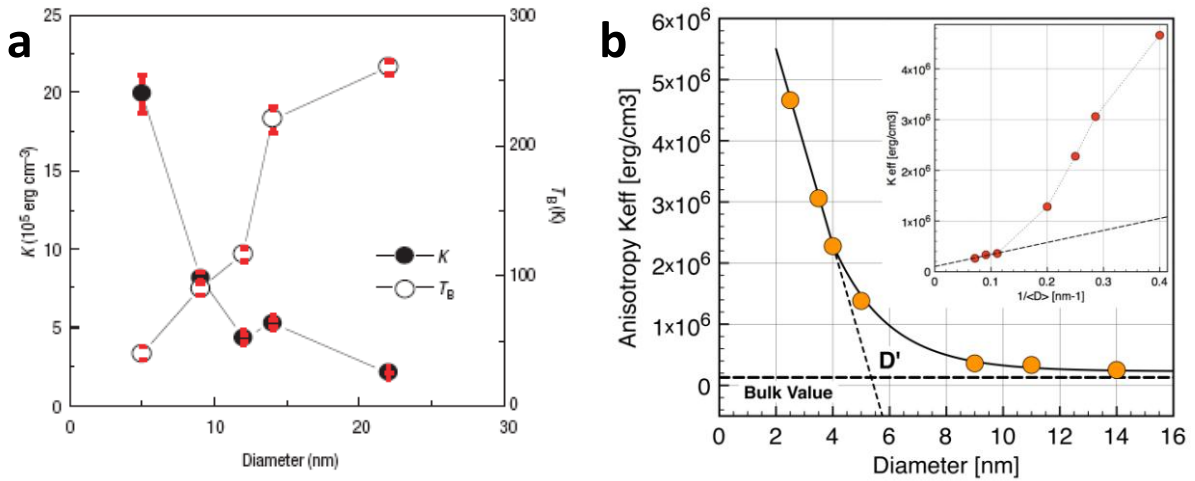


Figure 28 : Evolution de la constante d'anisotropie effective en fonction du diamètre des NPs. a) La constante d'anisotropie est représentée par les points noirs, l'échelle est à gauche d'après Park *et al.*⁸ et b) d'après Demortière *et al.*³³.

Le comportement d'une NP magnétique dépend de toutes les contributions des énergies décrites précédemment. Or chaque énergie varie différemment en fonction du champ appliqué, de la température, et de la forme et de la taille de la NP. Les propriétés magnétiques, et en particulier la dynamique de retournement de l'aimantation, vont donc dépendre de tous ces paramètres.

IV.1.5 Dynamique d'aimantation

Nous avons vu précédemment qu'une NP est constituée d'un seul domaine magnétique en dessous d'une certaine taille critique (r_c). En l'absence d'un champ magnétique extérieur, l'aimantation de cette particule sera orientée parallèlement ou antiparallèlement à l'axe de facile aimantation, ces deux configurations favorables étant séparées par une barrière d'énergie E_B (voir figure 27) :

$$E_B = E_{\max} - E_{\min} = K_{eff} V$$

Équation 8

Néel a établi que pour des particules suffisamment petites, isolées ou sans interaction dipolaire KV devient inférieur à l'énergie thermique et l'aimantation se retourne ainsi spontanément d'une direction de facile aimantation à l'autre sans champ magnétique externe. Selon la loi de Néel-Brown, dans le cas de NPs n'interagissant pas entre elles, ce retournement se fait avec un temps de relaxation caractéristique τ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$$

Équation 9

avec $\tau_0 \sim 10^{-9}$ - 10^{-11} s, k_B la constante de Boltzman, K la constante d'anisotropie et V le volume de la NP. L'équation 9 indique que le temps de relaxation augmente lorsque la température diminue et quand le volume de la NP augmente.

Pour une température suffisamment basse, ou bien pour une taille de NP suffisamment élevée, τ est plus grand que le temps de mesure et l'aimantation apparaît comme bloquée. On parle alors d'un état monodomaine bloqué.

A l'inverse, pour une température suffisamment haute, ou pour des NPs de taille suffisamment petite, le temps de relaxation τ est inférieur au temps de mesure τ_m , on parle alors du régime superparamagnétique. Pendant le temps de mesure τ_m , l'aimantation de la NP va fluctuer plusieurs fois et l'aimantation apparente sera nulle.

La température à laquelle on passe du régime superparamagnétique au régime bloqué (c'est à dire pour $\tau = \tau_m$) est appelée température de blocage T_B . On obtient ainsi :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}$$

Équation 10

La température de blocage T_b dépend de la taille de la NP, de l'anisotropie et du temps de mesure. En pratique, toutes les anisotropies participent à la dynamique de retournement de l'aimantation, et il faut donc prendre en compte l'anisotropie effective K_{eff} (comprenant l'anisotropie de surface) pour le calcul de la température de blocage. τ_m est de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-7} s pour la spectroscopie Mössbauer, de 10^{-5} -1 s pour des mesures en SQUID AC et de ~ 100 s pour des mesures en SQUID DC (*SQUID : Superconducting Quantum Interference Device*). Lorsque la température de blocage est déterminée par SQUID DC, on utilise souvent $\tau_m = 100$ s et $\tau_0 = 10^{-9}$ s pour calculer l'énergie d'anisotropie, et l'équation 10 devient alors :

$$KV = 25k_B T_B$$

Équation 11

Il est important de noter que si les NPs ne sont pas parfaitement monodisperses, ce qui est en pratique toujours le cas, la distribution de taille résultera en une distribution de températures de blocage. Enfin, l'équation 10 ne prend pas en compte les interactions entre les particules, alors que nous verrons dans le paragraphe IV.2.2.1 que les interactions dipolaires ont un effet important sur la température de blocage.

Il existe différentes méthodes pour évaluer la température de blocage. La méthode la plus rigoureuse consiste à évaluer la T_B par des mesures magnétiques sous champ alternatif (Annexe 1), cependant il est possible d'évaluer cette température par des mesures magnétiques en fonction de la température (sous champ continu). En effet, le maximum de la courbe d'aimantation en fonction de

la température après refroidissement en l'absence de champ magnétique (ZFC) constitue une bonne approximation de la T_B .⁴⁰

Ainsi le comportement magnétique d'une NP isolée est contrôlé par différentes contributions de l'énergie et la dynamique d'aimantation joue un rôle crucial sur les propriétés observées à l'échelle d'une mesure. En revanche les NPs sont rarement isolées et peuvent interagir avec leurs voisins par différents types d'interactions et en particulier par le biais des interactions dipolaires, ce qui conduit à l'apparition de propriétés magnétiques collectives.

IV.1.6 Cas des NPs d'oxyde de fer

Les ferrites de structure spinelle sont des matériaux ferrimagnétiques en dessous d'une certaine température, appelée température de Néel mais qui est souvent assimilée à la température de Curie (T_C). Les ions Fe^{3+} portent un moment total de $5 \mu_B$ et les ions Fe^{2+} un moment de $4 \mu_B$.

Pour la magnétite, la structure magnétique est donc :

Sites octaédriques : $Fe^{3+} 5\mu_B \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$; $Fe^{2+} 4\mu_B \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$

Sites tétraédriques : $Fe^{3+} -5\mu_B \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$

Les moments magnétiques des ions ferriques (Fe^{3+}) sont antiferromagnétiques ; ne restent que les moments magnétiques des ions ferreux (Fe^{2+}), qui confèrent à la magnétite une aimantation permanente proportionnelle au seul état de spin des Fe^{2+} (le moment magnétique théorique résultant par maille est $32 \mu_B$).¹⁴⁰

Pour la maghémite, un ion Fe^{3+} se trouve en site octaédrique et 5/3 en site tétraédrique, ce qui conduit à une aimantation théorique de $(5/3 - 1) * 5 \mu_B = 10/3 \mu_B$.¹⁴⁰

La valeur de l'aimantation dépend du nombre d'électrons célibataires présents par maille élémentaire (unité de formule). Le Tableau 5 donne le nombre d'électrons célibataires, les valeurs théoriques et observées du moment magnétique, ainsi que l'aimantation pour la magnétite et la maghémite.

Tableau 5 : nombre d'électrons célibataires, moment magnétique calculé et moment magnétique observé par unité de formule.¹⁴¹

| Oxyde de fer | Nombre d'électrons célibataire | Moment calculé μ_B | Moment observé μ_B | Aimantation à saturation M_s (uem/g) |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|--|
| Magnétite Fe_3O_4 | 14 | 4 | 4,2 | 92 |
| Maghémite $\gamma-Fe_2O_3$ | 13,33 | 3,33 | 3,15 | 74 |

L'aimantation à saturation de la magnétite massive mesurée est de 92 uem/g et celle de la maghémite massive de $M_s = 74$ uem/g. Or, le passage d'un matériau massif à des particules de taille nanométrique modifie les propriétés magnétiques: une diminution de l'aimantation à saturation est notamment observée. Les valeurs d'aimantation à saturation données dans la littérature sont dans la

gamme 30-68 uem/g pour des nanoparticules de magnétite (92 uem/g pour le matériau massif), et sont inférieures de 20 % aux valeurs du matériau massif pour la maghémite (74 uem/g pour la maghémite massive). Ces variations de l'aimantation à saturation sont dues au phénomènes de surface tels que le canting de spin et la présence de défauts dans les NPs.¹³⁵⁻¹³⁹

De plus la taille des NPs d'oxyde de fer a une importance sur les propriétés magnétiques des NPs. L'aimantation à saturation et la température de blocage augmentent quand la taille des NPs augmente.^{2, 8, 33, 40}

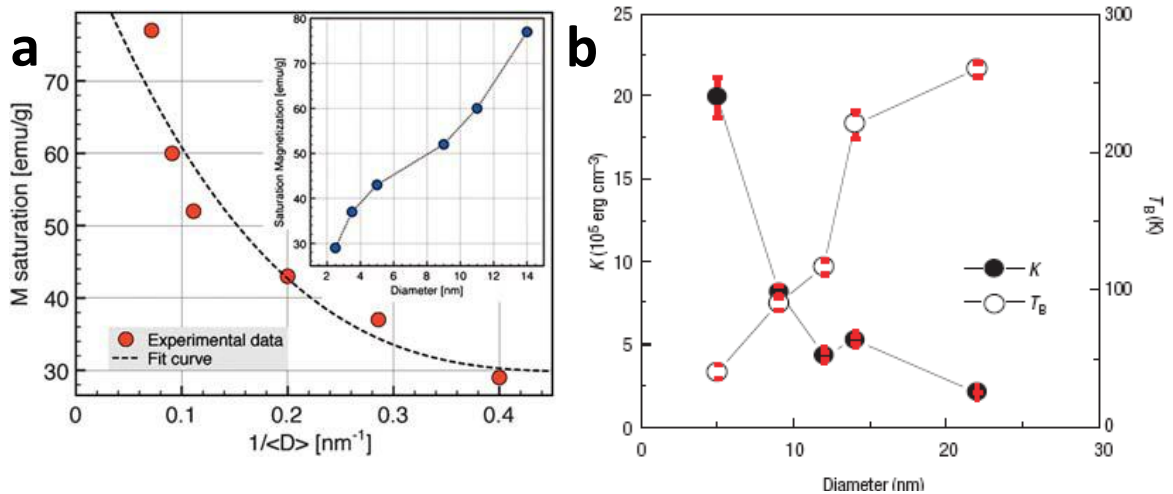


Figure 29 : Evolution (a) de l'aimantation à saturation et (b) de la température de blocage de NPs d'oxyde de fer en fonction du diamètre des NPs. La T_B est représentée par les points blancs, l'échelle est à droite (a) D'après Demortière et al.,³³ (b) d'après Park *et al.*⁸

Nous avons vu que les propriétés magnétiques de NPs dépendaient fortement de leur taille mais nous allons voir qu'elles dépendent aussi des interactions entre NPs.

IV.2 Magnétisme d'un ensemble de NPs

Une NP magnétique peut interagir avec son environnement suivant différents types d'interactions parmi lesquelles les interactions dipolaires qui proviennent des interactions dipôle -dipôle, ou les interactions d'échange ou de super échange qui ont lieu entre les ions magnétiques des NPs voisines s'il y a existence d'une interface. Dans le cas de NPs recouvertes d'une couche de ligands organiques (non magnétique) les interactions prépondérantes proviennent des interactions dipolaires.^{40, 57, 142}

Les propriétés magnétiques d'un ensemble de NPs dépendent du ratio entre l'énergie dipolaire E_d et l'énergie d'anisotropie E_A ($E_A = K_{eff}V$). Suivant l'intensité de ces deux contributions de l'énergie, plusieurs situations peuvent se présenter :

- Si $E_d \ll E_A$ c'est-à-dire pour une énergie dipolaire faible en comparaison à l'énergie d'anisotropie effective ($E_a = K_{eff}V$), les interactions ont peu d'effet sur les propriétés magnétiques des NPs et chaque NP garde son comportement individuel.

- Si à l'inverse $E_d \gg E_A$, c'est-à-dire si les interactions sont importantes en comparaison à l'énergie d'anisotropie, les NPs vont acquérir un comportement collectif et des domaines de NPs corrélées vont apparaître. C'est le phénomène du superferromagnétisme.
- Dans le cas intermédiaire, i.e. pour des interactions dipolaires modérées les NPs vont avoir un comportement collectif sans pour autant former des domaines ordonnés. La situation est similaire à celle des verres de spins.²¹

IV.2.1 Interactions dipolaires (ID)

L'interaction dipolaire entre deux NPs est une interaction de longue portée et anisotrope, qui dépend de l'aimantation de chaque particule, et de la distance interparticule.

IV.2.1.1 Force des ID

Différents modèles théoriques ont été proposés pour décrire les effets des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques d'un ensemble de particules. Le modèle de Shtrikman-Wohlfarth (SW) en 1981, et le modèle Dormann-Bessais-Fiorani (DBF) en 1998, dans lequel les temps de relaxation sont décrits par une loi de type Néel-Brown, avec une modification de la barrière d'énergie due aux interactions dipolaires prévoient que l'augmentation des interactions interparticule conduit à une augmentation de la barrière d'énergie E_A .¹⁴³

$$E_A = KV \sin^2 \theta + B_i \quad \text{Équation 12}$$

Avec B_i le terme d'énergie dû aux interactions, dont l'expression dépend des modèles et des corrections apportées¹⁴⁴.

IV.2.1.2 Evolution des ID en fonction de la distance interparticules

Dans le cadre de l'approximation du macrospin (ou approximation du dipôle ponctuel), chaque NP est assimilée à un dipôle unique portant l'aimantation totale de la particule et pour des NPs distribuées de façon aléatoire (cas des poudres), l'interaction dipolaire entre deux NPs s'écrit :

$$E_d = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \quad \text{Équation 13}$$

avec μ l'aimantation globale portée par une particule et a la distance centre à centre séparant les particules.^{40, 57, 59}

Contrairement au cas des poudres, dans le cas de monocouches de NPs (2D) l'expression de l'énergie dipolaire n'est pas triviale à cause des interactions à longue portée et cette expression dépend de l'ordre des NPs et de la direction des moments. Pour un réseau 2D triangulaire de NPs identiques, on obtient :

$$E_d = 2.8 \frac{\mu^2}{a^3}$$

Équation 14

avec μ l'aimantation globale portée par une particule et a la distance centre à centre séparant les particules.

Dans le cas d'une monocouche de NPs non organisées, ou lorsque les NPs ne sont pas monodisperses, l'expression de l'énergie dipolaire ne peut être simplifiée et doit être étudiée expérimentalement.

IV.2.2 Evaluation de la force des ID

Une bonne approximation de la force des interactions dipolaires consiste à étudier l'évolution de la température de blocage. Plus les ID sont fortes, plus la température de blocage est décalée vers les hautes températures

IV.2.2.1 Influence de la distance interparticule dans un film

L'influence de la distance interparticule sur la force des ID peut être étudiée en faisant varier la distance interparticule et en étudiant les variations de la température de blocage.

Frankamp et al.⁵⁸ puis Fleutot et al.⁵⁹ ont étudié l'influence de la distance interparticule sur la température de blocage en fonctionnalisant des NPs d'oxyde de fer par des dendrimères de longueur variable.

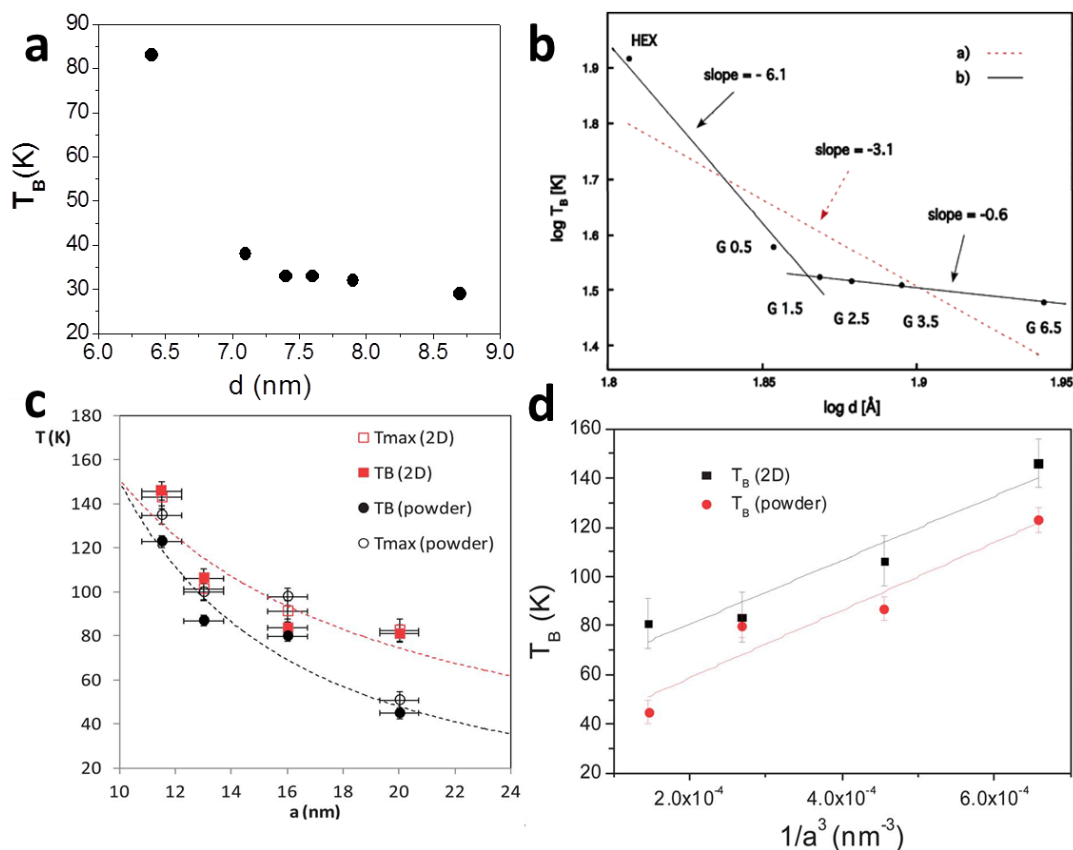


Figure 30 : variation de la température de blocage en fonction de la distance interparticule de NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées avec des molécules présentant un encombrement stérique. (a) tracée d'après les données brutes et (b) en échelle logarithmique (La ligne pointillée indique la dépendance théorique en a^{-3}). D'après Frankamp et al.⁵⁸ (c,d) d'après Fleutot et al.⁵⁹

Frankamp et al. ont étudié des NPs d'oxyde de fer de 5 nm de diamètre fonctionnalisées par des dendrimères de polyamidoamine (PAMAM). La génération du dendrimère (i.e. le nombre de répétition du motif élémentaire constituant le dendrimère) est variée de 0,5 à 6,5 afin de contrôler précisément la variation de la distance interparticulaire (ce qui correspond à des distances interparticule de 6,4 à 9 nm). La température de blocage augmente lorsque la distance interparticulaire diminue car les interactions dipolaires augmentent. Frankamp et al. décrivent leur système comme une dépendance en a^{-6} de la T_B pour les faibles séparations et une température de blocage quasi stable pour les NPs séparées de plus de 2 nm.⁵⁸ Cependant, le faible nombre de points expérimentaux et l'absence d'incertitudes de mesures présentées dans cet article incitent à considérer ce résultat inhabituel avec prudence.

Fleutot et al. ont greffé sur des NPs d'oxyde de fer de 11 nm de diamètre des dendrimères lipophiles afin de faire varier la distance interparticulaire de 11 à 20 nm et les ont assemblés en films monocouches par la technique de Langmuir Blodgett.⁵⁹ Une dépendance de $1/a^3$ est observée pour la température de blocage ce qui est en accord avec l'expression théorique de l'énergie dipolaire.

Contrairement à Frankamp et al., Fleutot et al. n'observent pas de stabilisation de la TB à partir d'une certaine valeur de distance interparticulaire car les NPs utilisées dans cette étude sont de taille plus importante (11 nm à la place de 5 nm de diamètre). Les NPs ont donc une aimantation plus

importante et la distance interparticule minimale nécessaire pour obtenir des NPs n'interagissant pas est donc supérieure dans le cas de NPs de plus grande taille.

IV.2.2.2 Effet de la mise en forme des NPs en film sur la T_B

Poddar et al. ont étudié les propriétés magnétiques de NPs recouvertes d'acide oléique préparées en monocouche (notées 2D) et multicouche (notées Q3D, pour *Quasi-3D*) par la technique de Langmuir-Blodgett et les ont comparées aux propriétés magnétiques des mêmes particules dispersées dans un polymère (notées NIP, pour *Non Interacting Nanoparticles*).¹⁴⁵

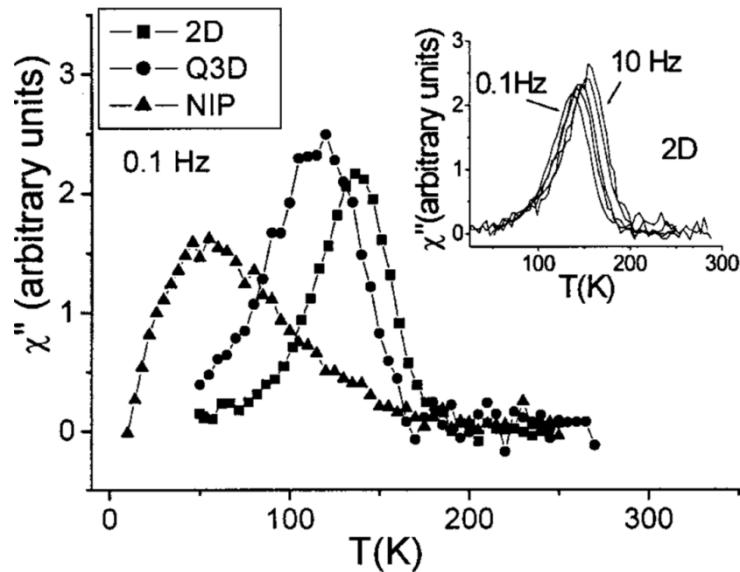


Figure 31 : partie imaginaire de la susceptibilité AC (χ'') en fonction de la température pour des particules isolées (NIP : non interacting nanoparticles), en monocouche (2D) et en multicouche (Q3D). D'après Poddar et al.¹⁴⁵

Une augmentation importante de la température de blocage des particules ordonnées en film comparée aux particules dispersées est observée (figure 31). De plus la monocouche de NPs présente une température de blocage supérieure à celle de la multicouche ce qui indique que le retournement de l'aimantation est plus difficile dans le cas de la monocouche (2D) que dans le cas de la multicouche (Q3D). Ceci s'explique par le fait que, à $T < T_B$ les moments des particules sont bloqués selon les directions énergétiquement favorables d'aimantation contrôlées par les interactions dipolaires. Dans le cas de la monocouche à cause de forts champs démagnétisants pour les moments hors du plan, les moments sont vraisemblablement bloqués dans le plan du substrat. La façon la moins énergétique pour les moments pour se retourner est une rotation dans le plan ce qui correspond à une barrière d'énergie relativement grande. En revanche pour la multicouche, à cause de la présence d'interactions dipolaires inter-plans, une partie non négligeable des NPs devrait avoir une composante importante de leur aimantation hors du plan, c'est pourquoi les moments dans la multicouche doivent avoir une barrière d'énergie de retournement plus faible, ce qui explique que la température de la multicouche soit inférieure à celle de la monocouche.

Mathias Pauly a observé au cours de sa thèse au laboratoire⁴⁰ un effet similaire de la mise en forme des NPs en film sur la T_B . En effet, l'assemblage de NPs sous forme de monocouche induit une anisotropie supplémentaire car les aimantations des NPs sont contenues dans le plan de

l'échantillon. De plus un effet de la taille des NPs a été observé au cours de cette thèse car l'effet de la mise en œuvre sous forme de film est d'autant plus important que la taille des NPs est grande.^{40, 55, 57}

Ainsi la température de blocage, qui est une bonne indication de la force des interactions dipolaires, augmente lorsque la distance interparticule diminue dans un film. De plus, un effet de la mise en forme des NPs en film est observé car la température de blocage d'une monocouche est supérieure à celle de la poudre correspondante.

IV.2.2.3 Influence des interactions dipolaires sur les cycles d'hystérèse

Les propriétés magnétiques d'un matériau peuvent être évaluées en mesurant l'aimantation M de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué H à différentes températures. Pour des températures supérieures à la température de blocage T_B , l'aimantation en fonction du champ magnétique présente un cycle fermé.^{56, 58, 145, 146} En dessous de la température de blocage, on observe un cycle d'hystérèse ouvert, avec la présence d'une aimantation rémanente M_r et d'un champ coercitif H_c . Dans le cas d'un ensemble de NPs qui n'interagissent pas entre elles avec des axes de facile aimantation orientés aléatoirement, on devrait en théorie observer une aimantation rémanente égale à la moitié de l'aimantation à saturation ($M_r/M_s=0,5$).¹⁴⁷ Cependant, l'aimantation rémanente observée en pratique est toujours en dessous de cette valeur théorique.²⁰

L'influence directe des interactions dipolaires sur l'aimantation rémanente et le champ coercitif n'est pas triviale comme le montre les observations contradictoires rapportées dans la littérature. Ces observations sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif de l'influence des interactions dipolaires sur le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente relative M_r/M_s

| | Système étudié | Type d'étude | M_r/M_s | H_c |
|--|--|--------------------|--|---|
| Kechrakos, D.; Trohidou, ¹⁴⁷ | poudre | Monte carlo | $M_r/M_s \searrow$ quand $Ed \nearrow$ Mais peut \nearrow selon Ea/Ed | |
| Mørup, ¹⁴⁸ | NPs Fe_2O_3 | expérimentale | $M_r/M_s \nearrow$ quand $Ed \nearrow$ | |
| Vestal et al. ¹⁴⁴ | NPs dispersées dans Eicosane | expérimentale | $MnFe_2O_4$: $M_r/M_s \searrow$ quand $Ed \nearrow$ $CoFe_2O_4$: $M_r/M_s \nearrow$ quand $Ed \nearrow$ | |
| Farrell <i>et al.</i> ¹⁴⁹ | NP de Fer dispersées dans Hexane | expérimentale | $M_r/M_s \rightarrow$ quand $C \nearrow$ | $H_c \searrow$ quand $C \nearrow$ |
| Frankamp et al. ⁵⁸ | NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées par des dendrimères de longueur variable | expérimentale | $M_r/M_s \searrow$ quand $Ed \nearrow$ | $H_c \searrow$ quand $Ed \nearrow$ |
| Kechrakos, D.; Trohidou, ¹⁵⁰ | Film 2D | Monte carlo | $M_r/M_s \nearrow$ quand $Ed \nearrow$ | $H_c \searrow$ quand $Ed \nearrow$ |
| Petit <i>et al.</i> ¹⁵¹ | NP de Co dans l'Hexane et assemblées en films | expérimentale | $M_r/M_s \nearrow$ quand $Ed \nearrow$ M_r/M_s film 2D > M_r/M_s poudre | $H_c \rightarrow$ quand $Ed \nearrow$ H_c film 2D \approx H_c poudre |
| Poddar et al. ¹⁴⁵ | NP de Fe_3O_4 dispersées et assemblées en films | expérimentale | $M_r/M_s \nearrow$ quand $Ed \nearrow$ M_r/M_s film 2D > M_r/M_s poudre | $H_c \rightarrow$ quand $Ed \nearrow$ H_c film 2D \approx H_c poudre |

| | Système étudié | Type d'étude | M_r/M_s | H_c |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------|---|---|
| Pauly ⁴⁰ | NPs d'oxyde de fer poudre et film 2D | expérimentale | NP5 M_r/M_s film 2D \approx M_r/M_s poudre | NP5 H_c film 2D \approx H_c poudre |
| | Diamètre 5nm (NP5) | | NP9 M_r/M_s film 2D \approx M_r/M_s poudre | NP9 H_c film 2D $<$ H_c poudre |
| | Diamètre 9nm (NP9) | | NP16 M_r/M_s film 2D $>$ M_r/M_s poudre | NP16 H_c film 2D $>$ H_c poudre |
| | Diamètre 16nm (NP16) | | | |

Des observations très contradictoires sont rapportées dans la littérature dans le cas des poudres (Tableau 6). En effectuant des dilutions de NPs de maghémite dans un solvant, Mørup et al., observent une augmentation du rapport M_r/M_s lorsque la concentration augmente et donc que les interactions dipolaires augmentent.¹⁴⁸ Farrell *et al.* observent au contraire que H_c diminue et que M_r/M_s ne varie pas en augmentant la concentration d'une suspension de NPs de Fe dans l'hexane.¹⁴⁹ Vestal et al. observent une augmentation du rapport M_r/M_s lorsque la concentration augmente pour des NPs de ferrite de cobalt CoFe_2O_4 mais une diminution du rapport M_r/M_s lorsque la concentration augmente pour des NPs de ferrite de manganèse MnFe_2O_4 .¹⁴⁴

Kechrakos et Trohidou ont montré que le rapport M_r/M_s et le champ coercitif H_c ne varient pas de manière simple en fonction des interactions dipolaires : dans le cas d'une poudre (NPs en interaction placées dans des positions aléatoires d'un réseau tridimensionnel), M_r/M_s a en général tendance à diminuer avec l'augmentation des interactions dipolaires, mais peut augmenter pour certains ratios énergie dipolaire/énergie d'anisotropie bien particuliers. Ce qui explique les disparités des observations expérimentales sur les poudres de NPs.

A l'inverse, ces mêmes auteurs notent que quand les interactions dipolaires entre NPs arrangées en réseau hexagonal dans une monocouche augmentent, le champ coercitif diminue, et que le rapport M_r/M_s augmente lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction parallèle au plan de la monocouche et diminue lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire au plan de la monocouche.

Dans le cas d'un film parfaitement organisé et où les NPs seraient rigoureusement identiques (en taille, en composition), le film serait strictement homogène et le rapport M_r/M_s devrait se rapprocher de 1. A l'inverse, dans le cas d'une poudre où toutes les NPs sont réparties aléatoirement et dans le cas où il n'y aurait pas d'interaction avoir une aimantation rémanente relative $M_r/M_s = 0,5$. Dans le cas d'un film inhomogène, (NPs non monodisperses ou film non organisé).

Dans le cas des films de NPs, la structuration des NPs en film modifie les propriétés magnétiques des NPs. Nous détaillerons une étude représentative de la tendance générale qui semble être observée lors des différentes études décrites dans la littérature.

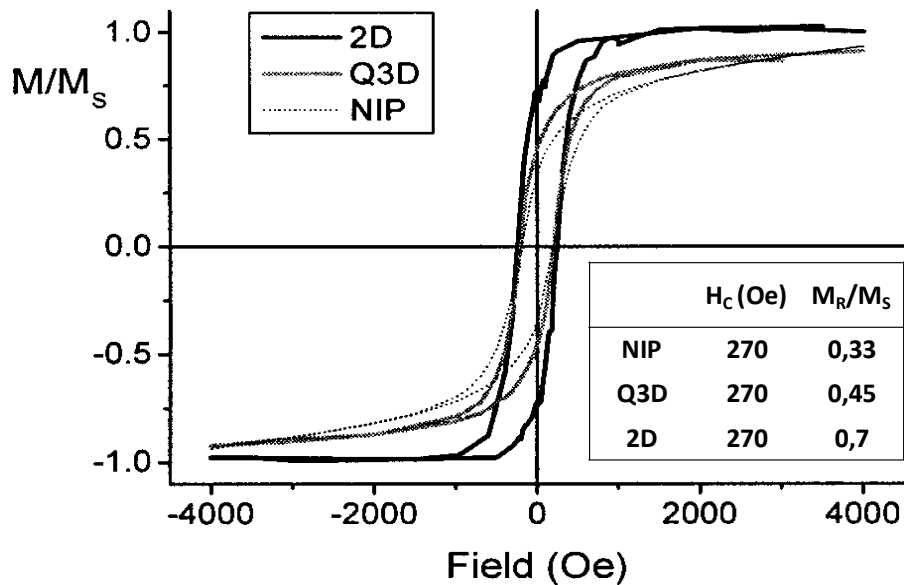


Figure 32 : Cycles d'hystérèse à 10K des particules isolées (NIP : non interacting nanoparticles), en monocouche (2D) et en multicouche (Q3D). D'après Poddar *et al.* ¹⁴⁵

Comme décrit dans le paragraphe précédent, Poddar et al. ont étudié les propriétés magnétiques en fonction du champ de NPs recouvertes d'acide oléique préparées en monocouche (notées 2D) et multicouches (notées Q3D, pour *Quasi-3D*) par la technique de Langmuir-Blodgett et les ont comparées aux propriétés magnétiques des mêmes particules dispersées dans un polymère (notées NIP, pour *Non Interacting Nanoparticles*).¹⁴⁵ Pour une température située au-dessus de la température de blocage, les cycles d'hystérèse sont fermés ce qui est en accord avec un comportement superparamagnétique des NPs. A une température de 10 K, c'est-à-dire à $T < T_B$, un cycle d'hystérèse ouvert est obtenu pour chaque échantillon et le champ coercitif H_c est le même pour les trois configurations tandis que l'aimantation rémanente est clairement supérieure pour l'échantillon 2D ($M_R/M_S = 0,7$) comparé au système 3D ($M_R/M_S = 0,45$) et aux particules isolées ($M_R/M_S = 0,33$). De plus le système 2D présente une aimantation qui sature pour un champ relativement bas (2000 Oe) comparé aux autres échantillons. Ces observations sont à relier à celles faites par les auteurs sur l'évolution de la température de blocage, pour les mêmes échantillons, (observations décrites dans le paragraphe IV.2.2.1). La forte barrière d'énergie correspondante aux rotations de l'aimantation dans le plan induit la forte aimantation rémanente observée pour l'échantillon 2D qui a tous ses moments magnétiques alignés dans le plan. Ainsi après avoir passé la barrière d'énergie de rotation induite par le champ extérieur, le système se place facilement dans l'état d'énergie minimale d'aimantation opposée. Dans le cas de la multicouche et de la poudre, la présence de composante de l'aimantation hors du plan et le fait que les aimantations soient distribuées aléatoirement dans la poudre explique les plus forts champs de saturation observés pour ces échantillons.

Il faut toutefois prendre en compte que des interactions dipolaires de relativement faible intensité dans un ensemble de NPs auront pour effet de coupler les aimantations de quelques NPs voisines entre elles, générant une anisotropie effective dans ces clusters. Les aimantations des NPs sont fortement couplées dans le cluster, alors que les clusters sont faiblement couplés entre eux.

L'évolution du champ coercitif et de l'aimantation rémanente va dépendre de l'importance respective de ces différents couplages. Dans un ensemble dense de NPs, comme par exemple dans des films constitués de NPs auto-assemblées, les interactions entre clusters voisins vont affecter le champ démagnétisant local. Il est également possible que pour un champ magnétique appliqué d'intensité modérée, une structure en domaines apparaisse dans le réseau de NPs qui stabilise l'aimantation de certaines NPs.¹⁴⁷

Ainsi, l'effet des interactions dipolaires sur l'aimantation rémanente et le champ coercitif n'est pas trivial. Dans le cas des poudres, il est difficile de dégager une tendance claire, car les observations décrites dans la littérature se contredisent. De plus, aucune information sur la distance interparticule dans les poudres n'est donnée. Dans le cas des monocouches, il est généralement observé que l'aimantation rémanente M_r/M_s augmente avec les interactions dipolaires lorsque le champ est appliqué dans le plan de la monocouche à cause d'une anisotropie de forme tendant à confiner les aimantations dans le plan du film. Le champ coercitif reste constant ou diminue avec l'augmentation des interactions dipolaires mais ce paramètre dépend de la force des interactions dipolaires. Cet effet dépend donc sûrement de l'aimantation des NPs (donc de leur taille) et des distances interparticule. Cependant la complexité des phénomènes influençant le champ coercitif et l'aimantation rémanente incitent à la prudence.

IV.2.3 Cas du superferromagnétisme

IV.2.3.1 Définition

Nous avons vu que si les interactions dipolaires sont importantes en comparaison à l'énergie d'anisotropie ($E_d \gg E_A$) les NPs vont acquérir un comportement collectif et des domaines de NPs vont apparaître. C'est le phénomène du superferromagnétisme.

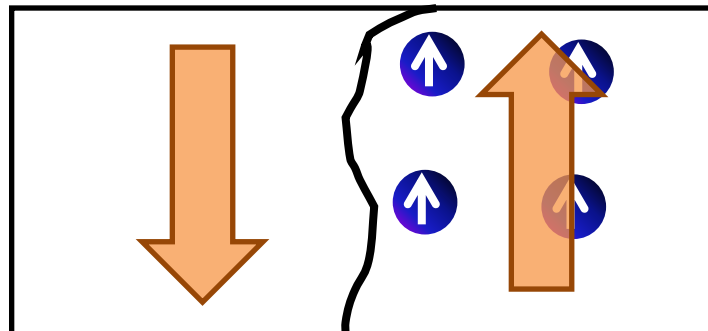


Figure 33 : représentation schématique de domaines superferromagnétiques constitués de NPs monodomains. Les flèches blanches représentent les aimantations des NPs, la ligne noire une paroi fictive séparant deux domaines dans lesquels les particules ont leurs aimantations plus ou moins parallèles. Les flèches oranges représentent l'aimantation globale des domaines de NPs. Adapté d'après Bedanta et al.²¹

Dans ce cas, des domaines de NPs ayant leurs aimantations plus ou moins parallèles vont apparaître (figure 33). On peut faire l'analogie entre cet état et ce qui se passe dans un matériau ferromagnétique, à la différence que l'on considère ici l'aimantation d'une NP et non plus des moments atomiques. On parle alors de superferromagnétisme²³, et on peut définir une température

de Curie superferromagnétique, ainsi que des parois entre des domaines dont les aimantations sont parallèles.

IV.2.3.2 Observations expérimentales du superferromagnétisme

L'observation directe du super ferromagnétisme n'est pas évidente car elle nécessite de prouver l'existence de domaines. La technique de microscopie à force magnétique permet de visualiser l'existence de ces domaines même si très peu d'études expérimentales présentent une caractérisation claire de systèmes superferromagnétiques car l'observation par MFM suppose la présence de lignes de fuite perpendiculaire au plan de l'échantillon afin d'observer un contraste magnétique.

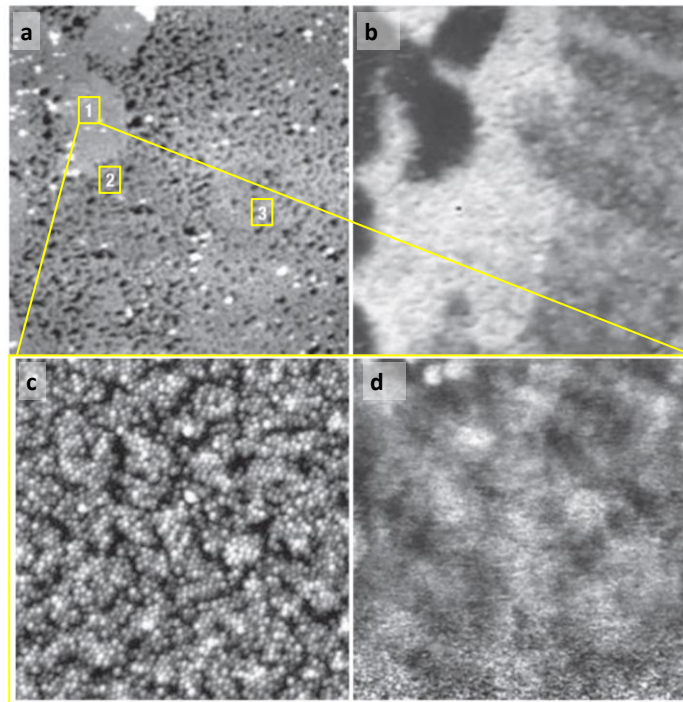


Figure 34 : (a,c) images topographiques (AFM) et (b,d) structure magnétique $5 \times 5 \mu\text{m}$ (MFM) d'un film 2D de NPs de cobalt de 12 nm (monocouche) avec différentes densités. (a,b) $5 \times 5 \mu\text{m}$. La zone 1 correspond à un film dense, la zone 2 à une monocouche discontinue et 3 à un cas intermédiaire (c,d) $900 \times 900 \text{ nm}$. Cette zone correspond à la zone dense (zone 1) de l'image a. D'après Puentes et al. ¹⁵²

Puentes et al. ont caractérisé par MFM des films monocouches 2D de NPs de cobalt de 12nm de diamètre présentant des zones de différentes densités. En MFM, les zones qui ont la même intensité (la même couleur) correspondent à des zones répondant de la même façon à la pointe magnétique. Dans les zones denses (Figure 34d), des zones de corrélations magnétiques (domaines) similaires à celles observées dans des alliages granulaires ferromagnétiques faibles apparaissent. Ces domaines ont une étendue spatiale d'une dizaine de NPs. Les zones moins denses (Figure 34a, zone 2) présentent le même type de comportement. Puentes et al. décrivent ce comportement comme pseudo ferromagnétique (« *ferromagnetic like* ») et attribuent cette percolation magnétique aux interactions dipolaires.

Ces auteurs ont par ailleurs étudié la direction de ces interactions en évaluant le signal MFM en fonction de la densité de NPs. En comparant des échantillons non denses et denses et en traçant le contraste MFM en fonction de la densité.

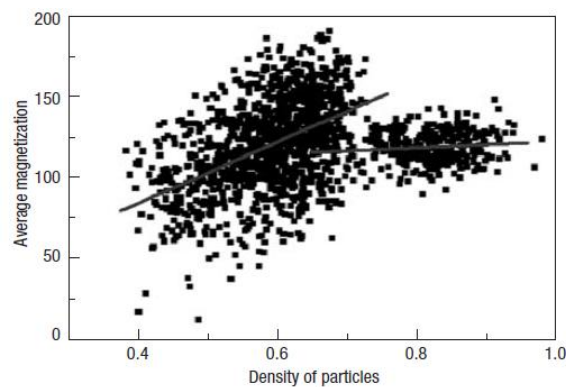


Figure 35 : Influence de la densité en particules sur l'aimantation locale. D'après Puntès et al. ¹⁵²

Puntès et al. observent que plus la zone est dense plus le signal par NP est fort ce qui indique que la pointe MFM mesure une plus forte interaction donc un plus fort contraste de phase. Dans les zones denses, plus les NPs sont proches les unes des autres dans la monocouche plus les aimantations sont contenues dans le plan de la monocouche à cause des interactions dipolaires avec leurs voisins.

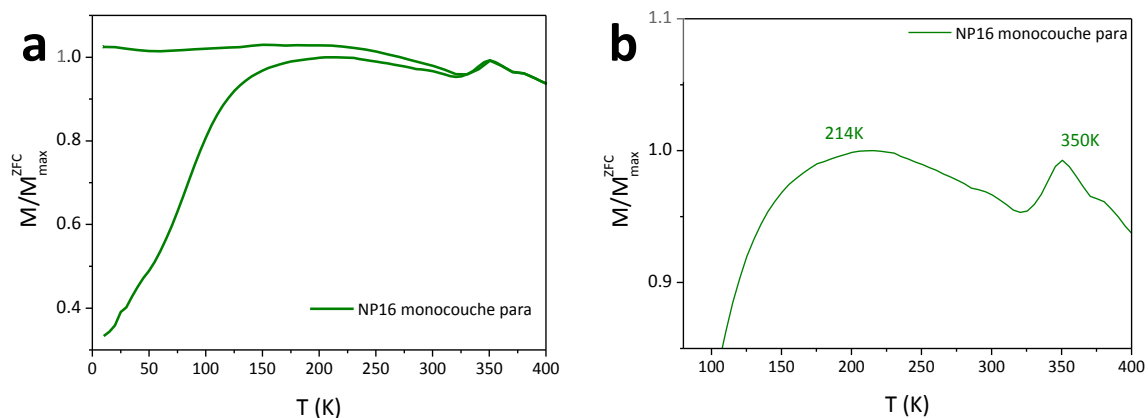


Figure 36 : (a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température pour une monocouche de NPs d'oxyde de fer de 16 nm de diamètre avec le champ magnétique appliqué dans le plan du substrat ; (b) détail de la ZFC autour du maximum de l'aimantation. D'après la thèse de M. Pauly. ⁴⁰

Mathias Pauly a montré pendant sa thèse au laboratoire⁴⁰ que des NPs d'oxyde de fer de 16 nm de diamètre (NP16) assemblées en monocouches par la technique de Langmuir Blodgett présentaient des caractéristiques magnétiques très particulières en fonction de la température. En effet, la ZFC du film de NP16 présente un maximum très large autour de 214 K, et un deuxième pic plus étroit à 350 K, qui est aussi présent dans la FC. De plus, l'aimantation ne diminue que très faiblement en augmentant la température au-dessus de la température du maximum de la courbe ZFC. La courbe FC présente un quasi-plateau sur toute la gamme de température mesurée. Ce comportement pourrait être attribué à l'existence d'un ordre superferromagnétique pour les NPs NP16 lorsqu'elles sont assemblées en monocouche. Le pic à 350 K serait alors la température d'ordre

superferromagnétique, assimilable à une température de Curie en faisant l'analogie avec le ferromagnétisme. Dans le cas où il existe un ordre superferromagnétique, on ne devrait pas observer de température de blocage en dessous de la température de Curie. En effet, les aimantations sont déjà gelées par les interactions dipolaires, et le phénomène de blocage de l'aimantation dû à l'anisotropie des NPs isolées ne peut donc pas être distingué. Malheureusement la caractérisation par MFM n'a pas pu être effectuée sur cet échantillon pour conforter ces observations et prouver de façon non équivoque la présence de superferromagnétisme.

IV.3 Conclusion sur les propriétés magnétiques

Ainsi nous avons décrit le magnétisme d'une particule unique et d'un ensemble de NPs. Nous avons vu que les interactions dipolaires (ID) influent fortement le comportement magnétique collectif des NPs.

Si l'énergie dipolaire E_d est faible en comparaison à l'énergie d'anisotropie effective E_a ($E_d \ll E_a = K_{\text{eff}}V$), les interactions ont peu d'effet sur les propriétés magnétiques des NPs et chaque NP garde son comportement individuel. On parle alors de NPs isolées. Si à l'inverse $E_d \gg E_a$, c'est-à-dire si les interactions sont importantes en comparaison à l'énergie d'anisotropie, les NPs vont acquérir un comportement collectif et des domaines de NPs vont apparaître. C'est le phénomène du superferromagnétisme. Dans le cas intermédiaire, i.e. pour des interactions dipolaires modérées les NPs vont avoir un comportement collectif sans pour autant former des domaines ordonnés.

La force des interactions dipolaires peut être évaluée par la mesure de la température de blocage T_B (température de transition entre l'état monodomaine bloqué et l'état superparamagnétique). En effet la T_B est décalée vers les hautes températures lorsque la force des ID augmente.

La force des ID dépend de l'aimantation des NPs (et donc de leur taille), de la distance interparticule et de la mise en forme des NPs. Les ID sont d'autant plus fortes que la distance interparticule diminue et la mise en forme des NPs sous forme de film induit une anisotropie de forme : les aimantations des NPs sont confinées dans le plan de l'échantillon lorsque les ID sont importantes. Les ID ont donc un effet plus marqué dans un film monocouche que dans un système 3D (comme une poudre).

L'influence des ID sur les cycles d'aimantation n'est pas triviale, en particulier pour le champ coercitif H_C qui dépend des différentes sources d'anisotropie (anisotropie magnétocristalline, anisotropie de surface et anisotropie induite par le couplage dipolaire entre NPs). D'après les études bibliographiques, l'aimantation rémanente M_R/M_S est supérieure dans une monocouche dense que dans la poudre de NPs correspondante. Cet effet est d'autant plus marqué que les NPs sont grandes car les ID sont plus importantes. En revanche, il n'est pas possible de distinguer une tendance claire quant à l'effet de la mise en forme des NPs sur le champ coercitif.

V) Conclusion sur l'état de l'art

Afin de réaliser l'assemblage de NPs sur une surface, les NPs doivent avoir une taille, une morphologie et une composition contrôlées car les propriétés magnétiques en dépendent, ainsi qu'une bonne stabilité en suspension. La méthode de décomposition thermique a été choisie pour cette thèse car elle répond à ces critères.

L'assemblage de NPs magnétiques n'est pas simple car les interactions dipolaires entre NPs peuvent contrôler l'assemblage. C'est pourquoi une méthode permettant de créer un ancrage fort des NPs sur la surface afin d'éviter les interactions non spécifiques contrôlées par les ID constitue un défi.

Parmi toutes les techniques d'assemblage, nous avons choisi le dépôt de NPs sur des substrats fonctionnalisés par des couches auto-assemblées de molécules (SAMs) par création de liaisons covalentes par réaction de chimie click.

Le développement d'une nouvelle méthode d'assemblage de NPs magnétiques devrait permettre de contrôler la dimensionnalité du film et les distances interparticule plus précisément et ainsi apporter de nouvelles informations quant à l'influence de la nanostructure des assemblages de NPs sur les interactions dipolaires et donc les propriétés magnétiques collectives des NPs.

Chapitre II :

Synthèse et fonctionnalisation de NPs et caractérisations structurales et magnétiques

Des NPs d'oxydes de fer de différentes tailles et morphologies ont été synthétisées par décomposition thermique. Cette technique de synthèse conduit à une distribution étroite en taille, un bon contrôle de la morphologie des NPs et une bonne stabilité en suspension. Des NPs sphériques de 11 nm (notées NP11) et 20 nm de diamètre (notées NP20) ainsi que des NPs de morphologie cubique de 16 nm d'arrête (notées NC16) et de morphologie tétrapode de 24 nm d'arrête (notées NT24) ont été synthétisées. Les caractérisations structurales et magnétiques ont été effectuées sur ces quatre types de NPs. Ces NPs seront utilisées comme briques élémentaires de l'assemblage par une approche *bottom-up* et pour l'étude des propriétés magnétiques en fonction de la structure des assemblages.

Les NP11 ont été choisies comme système de référence pour l'assemblage en raison de leur excellente stabilité en suspension - dans des solvants organiques et de la simplicité des modes opératoires de synthèse et de purification. Par ailleurs, les interactions dipolaires entre ces NPs étant faibles, elles participent peu à l'assemblage dans les conditions opératoires utilisées. Les NP11 permettent d'étudier facilement le rôle des interactions chimiques lors de l'étape d'assemblage. Par contre, les NP20 ayant une aimantation plus importante, les interactions dipolaires entre NP20 sont plus fortes, et vont participer à l'étape d'assemblage. D'autre part, des NPs de morphologie cubique ont été synthétisées pour favoriser une meilleure interface entre les NPs et donc un empilement plus compact, ce qui devrait permettre de moduler les propriétés magnétiques collectives des assemblages par rapport aux NPs sphériques. Dans un premier temps nous présenterons les protocoles de synthèse pour les différents types de NPs. Les NPs seront ensuite caractérisées structuralement (microscope électronique à transmission, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge) et magnétiquement.

Dans un second temps la fonctionnalisation des NPs et des substrats pour l'assemblage sera présentée.

I) Synthèse des NPs

I.1 Protocoles de synthèse

Les NPs ont été synthétisées par la méthode de décomposition thermique qui consiste à décomposer un précurseur métallique dans un solvant à très haute température d'ébullition en présence d'un tensioactif. De plus, au cours de la synthèse, les NPs obtenues sont recouvertes d'une couche de ligands (acide oléique) qui leur confère une très bonne stabilité colloïdale en milieu organique qui est un critère déterminant pour contrôler l'assemblage des NPs individuelles sur des surfaces suivant une structure précise.

I.1.1 Synthèse de NPs d'oxyde de fer de 11 nm de diamètre (NP11)

Les NPs sphériques de 11 nm de diamètre (NP11) constituent le système de NPs le plus étudié dans le laboratoire.^{2, 18, 33, 40, 69}

Les NP11 ont été synthétisées en décomposant un précurseur de stéarate de fer (2.2 mmol, 1.382 g), composé d'un ion Fe^{2+} et de deux chaînes de stéarate $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ dans 20 ml d'éther d'octyle

($T_{eb} = 288^\circ\text{C}$) en présence d'acide oléique jouant le rôle de tensioactif (4.4 mmol, 1.4 ml). Le mélange réactionnel placé dans un ballon est chauffé 30 minutes à 110°C sans réfrigérant pour éliminer les résidus éventuels d'eau et s'assurer de la dissolution des réactifs. Un réfrigérant est ensuite placé sur le ballon et le mélange réactionnel est chauffé à 5°C par minute jusqu'à la température d'ébullition du solvant puis maintenu à reflux pendant 2 heures (Figure 37).

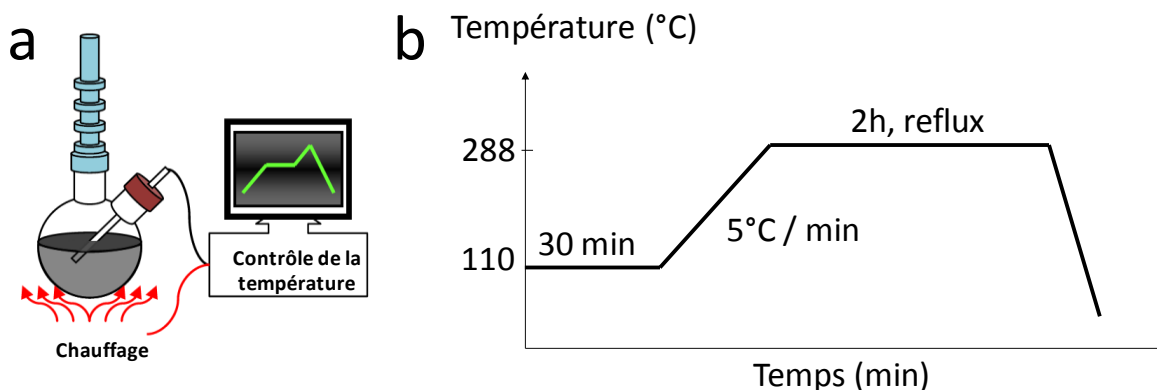


Figure 37 : (a) Représentation schématique du montage de décomposition thermique et (b) profil de température utilisé pour la synthèse de NPs

Le contrôle et le suivi de la température sont assurés par un thermocouple plongé dans la solution et lié à un ordinateur. La formation des NPs d'oxyde de fer est marquée par le virage de la couleur rouge brique de la solution initiale (couleur caractéristique du stéarate de fer) à une couleur noire.

Afin d'éliminer les résidus éventuels de ligand ou de précurseur n'ayant pas réagi, la synthèse de NPs est suivie d'une étape de purification qui est détaillée à la fin de cette partie (I.2).

I.1.2 Synthèse de NPs d'oxyde de fer de 20 nm de diamètre (NP20)

Des NPs sphériques de 20nm de diamètre (NP20) ont également été synthétisées à partir de la synthèse standard des NP11 en modifiant uniquement la nature du solvant qui permet de contrôler l'étape de croissance (chapitre I). La synthèse des NP20 est effectuée dans le docosène qui a une température d'ébullition plus élevée ($T_{eb} = 364^\circ\text{C}$). Le protocole est le même que dans le cas de NP11 mais le docosène étant solide à température ambiante le mélange réactionnel est chauffé pendant au moins 4 heures à 110°C avant le début de la synthèse pour s'assurer d'une bonne homogénéité du mélange réactionnel puis le palier de température est effectué à 364°C qui est la T_{eb} du docosène.

I.1.3 NPs de morphologie cubique de 16 nm d'arrête (NC16)

Des NPs de morphologie cubique ont été synthétisées en utilisant un précurseur d'oléate de fer et en le décomposant en présence d'un mélange d'oléate de sodium et d'acide oléique.^{2,30} Cette synthèse nécessite de synthétiser tout d'abord l'oléate de fer. Le complexe d'oléate de fer $\text{Fe}(\text{oléate})_3$ est préparé en dissolvant 10.8 g (40.0 mmol) de chlorure de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99%, Merck) dans 60 mL d' H_2O (Milli-Q) et 80 mL d'éthanol. Une solution d'oléate de sodium est préparée en dissolvant 36.5 g (120 mmol) d'oléate de sodium dans 140 ml d'hexane. Cette solution est ensuite ajoutée à la solution de chlorure de fer (III). Un mélange biphasique ainsi obtenu est chauffé à reflux pendant 4 heures sous agitation. Deux phases non miscibles sont obtenues : une phase aqueuse contenant l'éthanol,

l'eau et le chlorure de sodium formé par la réaction et une phase organique d'hexane contenant l'oléate de fer. La phase organique est séparée et lavée trois fois avec de l'eau distillée chaude (3x30ml) afin d'éliminer les résidus de sels puis séchée sur MgSO_4 . Après extraction de l'hexane par évaporation rotative, un solide rouge brique très visqueux est obtenu.

Puis les NPs cubiques d'oxyde de fer ont été synthétisées en décomposant 2.08 g (2,3 mmol) d'oléate de fer en présence de 0.2 ml (0,65 mmol) d'acide oléique et 0.71 g (2,3 mmol) d'oléate de sodium dans 15 ml d'octadécène ($T_{\text{eb}} = 318^\circ\text{C}$). Le mélange réactionnel est chauffé une heure à 120°C pour éliminer les résidus éventuels d'eau et s'assurer de la dissolution des réactifs. Un réfrigérant est ensuite placé sur le ballon contenant le mélange réactionnel qui est chauffé à 1°C par minute jusqu'à la température d'ébullition du solvant (318°C) puis maintenu à reflux pendant 1 heure.

I.1.4 NPs cubiques à coins exacerbés (notés tétrapodes NT24)

Le changement de morphologie est contrôlé par la vitesse de montée en température et le temps de réaction.³⁹ Des NPs cubiques à coins exacerbés (notés tétrapodes) ont été synthétisées en augmentant la rampe de température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ dans le protocole de synthèse des NC16 décrite dans le paragraphe précédent.

I.2 Purification des NPs

La purification des NPs constitue une étape critique et déterminante pour la suite de leur utilisation pour l'assemblage sur des surfaces. En effet pour optimiser la fonctionnalisation des NPs par des molécules permettant leur assemblage, il faut éliminer les molécules d'acide oléique non greffées pour favoriser l'étape d'échange de ligands, ainsi que tous les résidus issus de la décomposition et le stéarate de fer n'ayant pas été décomposé. La purification des NPs peut être longue et dans certains cas fastidieuse, en particulier lorsque le solvant est solide à température ambiante, ce qui complique cette étape.

I.2.1 Protocole de purification

La purification est effectuée par centrifugation d'une suspension de NPs dans un mélange de solvants composé d'un solvant ayant une forte affinité pour les NPs (chloroforme ou hexane, $\frac{1}{4}$ du volume) et d'un solvant ayant une faible affinité pour les NPs mais une forte affinité pour les molécules de ligands et de précurseur (éthanol ou acétone, $\frac{3}{4}$ du volume). Ce mélange est centrifugé à 14 000 tours par minutes. Les NPs précipitent sur les parois des tubes de centrifugation tandis que les molécules d'acide oléique et de précurseurs restent solubles dans le surnageant. L'efficacité de la purification est suivie par spectroscopie infrarouge et cette étape est répétée jusqu'à disparition de la signature en spectroscopie infrarouge (Figure 38) de l'acide oléique libre (bande autour de 1700 cm^{-1}) et du stéarate de fer (bande autour de 720 cm^{-1}).

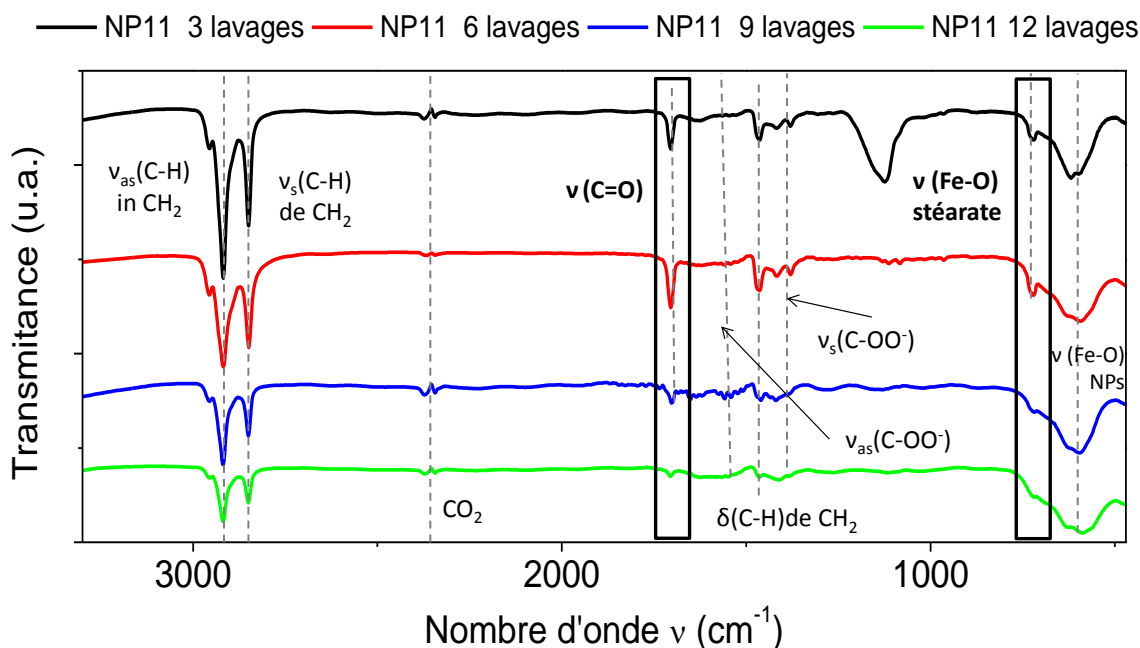


Figure 38 : Spectres infrarouge des NP11@OA après 3 lavages (courbe noire), 6 lavages (courbe rouge), 9 lavages (courbe bleue) et 12 lavages (courbe verte).

Le spectre IR des NPs après 3 lavages est caractéristique de NPs recouvertes d'acide oléique. La large bande localisée entre 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} est caractéristique des liaisons Fe-O de l'oxyde de fer. Les bandes fines et intenses situés à 2920 cm^{-1} et à 2850 cm^{-1} sont typiques de liaisons C-H dans les groupements CH_2 ($\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ à 2920 cm^{-1} et $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ à 2850 cm^{-1}) dues à l'acide oléique, au stéarate non décomposé ou à des traces de solvant. La bande fine située à 720 cm^{-1} est caractéristique des bandes Fe-O du stéarate de fer non décomposé.^{153, 154} Les bandes à 1660 cm^{-1} et 1390 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique des groupements (COO^-) des molécules d'acide oléique greffées sur les NPs tandis que la bande fine à 1710 cm^{-1} est la signature des vibrations des liaisons C=O indiquant que le milieu comporte des molécules d'acide oléique non greffées.

Les spectres IR des NP@OA sont normalisés par rapport à la large bande caractéristique des liaisons Fe-O de l'oxyde de fer et l'efficacité de la purification des NPs par centrifugation est suivie par spectroscopie IR en évaluant les ratios d'intensité des bandes caractéristiques des liaisons C-H ($\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ à 2920 cm^{-1}) et des liaisons Fe-O (600 cm^{-1}), le ratio des liaisons C=O (1710 cm^{-1}) et des liaisons Fe-O (600 cm^{-1}) ainsi que le ratio de la signature des Fe-O due au stéarate de fer par rapport à la bande Fe-O des NPs. Ces ratios sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Rapport d'intensité des bandes de vibration des liaisons C-H (as), C=O et Fe-O du stéarate par rapport à la liaison Fe-O de l'oxyde de fer pour les NP11@OA

| échantillon | Rapport C-H/Fe-O | Rapport C=O (libre)/Fe-O | Rapport Fe-O (stéa)/Fe-O (NPs) |
|-----------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|
| NP11 3 lavages | 2.5 | 0.5 | 0.2 |
| NP11 6 lavages | 1.7 | 0.8 | 0.1 |
| NP11 9 lavages | 1.2 | 0.3 | < 0.1 |
| NP11 12 lavages | 0.8 | 0.1 | < 0.1 |

Le rapport C-H/Fe-O diminue avec le nombre de lavages ce qui indique que le nombre total de molécules organiques (chaînes de stéarate, acide oléique) diminue. De même le pic de la liaison C=O (1710 cm^{-1}) diminue avec le nombre de lavages. La signature du stéarate devient très faible après 9 lavages. La purification est considérée comme suffisante lorsque le ratio C-H/Fe-O est inférieur à 1, que la signature de la double liaison C=O est faible et que la signature du stéarate disparaît. Pour les NP11, la purification est généralement obtenue après 12 lavages par centrifugation. Les NPs obtenues après purification sont notées NP11@AO.

1.2.2 Purification des différents types de NPs

Pour les NP20, le solvant utilisé pour la synthèse étant solide à température ambiante, la purification est plus fastidieuse que pour les NP11. Il est parfois nécessaire de chauffer le mélange à 50°C et de séparer les NPs du filtrat par séparation magnétique avant d'effectuer les lavages par centrifugation. Les NP20 ont été purifiées en 18 lavages par centrifugation. A l'inverse, l'octadécène étant liquide à température ambiante, une bonne purification a été obtenue après 7 lavages pour les NPs cubiques et après 9 lavages pour les tétrapodes.

La Figure 39 présente les spectres IR des NPs obtenues après purification, notées respectivement NP20@OA, NP16@OA et NT24@OA.

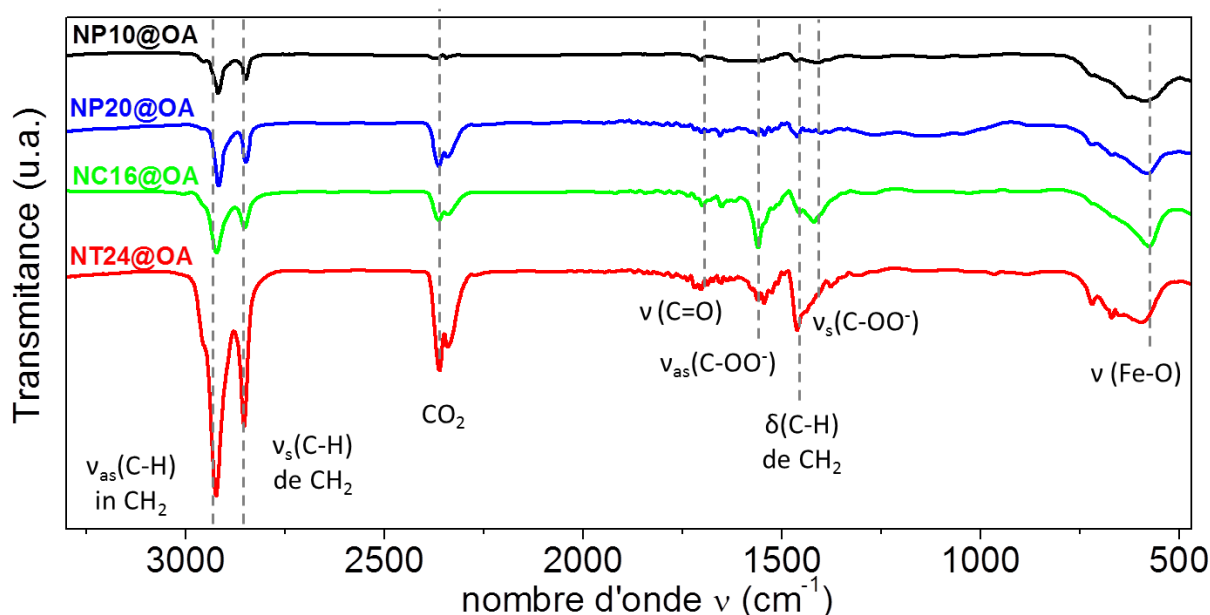


Figure 39 : Spectres infrarouges des NP11@OA, des NP20@OA des NP16@OA et des NT24@OA.

Le Tableau 8 résume les rapports d'intensité des bandes de vibration des liaisons C-H (as) et C=O par rapport à la liaison Fe-O pour les NP11@OA, les NP20@OA, les NC16@OA et les NT24@OA. Les rapports C-H/Fe-O et C=O/Fe-O augmentent avec la taille des NPs.

Tableau 8 : Rapport d'intensité des bandes de vibration des liaisons C-H (as) et C=O par rapport à la liaison Fe-O pour les NP11@OA, les NP20@OA, les NC16@OA et les NT24@OA.

| Echantillon | Rapport C-H/Fe-O | Rapport C=O (libre)/Fe-O |
|-------------|------------------|--------------------------|
| NP11@OA | 0.8 | 0.1 |
| NP20@OA | 1.2 | 0.1 |
| NC16@OA | 1.1 | 0.2 |
| NT24@OA | 4.4 | 0.4 |

La présence d'acide oléique à la surface des NPs leur confère leur stabilité en suspension. Or, plus la taille des NPs augmente, plus les interactions de Van der Waals et magnétiques augmentent ce qui rend plus difficile leur stabilité colloïdale en suspension. C'est pourquoi nous avons pu constater que pour obtenir des suspensions stables de NP20 mais surtout de NT24 une plus grande quantité d'acide oléique était nécessaire pour obtenir des suspensions colloïdales stables dans le temps. Cela suppose donc une quantité plus importante de molécules libres en solution.

I.3 Caractérisations structurales

La taille, la morphologie, la composition et la stabilité en suspension des NPs ont été étudiées.

I.3.1 Taille et morphologie des NPs

La taille et la morphologie des NPs ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET). La Figure 40 présente les images MET des NP11@OA, des NP20@OA, des NC16@OA et des NT24@OA avec en insert la distribution de taille affinée par une fonction de Gauss.

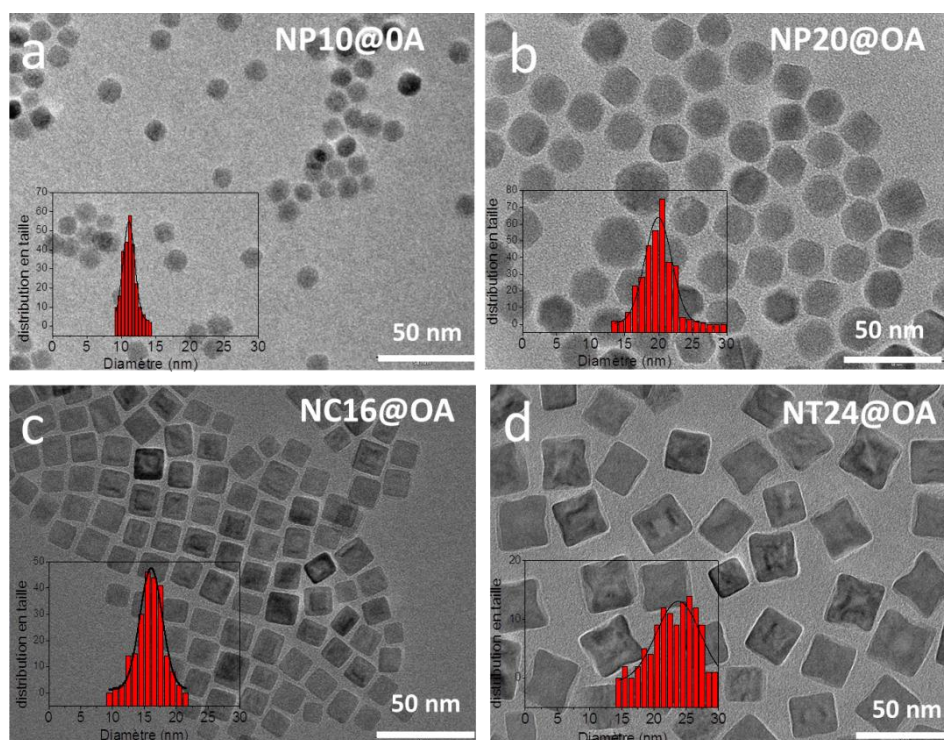


Figure 40 : Clichés de microscopie électronique (a) des NP11@OA, (b) des NP20@OA, (c) des NC16@OA, (d) des NT24@OA avec la distribution de taille ainsi que son fit Gaussien en insert.

Les NP11 et les NP20 présentent une morphologie sphérique avec la présence de facettes dans le cas des 20 nm. L'apparition de facettes pour les NPs obtenues par décomposition thermique est souvent constatée pour des NPs de diamètre supérieur à 15 nm.^{2, 155} La taille des NPs de morphologie tétrapodes est évaluée en assimilant les tétrapodes à des cubes et en mesurant leur arête.

Tableau 9 : Diamètre (ou arête) moyen mesuré par MET selon une statistique réalisée sur au moins 100 NPs, et largeur de la gaussienne W de l'affinement correspondant

| Echantillon | Taille (nm) | largeur de la gaussienne W |
|-------------|-------------|----------------------------|
| NP11 | 11.1 | 1.7 (15 %) |
| NP20 | 19.9 | 3.2 (16 %) |
| NC16 | 16.1 | 3.5 (21 %) |
| NT24 | 23.8 | 6.8 (28 %) |

Comme on peut le constater dans le Tableau 9, les distributions en taille sont assez étroites pour les NPs sphériques et plus larges dans le cas des cubes et des tétrapodes.

Sur les clichés MET, un contraste de phase (c'est-à-dire une zone plus foncée au centre des NPs) est observé pour les NPs cubiques et les tétrapodes mais pas pour les NPs sphériques. (Figure 41).

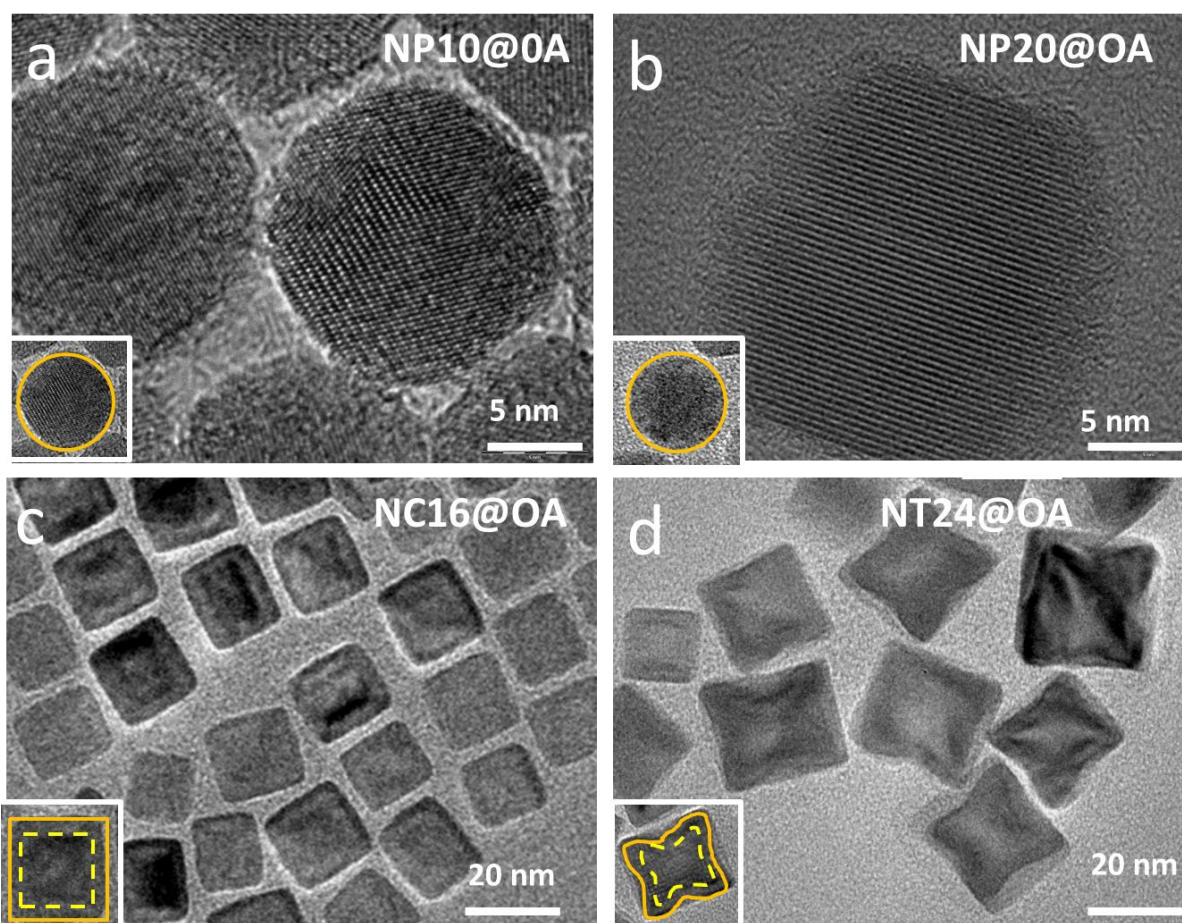


Figure 41 : Clichés de microscopie électronique haute résolution (a) des NP11@OA, (b) des NP20@OA, et images à fort grandissement (c) des NC16@OA, (d) des NT24@OA avec en insert la représentation schématique des phases composant les NPs.

Sur les clichés MET haute résolution, les plans cristallographiques sont continus sur l'ensemble d'une NP, les NPs sphériques NP11 et NP20 sont constituées d'un seul domaine cristallin conformément à ce qui a été obtenu au sein de notre groupe et dans la littérature.^{2, 4, 8, 18, 33, 40, 69, 156}

Pour les NPs cubiques et les tétrapodes un contraste est observé entre le cœur de la NP et la périphérie. Ce contraste est dû à une structure cœur coquille avec un cœur de wüstite au cœur et de spinelle dans la coquille qui induit des contraintes et des défauts entre les deux phases.^{30, 38} Il est difficile de distinguer la wüstite de la phase spinelle en MET HR, les plans cristallographiques de la wüstite étant inclus dans ceux de la phase spinelle, mais cette structure a été mise en évidence par MET à balayage en champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF), qui est sensible au numéro atomique des atomes. Les tétrapodes étant obtenus dans des conditions expérimentales similaires à celles des cubes, il est raisonnable d'attribuer cette même structure aux tétrapodes.

I.3.2 Composition des NPs

I.3.2.1 Diffraction des rayons X

Les NPs ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer plus précisément de quelle phase cristalline les nanoparticules sont constituées. La DRX permet également de déterminer le paramètre de maille de l'oxyde de fer formé, ainsi que la taille moyenne des domaines diffractant.

La Figure 42 présente les diffractogrammes des NPs sphériques NP11 et les NP20.

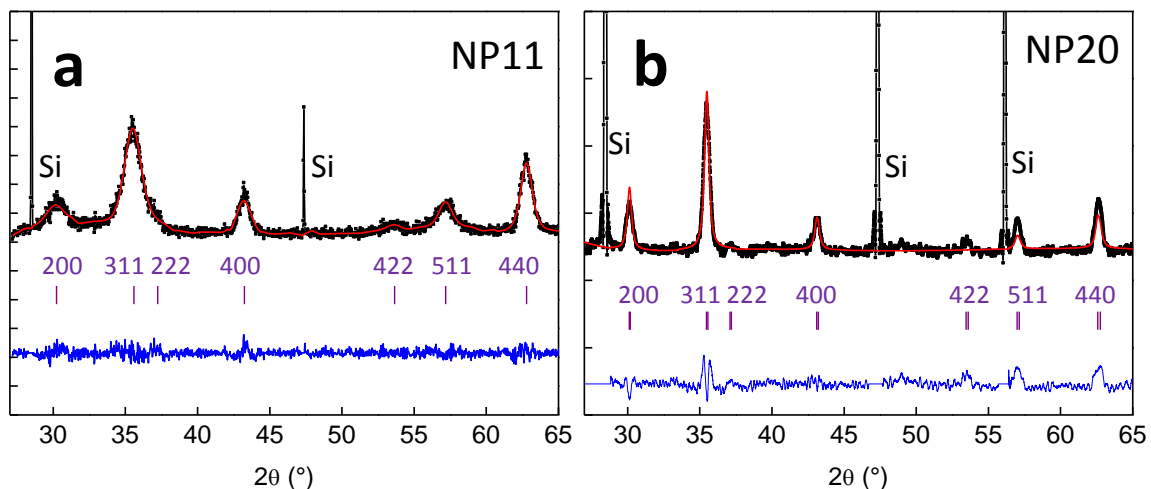


Figure 42 : Diffractogrammes RX (a) des NP11@OA et (b) des NP20@OA. Les points noirs correspondent aux données expérimentales, les lignes rouges à l'affinement obtenu avec le logiciel Fullprof, les lignes bleues représentent la différence entre les données calculées et expérimentales les traits violet représentent les positions des plans de Bragg de la structure spinelle.

Les diffractogrammes des NP11 et NP20 présentent des pics fins dus à la présence de silicium ajouté à la poudre pour calibrer les diffractogrammes. Les données ont été affinées avec le logiciel Fullprof en collaboration avec C. Lefevre (DCMI, IPCMS). Les raies de diffraction observées sur les diffractogrammes des NP11 et NP20 correspondent à la structure spinelle. Les positions des raies de diffraction de la maghémite et de la magnétite étant très proches, il est difficile de les différencier, il est donc nécessaire de calculer les paramètres de maille.

Les paramètres de maille et les tailles des domaines diffractants obtenus par les affinements réalisés avec le logiciel Fullprof sont donnés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Taille des domaines diffractants et paramètre de maille des NP11 et NP20

| Echantillon | Taille MET (nm) | D DRX par Fullprof (nm) | Paramètre de maille (Å) |
|-------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| NP11 | 11.1 ± 1.7 | 10 ± 1 | 8.379 ± 0.001 |
| NP20 | 19.9 ± 3.2 | 19 ± 1 | 8.392 ± 0.001 |

Le paramètre de maille des NP11 et NP20 est intermédiaire entre celui de la maghémite ($a=8.338 \text{ \AA}$) et celui de la magnétique stœchiométrique ($a=8.396 \text{ \AA}$). Cependant, le paramètre des NP20 est plus proche de celui de la magnétite que celui des NP11. Plus la taille des NPs est petite, plus les Fe^{2+} de la magnétite à la surface de la NP sont sensibles à l'oxydation. Le paramètre de maille des NP11 est caractéristique de NPs de magnétite avec une couche oxydée en surface (voir Chapitre I).^{2, 33, 40, 142, 157} Quand la taille des NPs augmente, la contribution de cette couche oxydée par rapport au volume de la NPs diminue et les NP20 sont donc majoritairement constituées de magnétite.

La taille des domaines diffractants mesurée par diffraction des rayons X est en bon accord avec les tailles des NPs mesurées en MET aux incertitudes de mesure près, ce qui confirme que les NPs sphériques sont monocristallines. De plus les raies de diffraction des NP20 sont plus fines que celles des NP11 car les NP20 présentent des domaines diffractants plus grands que ceux des NP11.

Les NPs cubiques NC16 et les tétrapodes NT24 ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

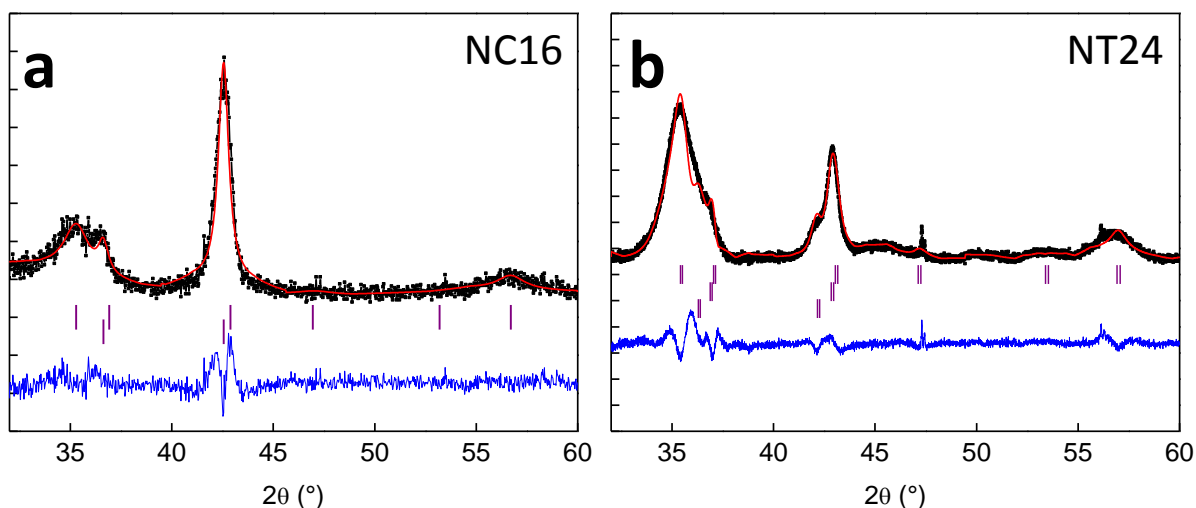


Figure 43 : Diffractogrammes RX (a) des NC16@OA et (b) des NT24@OA. Les points noirs correspondent aux données expérimentales, les lignes rouges à l'affinement obtenu avec le logiciel Fullprof, les lignes bleues représentent la différence entre les données calculées et expérimentales les traits violet représentent les positions des plans de Bragg des différentes contributions considérées pour l'affinement.

Les diffractogrammes des NPs cubiques et des tétrapodes sont plus complexes que ceux des NPs sphériques et mettent en évidence la présence de plusieurs phases. Le diffractogramme des NC16 a été affiné en prenant en compte deux phases : une phase spinelle pouvant correspondre à la

magnétite ou à la maghémite et une phase correspondant à la wüstite. Pour les NT24 le diffractogramme a dû être affiné en prenant en compte trois phases : une phase spinelle et deux phases de wüstite (Tableau 11). Le paramètre de maille de la wüstite Fe_{1-x}O est $a = 4,326 \text{ \AA}$ ($0.8 < x < 1$; fiche JCPDS n°01-89-687).

Tableau 11 : Taille des domaines diffractants et paramètre de maille des NC16 et NT24.

| Echantillon | Taille MET (nm) | D DRX (nm) | Paramètre de maille (Å) | D DRX (nm) | Paramètre de maille (Å) |
|-------------|-------------------|-------------------------------|--|----------------|-------------------------|
| | | phase wüstite | phase wüstite | phase spinelle | phase spinelle |
| NC16 | 16.1 ± 3.5 | 10 ± 1 | 4.246 ± 0.001 | 4 ± 1 | 8.429 ± 0.005 |
| NT24 | 23.8 ± 6.8 | 9 ± 1 10 ± 1 | 4.218 ± 0.003 4.283 ± 0.001 | 7 ± 3 | 8.409 ± 0.002 |

Pour les NC16, le paramètre de maille mesuré est de $a = 4.246 \pm 0.001 \text{ \AA}$ pour la phase de wüstite et $a = 8.429 \pm 0.005 \text{ \AA}$ pour la phase spinelle. Les domaines diffractants calculés sont de $10 \pm 1 \text{ nm}$ pour la wüstite et $4 \pm 1 \text{ nm}$ pour la phase spinelle. La taille des domaines diffractants mesurée par diffraction des rayons X est en bon accord avec les tailles des NPs mesurées en MET aux incertitudes de mesure près. Ces observations sont en accord avec une structure cœur coquille de type $\text{Fe}_{1-x}\text{O}@\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ déjà observé dans la littérature pour des NPs similaires.^{30, 38}

Pour les NT24, deux composantes ont été introduites pour la phase wüstite ce qui aboutit à deux paramètres de maille ($a = 4,218 \pm 0.003 \text{ \AA}$ et $a = 4,283 \pm 0.001 \text{ \AA}$) et une composante pour la phase spinelle ($a = 8.409 \pm 0.002 \text{ \AA}$). La nécessité de prendre en compte deux composantes pour la phase wüstite traduit un gradient de composition au sein de cette phase. Les domaines diffractants calculés de $9\text{-}10 \pm 1 \text{ nm}$ pour la wüstite et $7 \pm 3 \text{ nm}$ pour la phase spinelle sont en bon accord avec les tailles des NPs mesurées en MET aux incertitudes de mesure près. Les tailles de domaines diffractants des différentes phases permettent d'évaluer la fraction volumique de chacune des phases dans les NC16 et dans les NT24 (Tableau 12).

D'autre part, la variation du paramètre de maille de la wüstite par rapport à la composition stœchiométrique indique une oxydation partielle correspondant au caractère métastable de ce composé qui se transforme en spinelle.³⁰ Les paramètres de maille calculés pour la structure spinelle sont également différents de ceux attendus. En effet, ils sont supérieurs à celui de la magnétite. Ceci est expliqué par l'interface avec la wüstite. La wüstite se transformant en spinelle impose un paramètre de maille deux fois supérieur, soit une valeur légèrement plus élevée que celui de la magnétite.

Tableau 12 : Taille des domaines diffractants et paramètre de maille des NC16 et NT24.

| Echantillon | Fraction volumique de la phase wüstite (%) | Fraction volumique de la phase spinelle (%) |
|-------------|--|---|
| NC16 | 17 % | 83 % |
| NT24 | 7 % | 93 % |

La proportion de cette phase de wüstite semble être plus importante dans le cas des NC16 que dans le cas des NT24. Dans le cas des tétrapodes, les sommets des NPs qui sont exacerbés sont composés de spinelle ce qui pourrait expliquer cette différence de proportion entre les deux phases.

I.3.2.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est également un bon moyen pour identifier les phases d'oxydes de fer à partir des bandes Fe-O qui sont différentes suivant la nature des phases de l'oxyde de fer. En effet dans la zone 400-900 cm^{-1} , le spectre IR de la magnétite présente un seul pic dont le minimum est localisé autour de 570-590 cm^{-1} tandis que le spectre de la maghémite présente de nombreux pics entre 590 et 800 cm^{-1} . La bande la plus intense de la maghémite est localisée vers 630-650 cm^{-1} .^{5,13} La Figure 44 présente le détail dans la zone des vibrations des liaisons Fe-O des spectres infrarouges des NP11@OA, des NP20@AO des NC16@OA et des NT24@OA.

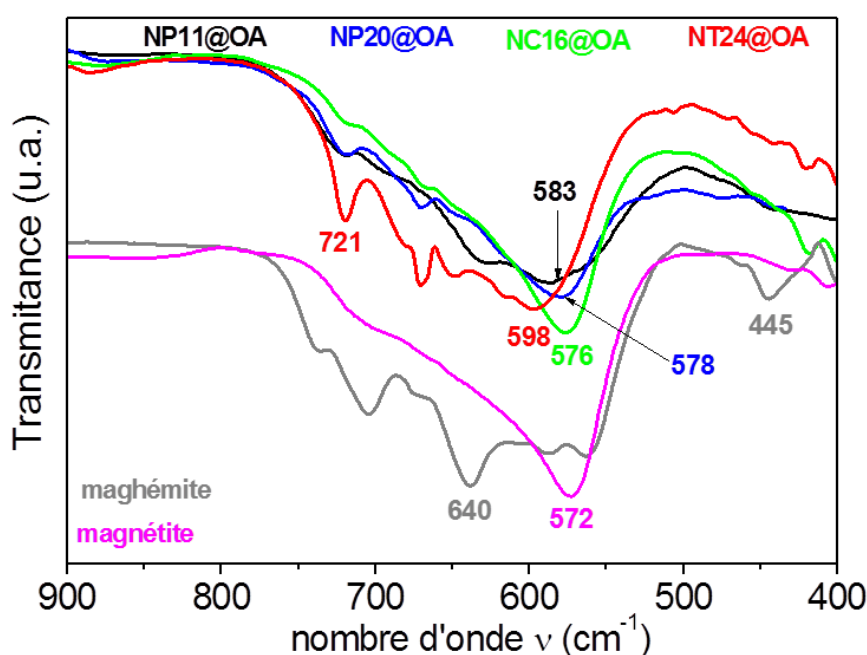


Figure 44 : Détail dans la zone des vibrations des liaisons Fe-O des spectres infrarouges des NP11@OA, des NP20@AO des NC16@OA et des NT24@OA.

Le Tableau 13 résume la position de la bande de vibration Fe-O (minimum du pic) pour les NP11@OA, les NP20@OA, les NC16@OA et les NT24@OA.

Tableau 13 : position de la bande de vibration Fe-O (minimum du pic) pour les NP11@OA, les NP20@OA, les NC16@OA et les NT24@OA.

| échantillon | Position du pic Fe-O (cm^{-1}) |
|-------------|---|
| NP11@OA | 583 |
| NP20@OA | 578 |
| NC16@OA | 576 |
| NT24@OA | 598 |

Pour les quatre lots de NPs la position du pic de Fe-O est intermédiaire entre la position du minimum du pic de la magnétite et de celui de la maghémite. Pour les NP20 le minimum du pic (578 cm^{-1}) est plus proche de celui de la magnétite (572 cm^{-1}) que pour les NP11 (583 cm^{-1}), ce qui est en accord avec une composition plus proche de la magnétite pour les NP20 observée en DRX.

Les NC16@OA présentent un pic dont le minimum (576 cm^{-1}) est proche de celui de la magnétite (572 cm^{-1}) tandis que la signature des liaisons Fe-O dans les NT24@OA a une allure plus proche de celle de la maghémite. La position du minimum du pic des NT24@OA (598 cm^{-1}) est aussi plus proche de la maghémite (640 cm^{-1}).

Ceci indique une composition de la coquille des NPs plus riche en magnétite pour les NC16@OA que pour les NT24@OA. Dans le cas des tétrapodes les sommets des NPs étant exacerbés, la surface est plus importante ce qui pourrait expliquer une plus forte oxydation de la coquille,

1.3.3 Stabilité des NPs en suspension

Pour fonctionnaliser les NPs et les assembler sur une surface, il est nécessaire d'obtenir des NPs monodisperses et très stables en suspension.

Pour évaluer la stabilité en suspension des NPs dans un solvant organique, le diamètre hydrodynamique (NPs et couche de ligands) des NPs dans le tétrahydrofurane (THF), solvant utilisé pour l'étape d'assemblage, a été évalué par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et a été comparé à la taille des NPs déterminée par MET (Figure 45).

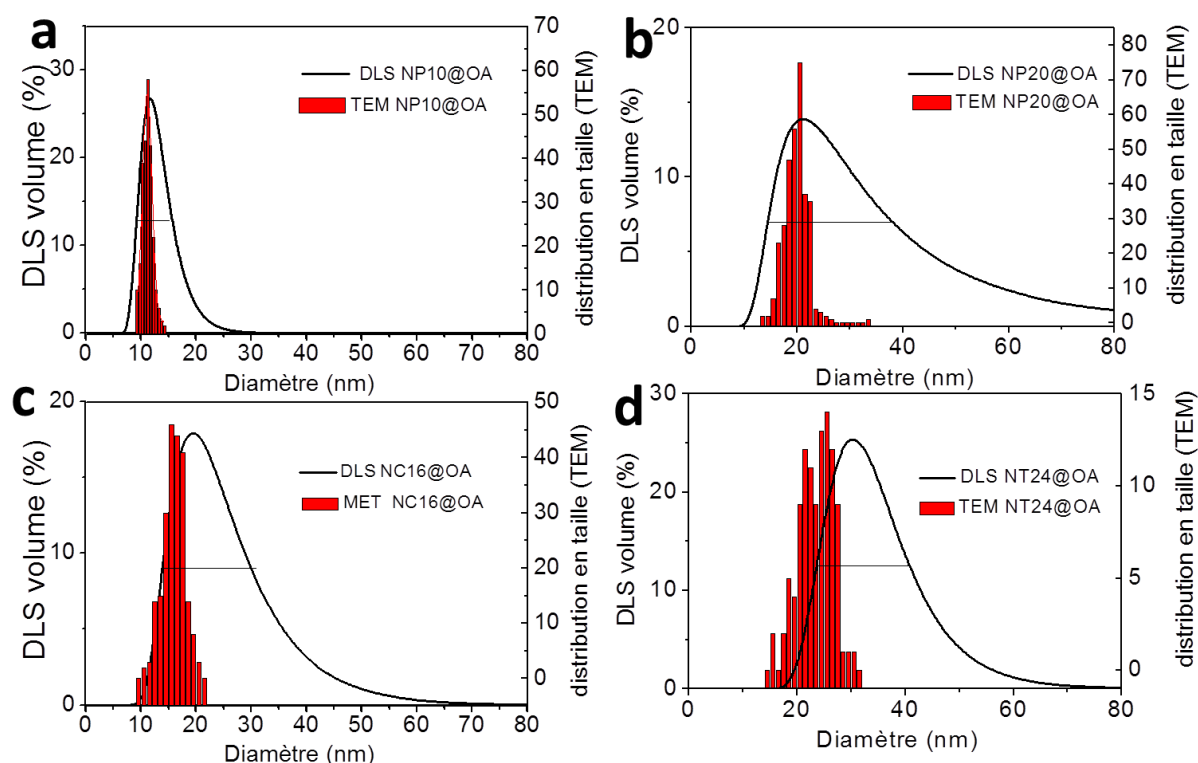


Figure 45 : Distribution en volume du diamètre hydrodynamique des NPs en suspension dans le THF et histogramme de répartition des tailles de NPs déterminé par MET pour (a) des NP11@OA, (b) des NP20@OA, (c) des NC16@OA, (d) des NT24@OA.

Le Tableau 14 résume les diamètres (ou arrêtes) moyens mesurés par TEM, et les diamètres hydrodynamiques des NP@OA correspondantes.

Tableau 14 : Diamètres (ou arrêtes) moyens mesurés par TEM, et diamètres hydrodynamiques des NP@OA correspondantes

| Echantillon | Taille par MET (nm) a | Diamètre de la sphère contenant le cube d'arrête mesurée par MET (nm) $d = a \sqrt{3}$ | Diamètre hydrodynamique (nm) (largeur à mi-hauteur) |
|-------------|--------------------------|---|--|
| NP11@OA | 11.1 ± 1.7 | - | 13.5 (6.5) |
| NP20@OA | 19.9 ± 3.2 | - | 26.2 (23.7) |
| NC16@OA | 16.1 ± 3.5 | 27.8 ± 6.1 | 19.7 (16.1) |
| NT24@OA | 23.8 ± 6.8 | 41.2 ± 11.8 | 30.7 (17.2) |

Pour tous les types de NPs, une distribution monomodale du diamètre hydrodynamique est observée en DLS. Les courbes indiquent un diamètre hydrodynamique moyen de 13.5 nm, 26.2 nm, 19.7 nm et 30.7 nm pour les NP10@OA, NP20@OA, NC16@OA et NT24@OA respectivement.

Pour les NP10@OA, cette taille moyenne est en accord avec la taille déterminée par MET en tenant compte de la couche d'acide oléique à la surface des NPs (2-3 nm).

Pour les NPs cubique, le diamètre mesuré par DLS est celui de la sphère fictive contenant un cube de même arrête que celle mesurée en MET plus la contribution de la couche d'acide oléique. Le diamètre d de cette sphère est donné par $d = a/\sqrt{3}$ (avec a : l'arrête du cube mesurée à partir des images de MET). Ce diamètre fictif calculé est de 27.8 ± 6.1 nm pour les NC16 et de 41.2 ± 11.8 nm pour les NT24.

Pour les NP20@OA, la distribution de la taille est large et le diamètre hydrodynamique moyen est largement supérieur à la taille observée en MET (+ 6-7 nm) ce qui indique un excès d'acide oléique à la surface des NPs. Ceci est en accord avec l'évaluation par spectroscopie IR de la quantité d'acide oléique à la surface des NPs.

Les NC16@OA et les NT24@OA présentent des diamètres hydrodynamiques moyens inférieurs aux diamètres attendus compte tenu de la taille des NPs, cependant les distributions de taille étant larges on ne peut pas déduire précisément la contribution de l'acide oléique dans le cas des NC16 et NT24. En revanche la distribution en diamètre hydrodynamique est monomodale et proche de la taille des NPs ce qui indique que les NPs ne sont pas agrégées.

I.3.4 Conclusion sur les caractérisations structurales

La décomposition thermique a permis de synthétiser des NPs de morphologie et de taille contrôlées. Les NPs sphériques NP11 sont partiellement oxydées en surface. Les NP20 sont majoritairement constituées de magnétite. Des NPs cubiques de 16 nm d'arrête (NC16) ainsi que des cubes dont les coins sont exacerbés (notés tétrapodes) de 24 nm d'arrête (NT24) ont été obtenus. Les caractérisations structurales indiquent que les NC16 et les NT24 sont constituées d'un cœur de wüstite et d'une coquille de spinelle. Cependant, la fraction volumique de la wüstite est plus faible

dans le cas des NT24 que dans le cas des NC16. Enfin, les NPs sont recouvertes d'une couche d'acide oléique qui leur confère une grande stabilité en suspension en milieu organique.

I.4 Caractérisations magnétiques

Les propriétés magnétiques des NPs dépendent fortement de leur taille et de leur composition. Les propriétés magnétiques des quatre types de NPs (NP sphériques NP11 et NP20, NC16 et NT24) ont été étudiées par magnétométrie SQUID.

I.4.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés sous forme de poudre en déposant directement dans la gélule du SQUID quelques millilitres de suspension de NPs très concentrée dans un solvant volatil (THF ou chloroforme) et en évaporant le solvant sous la hotte. La gélule SQUID est ensuite fixée à une paille au moyen d'un fer à souder. La masse d'oxyde de fer présente dans les échantillons est évaluée en dissolvant totalement la gélule du SQUID dans une solution acide et en dosant la quantité de fer par spectrophotométrie d'absorption.

I.4.2 Protocole de mesures

I.4.2.1 Cycles d'aimantation

La mesure de l'aimantation d'un échantillon en fonction du champ magnétique appliqué constitue une caractérisation typique d'un échantillon magnétique. Les cycles d'aimantation sont effectués à différentes températures après avoir refroidi l'échantillon en l'absence de champ magnétique, puis en faisant varier le champ entre +7 T et -7 T, puis entre -7 T et +7 T. Pour chaque échantillon les cycles sont mesurés à 300K et 5K. Les résultats sont corrigés des différentes contributions diamagnétiques (porte échantillon, gélule et substrat) en retranchant à la courbe M(H) la pente de la partie linéaire mesurée à champ fort. Pour les poudres, l'aimantation à saturation (en uem/g) est déterminée d'après la masse d'oxyde de fer déterminée par dosage.

I.4.2.2 Cycles d'aimantation après refroidissement sous champ

L'étude des cycles d'aimantation après refroidissement sous champ permet de caractériser les phénomènes d'interactions d'échange. Or les NC16 et les NT24 étant constituées d'un cœur de wüstite antiferromagnétique (AFM) et d'une coquille de spinelle ferrimagnétique (FIM), des couplages entre ces deux phases sont attendus.

Les mesures de cycles d'aimantation sont effectuées à une température de 5 K et en faisant varier le champ entre +7 T et -7 T, puis entre -7 T et +7 T après avoir refroidi l'échantillon en appliquant un champ magnétique de 2 Teslas. La contribution diamagnétique du support est corrigée comme pour les cycles d'aimantation sans champ appliqué lors du refroidissement.

I.4.2.3 Aimantation en fonction de la température (mesures ZFC/FC)

Une autre caractérisation consiste à enregistrer la variation de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique statique. Dans un premier temps, l'aimantation est

enregistrée entre 5 K et 300 K sous un champ magnétique de 75 Oe après avoir diminué la température de l'ambiante à 5 K sans appliquer de champ magnétique. Cette mesure est appelée ZFC (*Zero Field Cooled*). L'échantillon est ensuite refroidi de 300 K à 5 K en maintenant le champ de 75 Oe, et on enregistre l'aimantation lors du réchauffement de l'échantillon entre 5 K et 300 K, toujours sous un champ magnétique de 75 Oe. Cette mesure est appelée FC (*Field Cooled*).

I.4.3 Cas des NPs sphériques NP11 et NP20

I.4.3.1 Mesures magnétiques en fonction du champ

L'aimantation en fonction du champ appliqué a été étudiée à température ambiante et à basse température (5K).

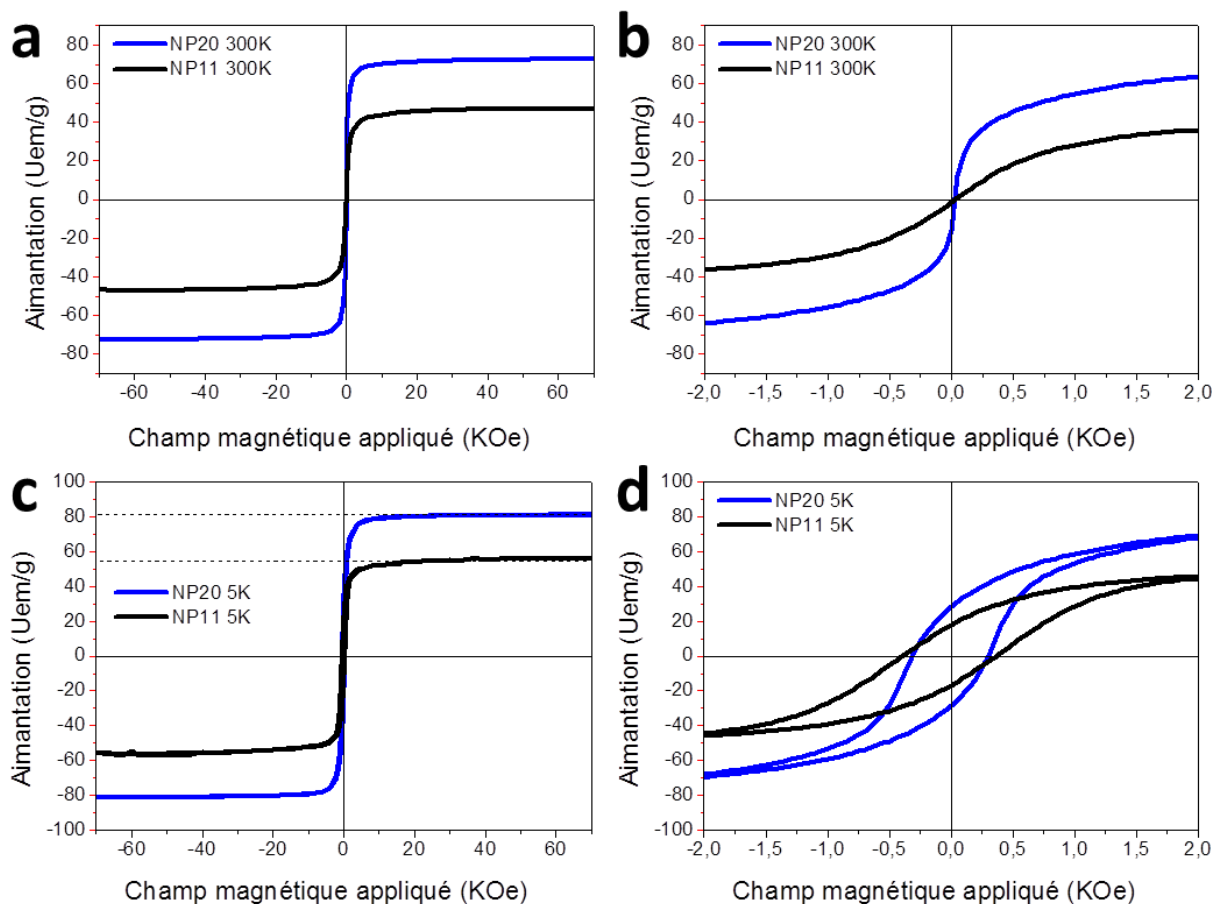


Figure 46 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (a, b) à 300 K (c, d) à 5 K de poudre de NP11 et NP20 (a, c) de -7 T à 7 T et (b, d) zoom sur le comportement à faible champ magnétique de -0.2 T à 0. 2 T.

Les courbes d'aimantation à 300 K qui ne présentent pas d'ouverture de cycle ($H_c = 0$ Oe et $M_R/M_S = 0$) pour les deux tailles étudiées (Figure 46a et b) ce qui est caractéristique d'un comportement superparamagnétique. L'aimantation arrive à saturation pour un champ plus faible lorsque la taille des NPs augmente. A 5 K, les courbes d'aimantation présentent une ouverture de cycle ($H_c \neq 0$ et $M_s \neq 0$) caractéristique d'un comportement ferrimagnétique (Figure 46c et d). Les valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente sont résumées dans le Tableau 15. Le champ coercitif des

NP11 ($H_c = 386$ Oe) est légèrement supérieur à celui des NP20 ($H_c = 309$ Oe) et l'aimantation rémanente des NP11 ($M_R/M_S = 0.31$) est très légèrement inférieure à celle des NP20 ($M_R/M_S = 0.35$). Ces valeurs sont en accord avec ce qui a été observé dans la littérature pour des tailles similaires.^{2, 40}

Tableau 15 : champ coercitif H_c , aimantation rémanente relative M_R/M_S et aimantation à saturation M_S observés à 5 K pour des poudres de NP11 et NP20

| échantillon | H_c (Oe) | M_R/M_S | M_S (Uem/g) |
|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Poudre NP11 | 386 ± 30 | 0.31 ± 0.05 | 57 ± 5 |
| Poudre NP20 | 309 ± 30 | 0.35 ± 0.05 | 82 ± 5 |

L'aimantation à saturation à 5 K des NP20 ($M_S = 81.6$ Uem/g) est supérieure à celle des NP11 ($M_S = 56.6$ Uem/g). Il est rapporté dans la littérature que l'aimantation augmente lorsque la taille des NPs augmente^{2, 33, 40, 55-57} mais cette observation peut aussi être corrélée à la composition des NPs. En effet, l'aimantation à saturation de la magnétite ($M_S = 92$ Uem/g) est supérieure à celle de la maghémite ($M_S = 74$ Uem/g). Nous avons vu que les NP20 étaient moins oxydées que les NP11, leur composition est donc plus proche de celle de la magnétite que celle des NP11. Cependant les valeurs de M_S obtenues pour les NPs sont inférieures à celle de la magnétite stœchiométrique et même plus faible que celle de la maghémite stœchiométrique dans le cas des NP11. Cette différence peut s'expliquer par des effets de surface et plus particulièrement par une couche de désordre de spin à la surface des NPs appelée *couche cantée*. Ce phénomène de canting de spin induit une diminution de l'ordre magnétique et contribue à diminuer l'aimantation à saturation.² Plus les NPs sont petites, plus la contribution de surface est importante et plus le phénomène de canting est présent ce qui explique pourquoi le M_S des NP11 est inférieure à celle de la maghémite. Cependant, la contribution d'un canting de volume et la présence de défauts est également de plus en plus avancé pour expliquer cette diminution.

Ce phénomène peut-être mis en évidence en comparant les cycles d'aimantation mesurés à basse température après avoir refroidi en l'absence et en présence d'un champ magnétique. L'observation d'un décalage horizontal du cycle d'hystérèse peut résulter d'un champ d'échange H_E associé à une interface impliquant le couplage entre les spins de surface et les spins de volume. H_E est défini comme :

$$H_E = \frac{H_C^+ + H_C^-}{2} \text{ et } H_C = \frac{H_C^+ - H_C^-}{2} \quad \text{Équation 15}$$

Walid Baaziz a réalisé pendant sa thèse² une étude poussée sur les propriétés structurales et magnétiques sur des NP11 similaires aux NP11 étudiées dans ce chapitre. Un champ d'échange de 82 Oe associé à une couche de surface cantée a été mis en évidence après avoir enregistré des cycles d'aimantation à 5K après refroidissement sous champ (5T) Par ailleurs une étude par spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique a permis d'évaluer l'épaisseur de la couche cantée de spin en fonction de la taille des NPs (de 5 nm à 20 nm de diamètre). Cette étude a mis en évidence que pour les petites tailles ($d < 8$ nm) les NPs qui sont totalement oxydées présentent un canting de spin de surface. Pour les NPs de plus grande taille ($d > 12$ nm) les NPs sont constituées d'un cœur de magnétite et d'une coquille oxydée, et présentent aussi un canting de spin de surface dont la

contribution diminue quand la taille augmente. Pour les NPs de taille intermédiaire (8-11 nm), la composition est plus complexe et les NPs comportent un gradient de composition plus important et présentent donc un canting de spin de surface et de volume. Comme représenté sur la Figure 47.

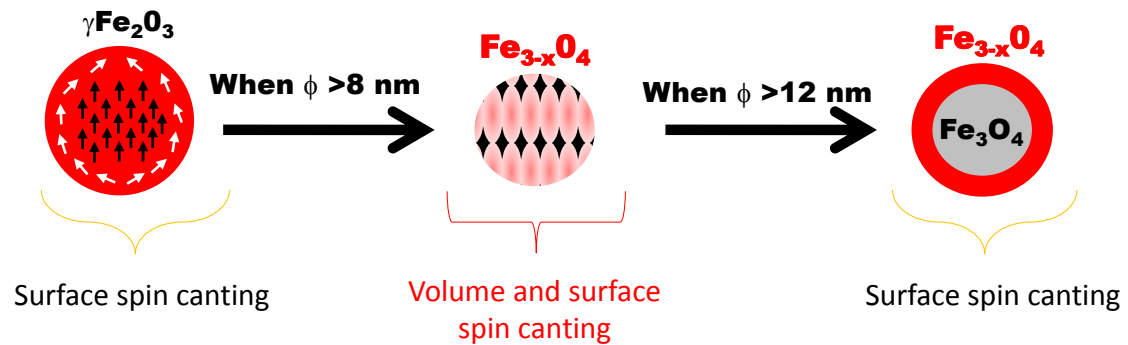


Figure 47 : Représentation schématique de la composition et de l'état de canting de spin des NPs en fonction de leur diamètre.

L'aimantation en fonction du champ des NP20 a été mesurée après avoir refroidi l'échantillon jusqu'à 5 K en appliquant un champ de 2 Tesla. Ces mesures ont été comparées avec les cycles d'aimantation à 5 K après refroidissement sans champ magnétique appliqué et sont présentées sur la Figure 48.

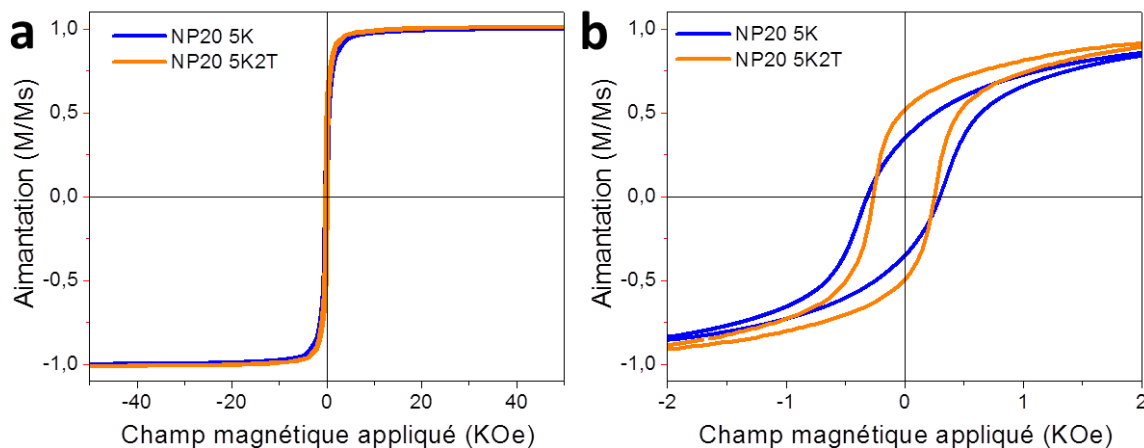


Figure 48 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K après refroidissement sous champ (2T) et sans champ de poudre de NP20 (a) de -5 T à 5 T (b) zoom sur le comportement à faible champ magnétique de -0.2 T à 0. 2 T.

Pour les NPs sphériques NP20 les cycles d'hystérèse après refroidissement sous champ et sans champ sont similaires et sont centrés autour de $H=0$ Oe. Le champ d'échange est donc nul ce qui indique l'absence de canting de spin. Ce résultat est en accord avec les observations réalisées par W. Baaziz sur des NPs de tailles similaires.

I.4.3.2 Aimantation en fonction de la température

L'aimantation en fonction de la température des NPs sphériques a été étudiée.

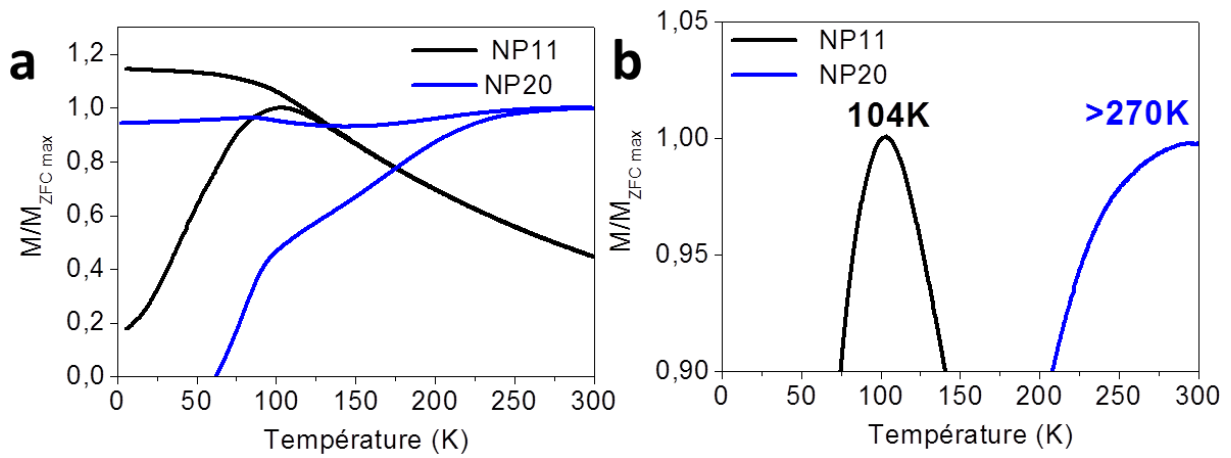


Figure 49 : (a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température de poudres de NPs sphériques NP11 et NP20 et (b) détail des courbes ZFC au maximum de l'aimantation.

La température de blocage (T_B) est assimilée au maximum de la courbe de refroidissement sans champ magnétique (ZFC).

Le Tableau 16 présente la température de blocage T_B des NPs sphériques NP11 et NP20 à l'état de poudre.

Tableau 16 : Température de blocage T_B pour les NPs sphériques NP11 et NP20.

| échantillon | T_B |
|-------------|-------------------|
| NP11 | 104 K |
| NP20 | > 270 K |

La température des NP11 ($T_B = 104$ K) est inférieure à celle des NP20 ($T_B > 270$ K), la température de blocage est donc décalée vers les hautes températures lorsque la taille des NPs augmente. En effet l'anisotropie magnétocristalline augmente quand la taille des NPs augmente. Il faut donc une énergie thermique plus importante pour passer la barrière d'énergie KV et débloquer le moment des NPs. La T_B élevée des NP20 peut également s'expliquer par des interactions dipolaires plus fortes entre ces NPs. De plus, la ZFC des NP20 présente un épaulement autour de 90 K qui pourrait être dû à la transition de Verwey caractéristique de la magnétite.^{13, 19, 157} L'absence d'observation de cet épaulement pour les NP11 est en accord avec la plus faible contribution de la magnétite.

D'autre part, la FC des NP20 a une allure de quasi plateau sur toute la gamme de température étudiée tandis que la FC des NP11 augmente légèrement quand T diminue à basse température ce qui confirme que les interactions dipolaires entre NP20 sont bien supérieures à celles entre les NP11.

I.4.4 Cas des NPs cubiques NC16 et des tétrapodes NT24

Les NPs cubiques NC16 et les tétrapodes NT24 étant constituées d'un cœur de wüstite antiferromagnétique et d'une coquille de spinelle ferrimagnétique, nous nous attendons à observer des interactions d'échange de type *exchange bias* lors des mesures magnétiques.^{38, 41, 158-161}

I.4.4.1 Mesures magnétiques en fonction du champ

L'aimantation en fonction du champ appliqué a été étudiée pour les NC16 et les NT24 à 300 K et à 5 K.

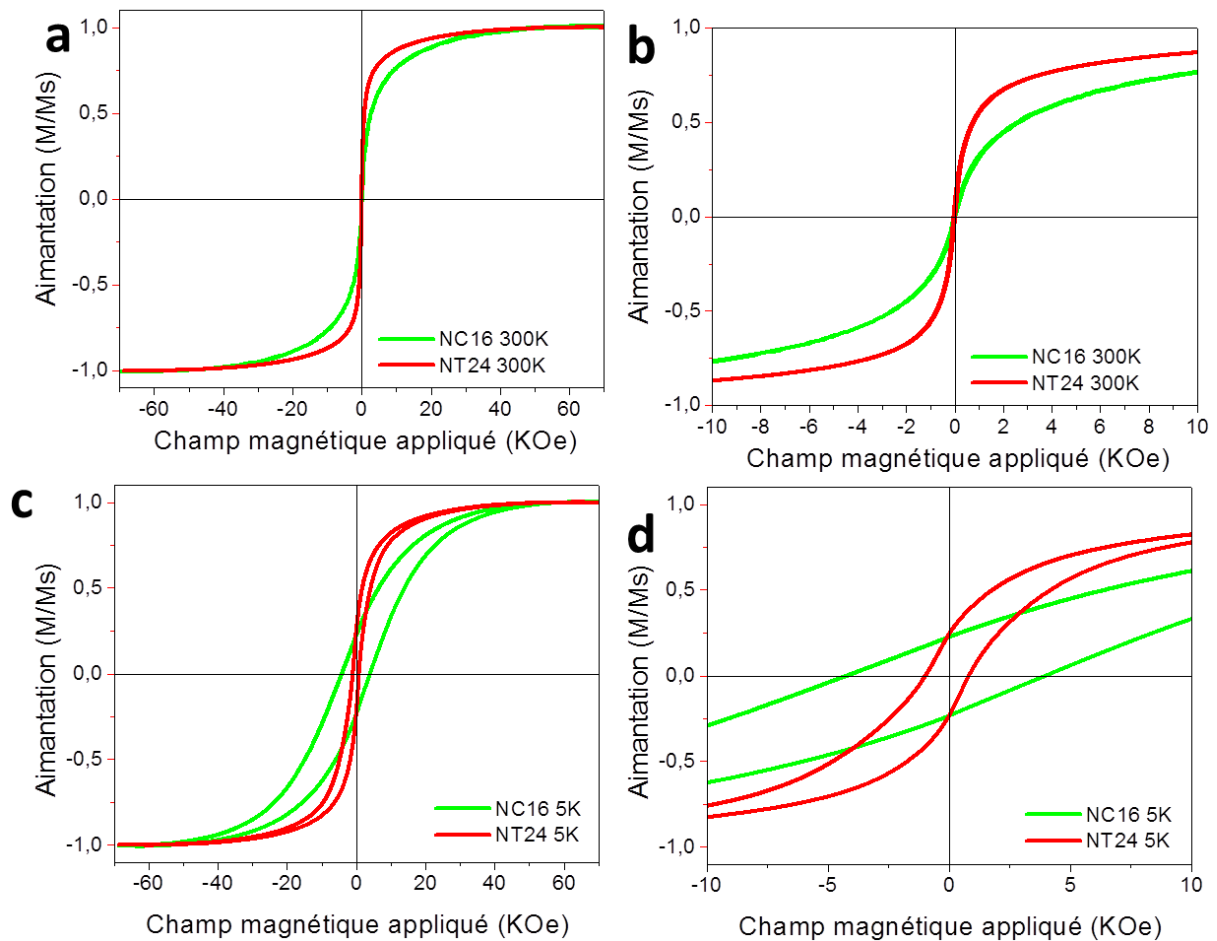


Figure 50 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (a, b) à 300 K (c, d) à 5 K de poudre de NC16 et de NT24 (a, c) de -7 T à 7 T et (b, d) zoom sur le comportement à faible champ magnétique de -1 T à 1 T.

A 300 K, les NPs cubiques et les tétrapodes ne présentent pas d'ouverture de cycle ce qui indique que les NPs sont superparamagnétiques à 300K. L'aimantation atteint la saturation plus rapidement pour les NT24 que pour les NC16, ce qui peut être expliqué par la taille plus grande des NT24 (24 nm d'arrête et 16 nm pour les NC16) et par la plus grande proportion de phase spinelle dans le cas des tétrapodes que dans le cas des cubes. A 5 K, les courbes d'aimantation présentent une ouverture de cycle pour les NC16 et les NT24 avec l'observation d'un resserrement du cycle d'aimantation des NT24 au voisinage de $H=0$. Ce phénomène est parfois attribué à la structure cœur coquille.²

Cependant le cycle d'aimantation des NC16 ne présente pas de resserrement autour de $H=0$ ce qui laisse à penser que ce phénomène est dû à une différence de morphologie entraînant des effets de surfaces plus important dans le cas des tétrapodes NT24.

Tableau 17 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s observés à 5 K pour des poudres de NC16 et des NT24

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|-------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| NC16 | 4015 ± 30 | 0.24 ± 0.05 |
| NT24 | 870 ± 30 | 0.24 ± 0.05 |

Les valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente sont résumées dans le Tableau 17. Le champ coercitif des NC16 ($H_c = 4015$ Oe) est plus de dix fois supérieur à celui observé pour les NP sphériques ($H_c \approx 300$ Oe). Ce phénomène peut s'expliquer par l'interaction d'échange entre la phase de wüstite qui est antiferromagnétique (AFM) et la phase de spinelle ferrimagnétique (FiM). Les interactions d'échange seraient plus fortes dans le cas des NC16 que dans le cas des NT24 à cause de la plus faible quantité de wüstite dans les NT24 impliquant des interactions d'échange moins importantes à l'interface AFM/FiM.

Afin de mettre en évidence le couplage d'échange entre les deux phases AFM/FiM des mesures d'aimantation après refroidissement sous champ ont été effectuées. L'aimantation en fonction du champ des NC16 et des NT24 a été mesurée après avoir refroidi l'échantillon jusqu'à 5 K en appliquant un champ de 2 T. Ces mesures ont été comparées avec les cycles d'aimantation à 5 K après refroidissement sans champ magnétique appliqué (Figure 51).

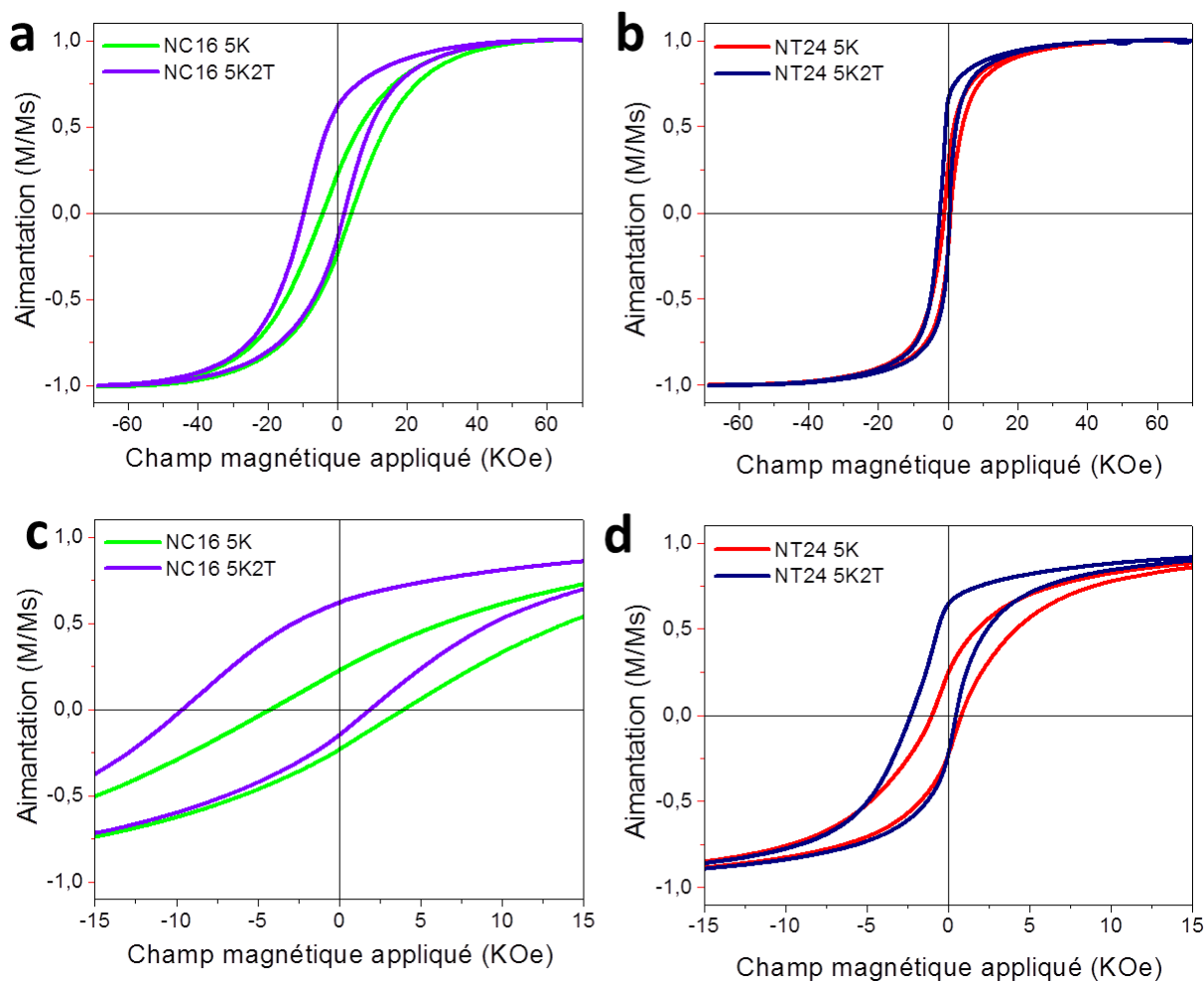


Figure 51 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K après refroidissement sous champ et sans champ de poudre (a, c) de NC16 et (b, d) de NT24. (a, b) Courbe entière de -7 T à 7 T et (c, d) zoom sur le comportement à faible champ magnétique de -1.5 T à 1.5 T.

Pour les deux types de NPs, un décalage des cycles est observé après refroidissement sous champ, ce qui confirme la présence d'interactions d'échange dans ces échantillons. Pour les NC16 et les NT24, le cycle est beaucoup plus ouvert lorsque le refroidissement a été effectué sous champ. Le champ coercitif augmente de 41 % entre le cycle d'aimantation ($H_c = 4110$ Oe) et le cycle d'aimantation après refroidissement sous champ ($H_c = 5815$ Oe). De plus, un fort champ d'échange est observé en raison d'un couplage d'échange à l'interface AFM/FIM. Il résulte de l'alignement des spins de la phase AFM parallèlement aux spins de la face FIM lors du refroidissement sous champ, ce qui rend plus difficile le retournement des spins.²

Pour les NC16 et les NT24 les champs coercitifs et d'échange sont résumés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : champ coercitif H_c après refroidissement sans champ H_c (5K), H_c après refroidissement sous champ H_c (5K2T) et champ d'échange H_E des NC16 et NT24

| échantillon | H_c (Oe) (5K) | H_c (Oe) (5K2T) | H_E (Oe) (5K2T) |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| NC16 | 4110 ± 30 | 5815 ± 30 | -3845 |
| NT24 | 897 ± 30 | 1384 ± 30 | -877 |

Les valeurs de champ d'échange et de champ coercitif après refroidissement sous champ sont plus élevées dans le cas des NC16 que dans le cas des NT24 à cause de la plus grande proportion de phase AFM (wüstite) dans les NC16 que dans les NT24.

I.4.4.2 Aimantation en fonction de la température

L'aimantation en fonction de la température des NC16 et des NT24 a été étudiée.

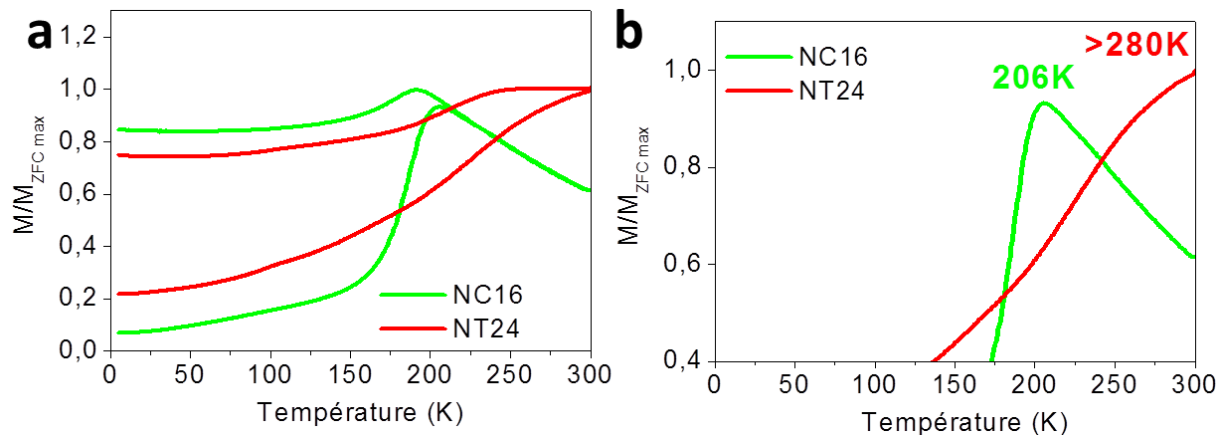


Figure 52 : (a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température de poudres de NPs NC16 et NT24 et (b) Détail des courbes ZFC au maximum de l'aimantation.

L'allure générale des courbes ZFC/ FC est similaire entre les deux échantillons. En effet, la FC des NC16 et des NT24 a une aimantation relative (M/M_{ZFCmax}) inférieure à 1 à basse température ce qui est caractéristique de NPs cœur coquille.^{2, 30, 38, 158, 159} L'allure de la FC dépend de l'épaisseur de la coquille de spinelle. En effet, des études complémentaires réalisées au laboratoire ont montré que en oxydant des NPs cubiques composées d'un cœur de wüstite et d'une coquille de spinelle, l'épaisseur de la coquille de spinelle augmente et l'aimantation de la FC (M/M_{ZFCmax}) se rapproche de 1 à basse température.

Pour les NC16, la courbe ZFC augmente avec la température, et un maximum est atteint pour une température de 206 K tandis que l'aimantation de la courbe ZFC augmente continuellement jusqu'à 300 K pour les NT24.

De plus, dans le cas des NC16, la courbe ZFC augmente fortement à une température proche de la température de Néel de la phase wüstite ($T_N=198$ K) et la température de blocage ($T_B= 206$ K) est légèrement supérieure à cette valeur. Les NC16 sont composées de 17 % de wüstite (en volume), ce qui explique la forte contribution de cette phase sur les propriétés magnétiques. Le faible décalage de la T_B par rapport à la T_N est dû à la contribution de la coquille ferrimagnétique.

En revanche, les NT24 comportent une proportion plus importante de spinelle (93 % en volume) que les NC16, l'allure de la ZFC des NT24 est donc plus proche de celle des NPs de composition spinelle. De plus, les NT24 sont de plus grande taille que les NC16. La T_B des NT24 ($T_B > 280$ K) est supérieure à celle des NC16 ($T_B= 206$ K) ce qui est en accord avec l'augmentation de la T_B en fonction de la taille et de la proportion de spinelle.

I.4.5 Conclusion sur les propriétés magnétiques des NPs à l'état de poudre

Les propriétés magnétiques de NPs d'oxydes de fer de différentes tailles et morphologies ont été étudiées. Les cycles d'aimantation ont mis en évidence un comportement superparamagnétique à 300 K et ferrimagnétique à 5 K. L'aimantation à saturation et la température de blocage augmentent avec la taille des NPs car elles sont corrélées à l'énergie magnétocristalline.

Les NP11 présentent une aimantation à saturation inférieure à celle de la magnétite et de la maghémite qui est attribuée à une oxydation de surface de la magnétite en maghémite et au phénomène de canting observé. L'existence éventuelle de défauts et d'un canting de volume pourrait contribuer à cette valeur de M_s .

Dans le cas des NP20, la composition des NPs est plus proche de celle de la magnétite car l'oxydation de surface est limitée. L'aimantation à saturation des NP20 (82 uem/g) est donc supérieure à celle des NP11 et intermédiaire entre celle de la maghémite (74 uem/g) et celle de la magnétite (92 uem/g).

Les NPs cubiques NC16 et les tétrapodes NT24 ont une structure cœur-coquille avec un cœur de wüstite antiferromagnétique et une coquille de spinelle ferrimagnétique. Les NC16 présentent une proportion de wüstite plus importante que les NT24. Cette microstructure induit un couplage d'échange à l'interface des phases AFM/FiM qui a pu être mis en évidence en effectuant des mesures de cycles d'aimantation après refroidissement sous champ. L'interaction d'échange dépend de la taille du cœur de wüstite et donc de l'interface AFM/FiM.

II) Fonctionnalisation des NPs

L'assemblage de NPs par chimie click nécessite la présence de fonction alcyne ($C\equiv C$) ou azoture N_3 sur les NPs. L'acide oléique adsorbé à la surface des NPs est substitué par une molécule comportant une de ces fonctions ($C\equiv C$ ou N_3) par un procédé d'échange de ligands. Dans cette partie, le principe de la fonctionnalisation des NPs par échange de ligands sera présenté puis la fonctionnalisation des différents types de NPs sera décrite. Enfin, les NPs obtenues seront caractérisées par la spectroscopie infrarouge et par des mesures granulométriques.

II.1 Molécules utilisées

Les différentes molécules ayant été greffées sur les NPs sont résumées dans le tableau ci-dessous. Ces molécules ont été synthétisées par Xavier Cattoën à l'institut Charles Gerhardt de Montpellier.

Tableau 19 : Récapitulatif des molécules utilisées pour la fonctionnalisation des NPs.

| Nom abrégé de la molécule | Nom de la molécule | Formule développée | Masse molaire | NPs fonctionnalisés |
|---------------------------|-------------------------------------|--|---------------|------------------------|
| AP12N ₃ | Acide-12-azido-dodecyl-phosphonique | H ₂ PO ₃ (CH ₂) ₁₂ N ₃ | 291 g/mol | NP11, NP20, NC16, NT24 |
| AP2N ₃ | 2-azido-éthyl-acide phosphonique | H ₂ PO ₃ (CH ₂) ₂ N ₃ | 151 g/mol | NP11 |
| AP9CC | acide 9-alcyl-nonyl-phosphonique | H ₂ PO ₃ (CH ₂) ₉ CCH | 274 g/mol | NP11, NP20 |

Afin d'étudier l'effet de la longueur de chaînes du ligand sur la stabilité des NPs fonctionnalisées, deux molécules comportant le groupe azoture ont été utilisées. En outre pour étudier la versatilité de notre méthode d'assemblage des ligands comportant des fonctions alcynes ou azoture ont été étudiés. Les molécules utilisées comme ligands comportent des fonctions acides phosphoniques comme groupements d'accroche car il a été démontré que cette fonction permet un ancrage fort (plus fort que les fonctions acide carboxylique) sur les NPs d'oxyde de fer.^{13, 18, 162}

II.2 Echange de ligands

La fonctionnalisation des NPs est effectuée par échange direct de ligands en solution (Figure 53, étape 1).

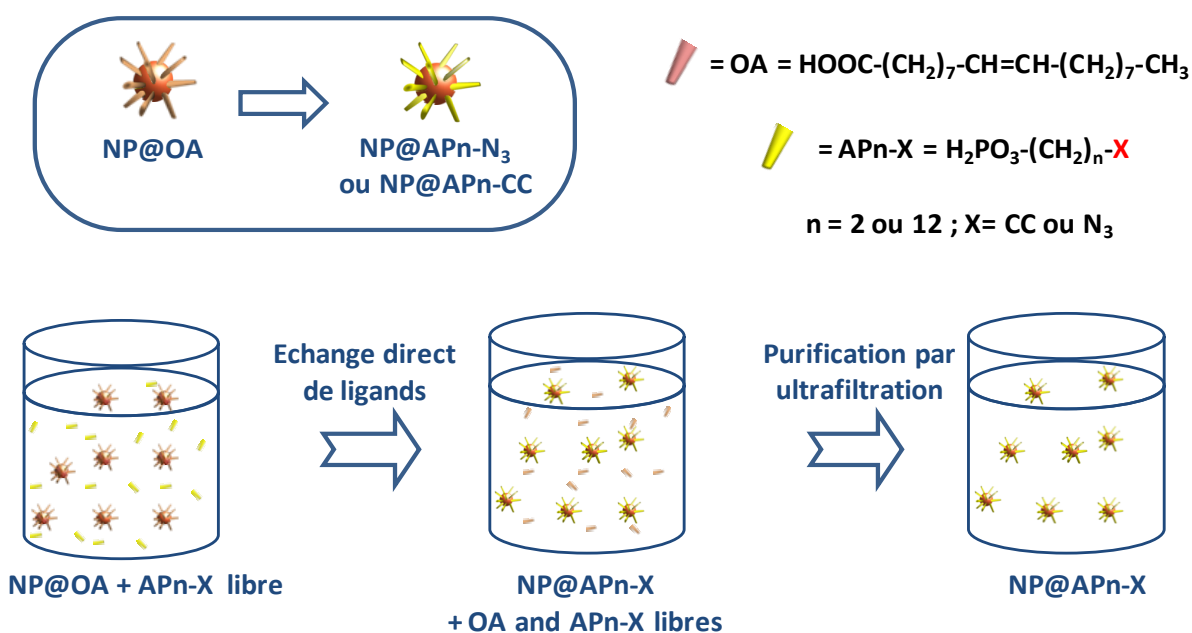


Figure 53 : Représentation schématique du procédé de fonctionnalisation des NPs par échange direct de ligands.

Selon le volume désiré de suspension de NPs fonctionnalisées, l'échange de ligand est effectué sur des volumes compris entre 10 et 50 ml. Le ligand dérivé de l'acide phosphonique (PO₃H₂) est dissous dans 5 ml de THF est ajoutée à une suspension dans le THF de NP@OA en ajustant le volume de THF

de telle sorte que la concentration finale en NPs soit égale à 5 mg/ml. La solution est maintenue au moins 24 h sous agitation.

L'acide oléique fonctionnalisant les NPs comporte une fonction acide carboxylique comme groupement d'ancrage, qui induit une interaction réversible et moins forte que la fonction acide phosphonique,^{5, 19, 157} le ligand comportant un groupement acide phosphonique va donc remplacer spontanément l'acide oléique. Après l'étape d'échange de ligands, les molécules non greffées (l'acide oléique désorbé de la surface des NPs et l'excès éventuel de ligand dérivé de l'acide phosphonique) sont éliminées par ultrafiltration. Cette étape de purification consiste à filtrer la suspension de NPs sur une membrane de cellulose régénérée (30 kDa) en appliquant une pression au moyen d'un flux d'azote. Les pores de la membrane sont suffisamment grands pour laisser passer les molécules libres mais suffisamment petits pour maintenir les NPs dans la cellule. Ainsi les NPs greffées sont séparées du filtrat contenant les molécules libres (Figure 53, étape 2).

Le tableau ci-dessous résume les conditions expérimentales utilisées pour la fonctionnalisation des différentes NPs par échange de ligands.

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des conditions utilisées pour la fonctionnalisation des NPs pour 10 mL de suspension de NPs fonctionnalisées.

| NPs fonctionnalisées | Masse de NPs | Solvant | Quantité de ligands | Temps de réaction |
|-------------------------|--------------|---------------|---------------------|-------------------|
| NP11@AP12N ₃ | 50 mg | THF | 20 mg | 24 h |
| NP20@AP12N ₃ | 50 mg | THF | 10 mg | 48 h |
| NC16@AP12N ₃ | 50 mg | THF | 10 mg | 48 h-72 h |
| NT24@AP12N ₃ | 50 mg | THF | 10 mg | 48 h |
| NP11@AP2N ₃ | 50 mg | THF/DMF (9/1) | 10 mg | 12 h |
| NP11@AP9CC | 50 mg | THF | 20 mg | 24 h |
| NP20@AP9CC | 50 mg | THF | 10 mg | 48 h |

Pour les NP11, l'échange de ligands est effectué en 24h. Pour les NP20, les NC16 et les NT24, l'échange de ligand est plus lent et la fonctionnalisation nécessite 48h. La morphologie des NPs étant différente entre les sphères, les cubes et les tétrapodes, les interactions entre molécules de ligands peuvent être différentes. En effet pour les NPs cubiques NC16, les faces des NPs étant planes l'empilement des molécules peut être plus compact ce qui implique des interactions inter-chaînes plus importantes ce qui peut ralentir le processus d'échange de ligands. Par ailleurs plus les NPs sont grandes et plus les interactions dipolaires sont importantes, plus la probabilité d'agglomération des NPs est grande. En outre plus la quantité d'acide oléique dans la suspension de NPs est grande (ce qui est le cas pour les grandes NPs) plus l'échange de ligand est défavorisé. Un temps plus long est nécessaire pour fonctionnaliser et stabiliser les NPs de plus grande taille (NP20 et NT24).

Le ligand AP2N₃ est peu soluble dans le tétrahydrofurane (THF) mais est soluble dans le diméthylformamide (DMF), nous avons travaillé dans un mélange de ces deux solvants (THF/DMF). Le DMF pur ne permettant pas de stabiliser les NPs nous avons ajusté le ratio THF/DMF à un ratio volumique de 9/1.

Les NPs obtenues après fonctionnalisation sont nommées en fonction du type de NPs et du type de molécules. NP10@AP12N₃ désigne par exemple les NPs de 10 nm de diamètres fonctionnalisées par la molécule AP12N₃ (Tableau 20).

II.3 Caractérisation des NPs fonctionnalisées

II.3.1 Spectroscopie Infrarouge

II.3.1.1 Fonctionnalisation par les ligands AP12N₃ et AP9CC

L'échange de ligands à la surface des NPs a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. La Figure 54 représente l'exemple des NP11@AP12N₃.

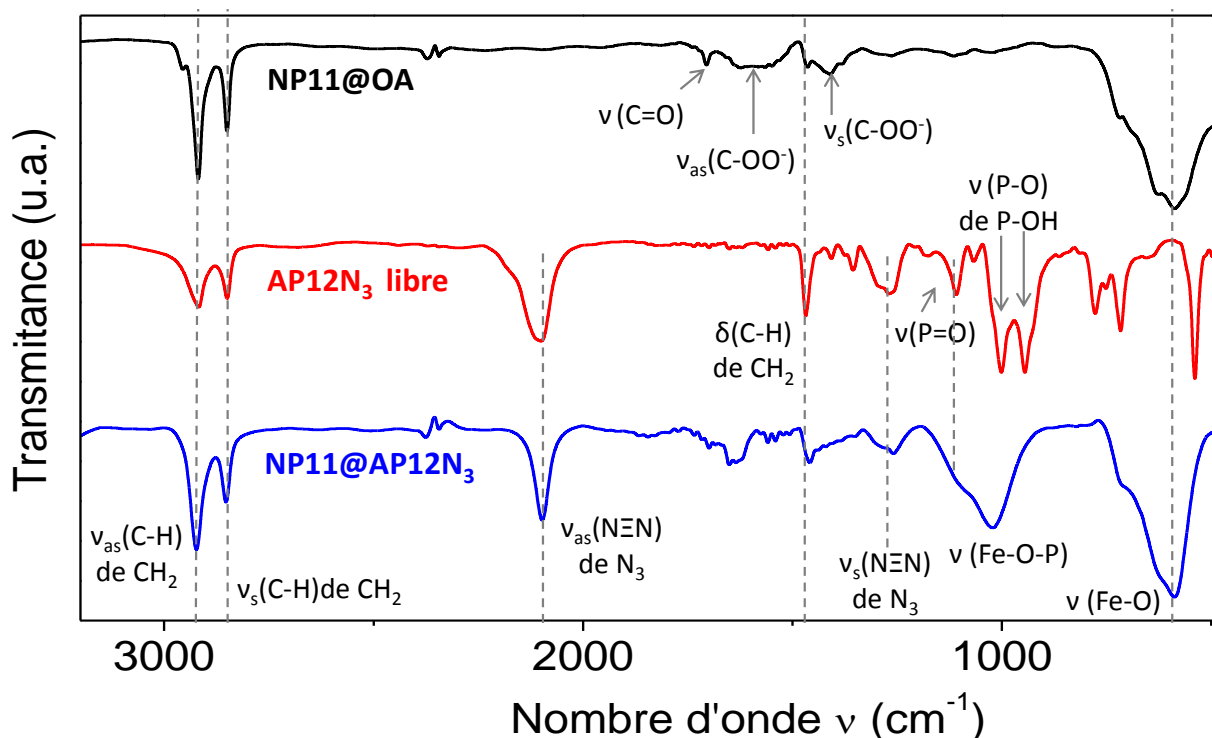


Figure 54 : Spectres infrarouge de (a) NP11@OA (b) du AP12N₃ libre et (c) NP11@AP12N₃.

Les NPs recouvertes d'acide oléique présentent la bande caractéristique des liaisons Fe-O (600 cm^{-1}), des liaisons C-H dans les groupements CH₂ ($\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ à 2920 cm^{-1} et $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ à 2850 cm^{-1})^{9, 10} ainsi que des groupements COO⁻ correspondants aux molécules d'acide oléique greffées sur les NPs ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ à 1660 cm^{-1} et $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ à 1390 cm^{-1}) comme décrit dans le paragraphe I.2.2 de ce chapitre. La molécule AP12N₃ libre a été caractérisée et son spectre présente une intense signature de la fonction azoture ($\nu_{\text{as}}(\text{NEN})$ de N₃)⁹ qui est clairement visible à 2097 cm^{-1} , ainsi que les vibrations caractéristiques de la fonction P-OH^{13, 162} à 1002 cm^{-1} et 945 cm^{-1} et la vibration de la liaison P=O (1108 cm^{-1}).^{13, 162} Sur le spectre correspondant aux NPs après fonctionnalisation par la molécule AP12N₃, les bandes caractéristiques de la molécule AP12N₃ sont présentes en particulier la vibration caractéristique de la fonction azoture ($\nu_{\text{as}}(\text{NEN})$ de N₃) est clairement visible à 2097 cm^{-1} (Figure 54).

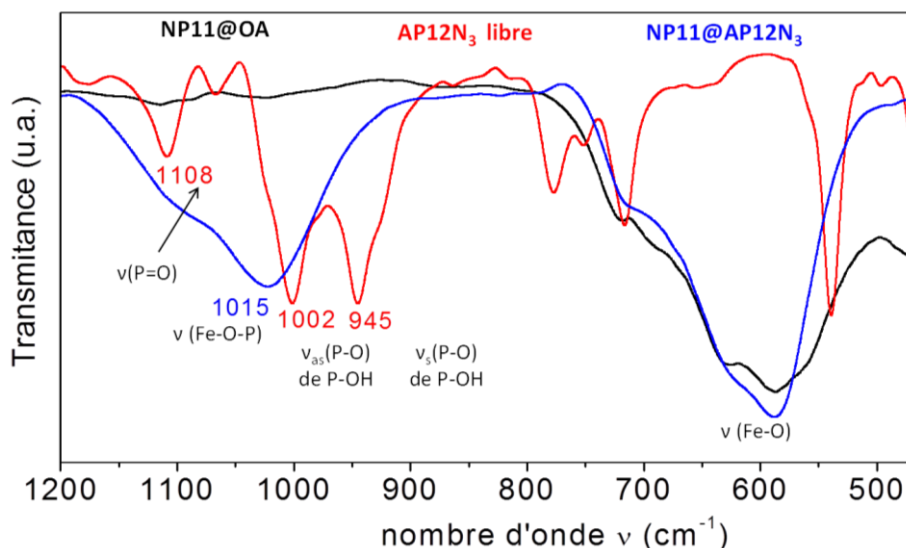


Figure 55 : Détail des spectres infrarouge des NP11@OA, du AP12N₃ libre et NP11@AP12N₃ dans la zone des liaisons des fonctions acide phosphonique.

Les vibrations des liaisons P-O à respectivement à 945 et 1002 cm⁻¹ présentes sur le spectre du ligand AP12N₃ non greffé sont remplacées par une bande large (950-1150 cm⁻¹) attribuée à la vibration Fe-O-P.¹⁸ De plus la vibration de la liaison P=O (1108 cm⁻¹) diminue fortement, ce indique que le greffage de l'AP12N₃ est au moins bidentate (Figure 55).

Pour les autres types de NPs les spectres infrarouge sont similaires à ceux présentés sur la Figure 54, et sont présentés en annexe (Annexe 2). Cependant l'intensité relative des signatures des différentes fonctions varie d'un type de NPs à l'autre (Tableau 21).

Pour les NP@AP9CC, les spectres infrarouges sont similaires à l'exception des liaisons N₃. Les signatures caractéristiques d'un alcyne terminal (R-C≡C-H) des liaisons C≡C ne sont pas bien visibles sur les spectres IR. Dans la littérature, il est décrit que l'élongation de la liaison C≡C dont la signature située autour de 2110 cm⁻¹ est faible.¹⁰ De plus, l'élongation plus intense de la liaison C-H de R-C≡C-H située entre 3260 et 3300 cm⁻¹ est rarement visible à cause de la large bande caractéristique des liaisons O-H située dans la zone 3200-3500 cm⁻¹.¹⁰

Tableau 21 : Rapport d'intensité des bandes de vibration des liaisons C-H (as) Fe-O-P et N₃ par rapport à la liaison Fe-O pour les NP11@AP12N₃, les NP20@AP12N₃, les NC16@AP12N₃ et les NT24@AP12N₃

| échantillon | Rapport C-H/Fe-O | Rapport Fe-O-P/Fe-O | Rapport N ₃ /Fe-O |
|-------------------------|------------------|---------------------|------------------------------|
| NP11@AP12N ₃ | 0.78 | 0.67 | 0.56 |
| NP20@AP12N ₃ | 1.18 | 0.73 | 0.64 |
| NC16@AP12N ₃ | 1.27 | 1.03 | 0.70 |
| NT24@AP12N ₃ | 0.83 | 0.34 | 0.30 |
| NP11@AP9CC | 1.12 | 0.85 | - |
| NP20@AP9CC | 0.62 | 0.44 | - |

Pour les NP20, les ratios d'intensité des bandes de vibration des liaisons C-H (as) Fe-O-P et N₃ par rapport à la liaison Fe-O sont supérieurs à ceux observés pour les NP11. Or, pour une même masse d'oxyde de fer, pour un même taux de fonctionnalisation, la signature des Fe-O-P et des N₃ sera plus faible lorsque la taille des NPs augmente. La fonctionnalisation observée par infrarouge est donc meilleure dans le cas des NP20 que dans le cas des NP11, ce qui est à corrélérer avec le temps plus long utilisé pour l'étape d'échange de ligands.

Pour les NPs cubiques ces ratios sont supérieurs à ceux observés pour les NPs sphériques, ce qui indique que malgré que l'échange de ligand soit plus long, la fonctionnalisation des cubes est efficace et qu'une plus grande quantité de ligands est nécessaire pour garantir une bonne stabilité en suspension de NC16 que pour les NPs sphériques. Pour les tétrapodes les ratios Fe-O-P/Fe-O et N₃/Fe-O sont inférieurs à ceux observés pour les NPs sphériques et cubiques, bien que le ratio CH/Fe-O soit supérieur. Ceci indique que les NT24 comportent moins de molécules de AP12N₃ que les NC16 ce qui est en accord avec la plus grande taille des NT24. Nous verrons dans le chapitre consacré à l'assemblage si une plus faible quantité de fonction N₃ est préjudiciable à la réaction de click.

Pour les NP@AP9CC les ratios C-H/Fe-O et Fe-O-P/Fe-O sont inférieurs pour les NP20 que pour les NP11 ce qui peut être corrélé à leur taille. Par contre, les ratios C-H/Fe-O et Fe-O-P/Fe-O des NP11@AP9CC sont supérieurs à ceux des NP11@AP12N₃ ce qui indique que, la fonctionnalisation des NP11 par la molécule AP9CC est plus efficace. Pour les NP20 la fonctionnalisation par l'AP9CC est moins efficace que celle par l'AP12N₃.

II.3.1.2 Fonctionnalisation par le ligand AP2N₃ (NP11@AP2N₃)

Afin d'étudier l'effet de la longueur de chaîne du ligand sur la stabilité des NPs fonctionnalisées, les NP11 ont été fonctionnalisées par un ligand contenant une chaîne alkyle courte, le 2-azido-éthyl-acide phosphonique (H₂PO₃(CH₂)₂N₃ noté AP2N₃). En effectuant la fonctionnalisation avec le mode opératoire mis en place pour la fonctionnalisation avec les molécules AP12N₃ et AP9CC nous obtenons des suspensions de NP11@AP2N₃ agrégées. Il a donc été décidé d'effectuer un échange partiel de ligands (en 12h) afin d'obtenir des suspensions stables de NPs. Les NPs fonctionnalisées NP11@AP2N₃ sont caractérisées par spectroscopie infrarouge (Figure 56).

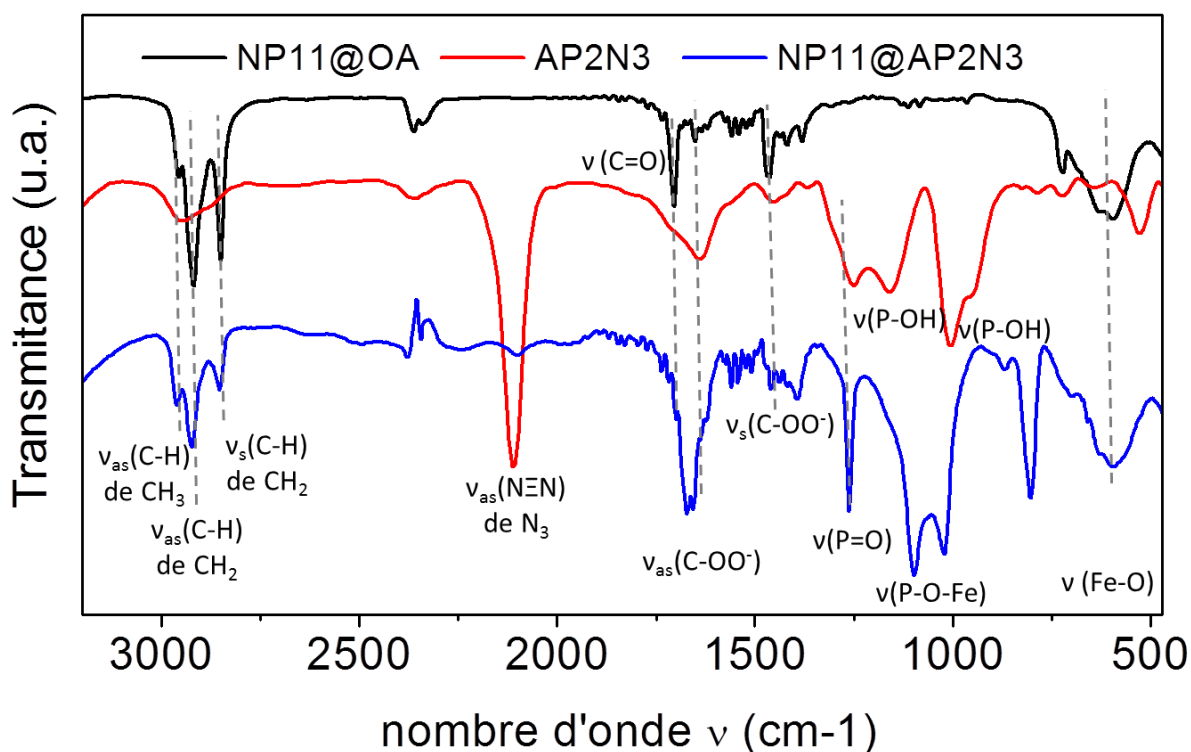


Figure 56 : Spectres infrarouge du AP12N₃ libre (courbe rouge), des NPs fonctionnalisées par l'acide oléique (NP11@OA) (courbe noire) et par le 2-azido-éthyl-acide phosphonique (NP11@AP2N3) (courbe bleue).

La molécule AP2N₃ libre a été caractérisée et son spectre présente une très intense signature de la fonction azoture ($v_{as}(NEN)$ de N₃)⁹ à 2102 cm⁻¹ ainsi que les vibrations caractéristiques de la fonction P-OH^{13, 162} à 1006 et 1155 cm⁻¹ et de la vibration de la liaison P=O (1251 cm⁻¹).^{13, 162}

Comme pour les NPs fonctionnalisées par la molécule AP12N₃, les NP11@AP2N₃ présentent la bande caractéristique des liaisons Fe-O (600 cm⁻¹), des liaisons C-H dans les groupements CH₂ ($v_{as}(C-H)$ à 2920 cm⁻¹ et $v_s(C-H)$ à 2850 cm⁻¹)^{9, 10} et la vibration caractéristique de la fonction azoture ($v_{as}(NEN)$ de N₃) est visible à 2097 cm⁻¹ bien que d'intensité faible. En revanche, les vibrations caractéristiques des fonctions des acides carboxyliques et des acides phosphoniques différent du cas précédent et sont donc représentées plus en détail dans la Figure 57.

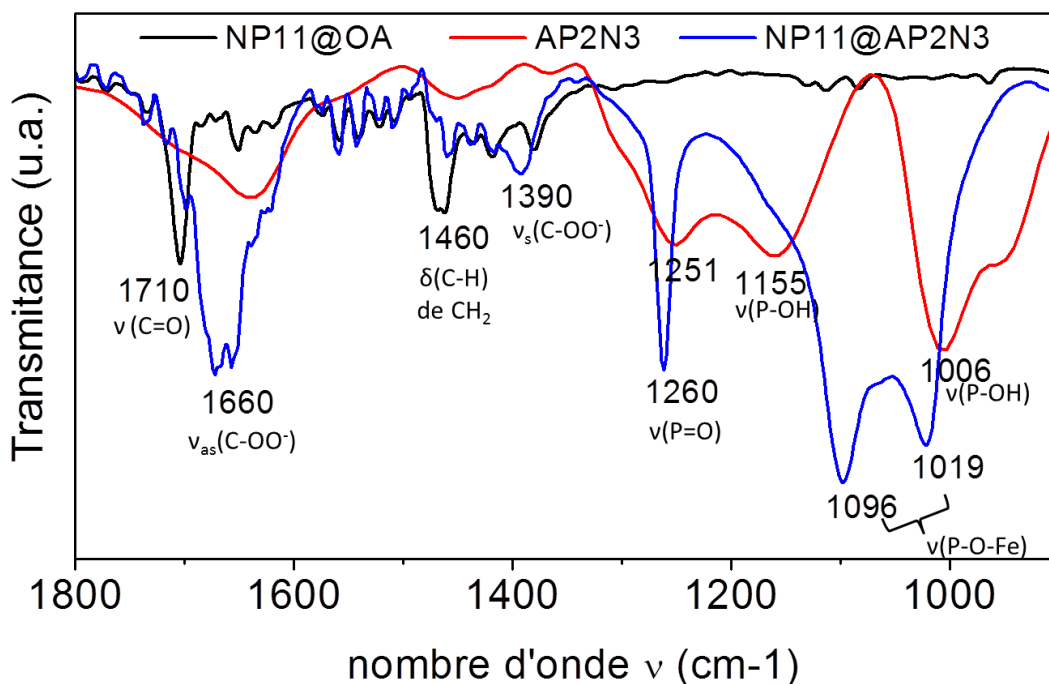


Figure 57 : Détail des spectres infrarouge dans la zone des liaisons des acides phosphonique et des acides carboxyliques pour la molécule de 2-azido-éthyl-acide phosphonique (AP2N₃) (courbe rouge), des NPs fonctionnalisées par l'acide oléique (NP11@OA) (courbe noire) et par le 2-azido-éthyl-acide phosphonique (NP11@AP2N₃) (courbe bleue).

Sur le spectre des NPs fonctionnalisées NP11@AP2N₃ les vibrations des liaisons P-O sont décalées à 1019 et 1096 cm⁻¹ par rapport à celle de la molécule libre centrées à 1006 cm⁻¹. De plus la présence de la vibration de la liaison P=O (1260 cm⁻¹) indiquerait que cette liaison ne participe pas au greffage sur les NPs, le mode de greffage serait donc bidentate (par les deux fonctions P-OH).

Par ailleurs, les vibrations caractéristiques de l'acide oléique lié aux NPs ($\nu_{as}(COO^-)$ à 1660 cm⁻¹ et $\nu_s(COO^-)$ à 1390 cm⁻¹) sont encore présentes sur les NPs après échange de ligands ce qui indique qu'une partie de l'acide oléique greffé sur les NPs est encore présent : l'échange de ligands est donc partiel dans ce cas. En effet lorsque l'acide oléique est entièrement substitué par le ligand AP2N₃, les NPs s'agrègent et la suspension n'est pas stable dans le temps. Le ligand AP2N₃ présentant une chaîne carbonée trop courte, la présence d'acide oléique préserve la bonne stabilité en suspension des NPs.

II.3.2 Stabilité des NPs fonctionnalisées en suspension

La stabilité colloïdale des NPs après l'échange de ligands a été caractérisée par mesure du diamètre hydrodynamique moyen des NPs par granulométrie (Tableau 22).

Tableau 22 : Comparaison du diamètre hydrodynamique moyen des NPs obtenu par granulométrie à celui mesuré en MET.

| échantillon | solvant | Diamètre (MET) | Diamètre de la sphère contenant le cube d'arrête mesurée par MET (nm) | Diamètre hydrodynamique |
|-------------------------|---------------|----------------|---|-------------------------|
| NP11@OA | THF | 11,1 nm | - | 13,5 nm |
| NP11@AP2N ₃ | THF/DMF (9/1) | 11,1 nm | - | 11,7 nm |
| NP11@AP12N ₃ | THF | 11,1 nm | - | 12,7 nm |
| NP11@AP9CC | THF | 11,1 nm | - | 12,1 nm |
| NP20@OA | THF | 19,9 nm | - | 26,2 nm |
| NP20@AP12N ₃ | THF | 19,9 nm | - | 24,4 nm |
| NP20@AP9CC | THF | 19,9 nm | - | 23,2 nm |
| NC16@AP12N ₃ | THF | 16,1 nm | 22.7 ± 4.9 nm | 43,6 nm |
| NT24@AP12N ₃ | THF | 23,8 nm | 41.2 ± 11.2 nm | 30,9 nm |

Les NP11@OA sont stables dans le milieu THF/DMF (ratio 9/1 en volume) avant l'échange de ligands avec un diamètre hydrodynamique de 13,5 nm et après l'échange de ligands lorsqu'elles sont fonctionnalisées par AP2N₃ (et encore partiellement d'acide oléique) avec un diamètre hydrodynamique de 11,7 nm (Tableau 22). La différence de diamètre hydrodynamique s'explique par le fait que le ligand AP2N₃ est beaucoup plus court que l'acide oléique.

Contrairement au cas de la molécule à chaîne courte (AP2N₃) l'échange de ligands entre l'acide oléique et la molécule AP12X (avec X=CC ou N₃) est total et les NPs sont stabilisées dans le THF par la longue chaîne carbonée contenue dans la molécule AP12X.

Les NP20 fonctionnalisées par l'AP12X (avec X=CC ou N₃) sont stables en suspension dans le THF après l'étape d'échange de ligands et de purification et leur diamètre hydrodynamique est proche de celui des NPs fonctionnalisées par l'acide oléique car les ligands ont des longueurs du même ordre de grandeur.

Pour les NC16 et les NT24, le diamètre mesuré par DLS est celui de la sphère fictive contenant un cube de même arrête que celle mesurée en MET plus la contribution de la couche d'acide oléique. Le diamètre d de cette sphère est donné par $d=a*\sqrt{3}$ (avec a : l'arrête du cube mesurée à partir des images de MET). Ce diamètre fictif calculé est de 22.7 ± 4.9 nm pour les NC16 et de 41.2 ± 11.2 nm pour les NT24. Les NT24@AP12N₃ présentent une distribution du diamètre hydrodynamique qui est monomodale et proche de la taille des NPs ce qui prouve que les NT24 sont stables après fonctionnalisation. Le diamètre hydrodynamique moyen est inférieur au diamètre attendu compte tenu de la taille des NPs, mais les distributions de taille étant larges, cette différence n'est pas significative.

Dans le cas des NC16 la distribution du diamètre hydrodynamique est monomodale mais très supérieure (presque le double) au diamètre attendu compte tenu des mesures du MET. Les NC16 fonctionnalisées sont donc moins stables en suspension que les autres types de NPs étudiées.

II.4 Conclusion sur la fonctionnalisation des NPs

Ainsi des NPs de différentes formes et morphologies ont été fonctionnalisées par les ligands terminés par une fonction permettant la réaction de chimie click (azoture N_3 ou alcyne $C\equiv C$). La fonctionnalisation a été effectuée par un procédé d'échange de ligands motivé par l'utilisation de fonctions acides phosphoniques comme groupements d'accroche présentant une interaction plus forte avec la surface des NPs d'oxyde de fer que les fonctions acide carboxylique.

La longueur de la chaîne carbonée joue un rôle important dans la stabilité en suspension des NPs fonctionnalisées. Dans le cas des NPs fonctionnalisées par une molécule à longue chaîne carbonée (12 atomes de carbone) la stabilité est garantie par le ligand greffé sur les NPs. Pour le ligand à courte chaîne ($AP2N_3$) il est nécessaire de conserver une quantité d'acide oléique à la surface des NPs afin de conserver une bonne stabilité en suspension.

Par ailleurs la morphologie des NPs joue un rôle prépondérant dans la fonctionnalisation des NPs. Contrairement aux NPs sphériques, pour lesquelles le procédé d'échange de ligands est effectué sans difficulté, les NPs cubiques sont plus difficiles à fonctionnaliser. Il en résulte une stabilité en suspension des NC16 inférieure à celle des sphères.

III) Préparation et caractérisations des couches auto-assemblées de molécules (SAMs)

Nous avons vu que les NPs peuvent être fonctionnalisées par des ligands contenant des groupements alcyne ou azoture et donc permettant la réaction de chimie click. Pour assembler ces NPs sur des surfaces il faut donc fonctionnaliser les substrats par le groupement complémentaire de celui greffé sur les NPs (respectivement azoture ou alcyne).

Des substrats d'or ont été fonctionnalisés par des monocouches auto-assemblées de molécules constituées d'une longue chaîne aliphatique, et portant à chaque extrémité respectivement un thiol comme groupement d'accroche sur l'or et un groupement alcyne ou azoture. Les groupements thiols permettent une forte interaction avec l'or.^{86,90,91} Les chaînes aliphatiques permettent l'auto-assemblage des molécules sur la surface et induisent l'arrangement compact des chaînes de molécules dans la SAM par des interactions de van der Waals. Lorsque les molécules contenant les groupements thiols sont mises en contact avec un substrat d'or, une liaison se forme très rapidement entre le soufre et l'or (typiquement à l'échelle de quelques minutes).¹⁶³ Les molécules se réarrangent ensuite à l'échelle de quelques heures de façon à ce que les chaînes aliphatiques aient une configuration *all trans* afin de maximiser les interactions inter-chaînes.⁶⁸ La configuration adoptée par les molécules dans la SAM permet au groupe fonctionnel d'être accessible à la surface de la SAM pour la réaction de chimie click.

Nous présenterons tout d'abord la synthèse des molécules puis la préparation des SAMs et leur caractérisation structurale.

III.1 Synthèse des molécules

La stratégie d'assemblage implique la synthèse de deux types de dérivés thiolés comportant des longues chaînes aliphatiques et un groupement alcyne ou azoture. Les modes opératoires détaillés et les spectres RMN et IR sont donnés en annexe.

III.1.1 Synthèse du 11-mercapto-undécyne ($\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SH}$)

Le 11-mercapto-undécyne ($\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SH}$) a été synthétisé en trois étapes (Figure 58) selon un protocole adapté de Colmann et al.¹²⁰

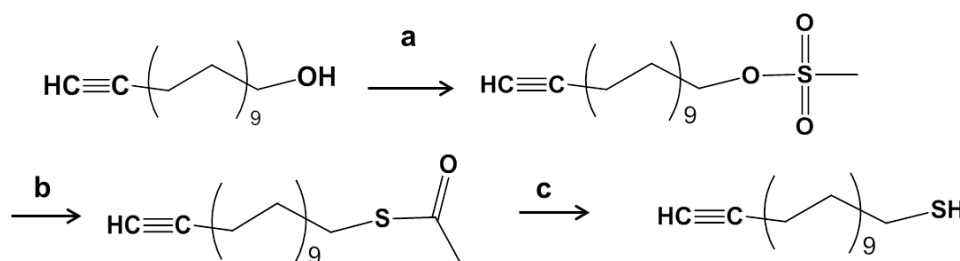


Figure 58 : Schéma réactionnel de la synthèse du 11-mercapto-undécyne ($\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SH}$) en 3 étapes : a) méthylation de la fonction alcool, b) substitution nucléophile du groupement méthyne par un groupement thioacétate et c) hydrolyse acide du groupement thioacétate en thiol.

En partant du 11-hydroxy-undécyne (commercial), la première étape de synthèse consiste en une méthylation de la fonction alcool de la molécule pour obtenir le 11-méthylsulfonate-undécyne. Cette réaction est effectuée à reflux dans le THF, en faisant réagir du chlorure de méthyne ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) en présence d'une base la triéthylamine qui active la réaction (Figure 58 étape a).

Le 11-méthylsulfonate-undécyne réagit par la suite avec le thioacétate de potassium par une substitution nucléophile du groupement méthyne pour former le 11-thioacétate-undécyne. Cette réaction est effectuée dans le méthanol à reflux, sous argon pendant 3 heures (Figure 58 étape b).

Le thiol est enfin synthétisé par hydrolyse acide du groupe thioacétate, en faisant réagir le 11-thioacétate-undécyne $\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SCOCH}_3$ avec de l'acide chlorhydrique dans le méthanol à reflux sous argon pendant 5 heures (Figure 58 étape c).

A chaque étape, le produit est extrait dans du diéthyl éther puis lavé à l'eau pour éliminer les traces de sels éventuellement présents. Le solvant est ensuite évaporé par évaporation rotative et le produit est séché sur sulfate de magnésium. Les détails expérimentaux sont donnés en Annexe 3.

Le produit final est caractérisé par résonance magnétique nucléaire du proton. ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 2.50 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H); 2.15 (t_d , 2H); 1.94 (t, 1H); 1.4-1.6 (m, 4H); 1.22-1.41 (m, 14H) et par spectroscopie infrarouge (Annexe 3).

III.1.2 Synthèse du 1-Azidoundécane-11-thiol ($\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$)

Le 1-Azidoundécane-11-thiol ($\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) a été synthétisé selon une procédure décrite par Colmann et al.¹²⁰ similaire à celle de la molécule précédente (Figure 59).

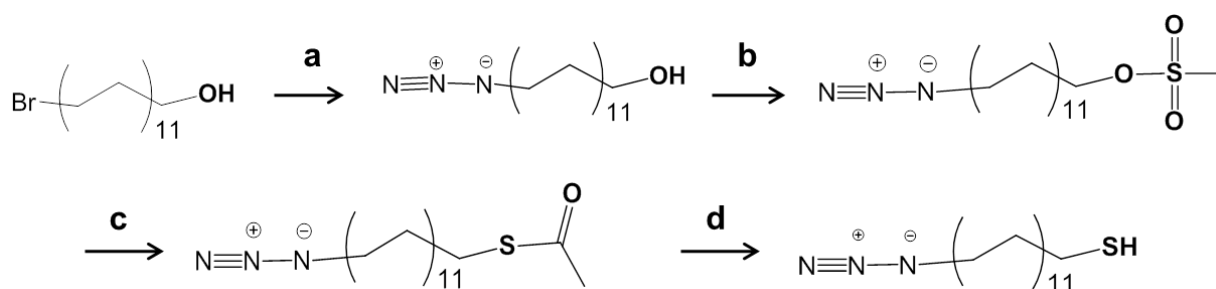


Figure 59 : Schéma réactionnel de la synthèse du 1-Azidoundécan-11-thiol ($N_3(CH_2)_{11}SH$) en 4 étapes : a) substitution du brome par un groupement azoture b) méthylation de la fonction alcool c) substitution nucléophile du groupement mésyle par un groupement thioacétate d) hydrolyse acide du groupement thioacétate en thiol

Le bromoundécanol (commercial) réagit avec l'azoture de sodium par substitution nucléophile du brome par l'azoture pour former le 1-Azidoundécan-11-ol ($N_3(CH_2)_{11}OH$). Cette étape est effectuée à reflux dans le diméthylformamide sous argon pendant 24h. La seconde étape de synthèse consiste en une méthylation de la fonction alcool de la molécule de 1-Azidoundécan-11-ol pour obtenir le 1-Azidoundécan-méthylsulfonate. Cette réaction est effectuée à reflux dans le THF, en faisant réagir du chlorure de mésyle (CH_3SO_2Cl) en présence d'une base la triéthylamine qui active la réaction.

Le 1-azidoundécan-méthylsulfonate réagit par la suite avec le thioacétate de potassium par une substitution nucléophile du groupement mésyle par le groupement thioacétate pour former le 1-Azidoundécan-thioacétate. Cette réaction est effectuée dans le méthanol à reflux, sous argon pendant 3 heures. Le 1-Azidoundécan-11-thiol ($N_3(CH_2)_{11}SH$) est enfin synthétisé par hydrolyse acide du groupe thioacétate, en faisant réagir le 1-Azidoundécan -thioacétate $N_3(CH_2)_{11}SCOCH_3$ avec de l'acide chlorhydrique dans le méthanol à reflux sous argon pendant 5 heures.

La purification du produit est identique à celle du 11-mercapto-undécyne. Les détails expérimentaux sont donnés en Annexe 3.

Le produit final est caractérisé par résonance magnétique nucléaire du proton. 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): 3.26(t, $J = 7.0$ Hz, 2H); 2.52 (q, 2H) ; 1.64 (m, 4H); 1.20-1.41 (m, 14H) et par spectroscopie infrarouge (Annexe 3).

III.2 Préparation des SAMs

III.2.1 Mode opératoire

Les SAMs ont été préparées en utilisant les molécules décrites dans le paragraphe précédent : le 11-mercapto-undécyne et le 1-azidoundécan-11-thiol. Ces molécules permettent de préparer des SAMs dont les groupements fonctionnels de tête sont respectivement un alcyne (CC) ou un azoture (N_3) qui permettent d'effectuer la réaction de chimie click. D'autre part, le mercaptododécane ($CH_3(CH_2)_{11}SH$, commercial) a été utilisé pour préparer des SAMs dont le groupement fonctionnel de tête est un méthylène (CH_3) qui est inactif vis-à-vis de la réaction de click. Les SAMs obtenues sont notées respectivement SAM-CC, SAM- N_3 ou SAM- CH_3 .

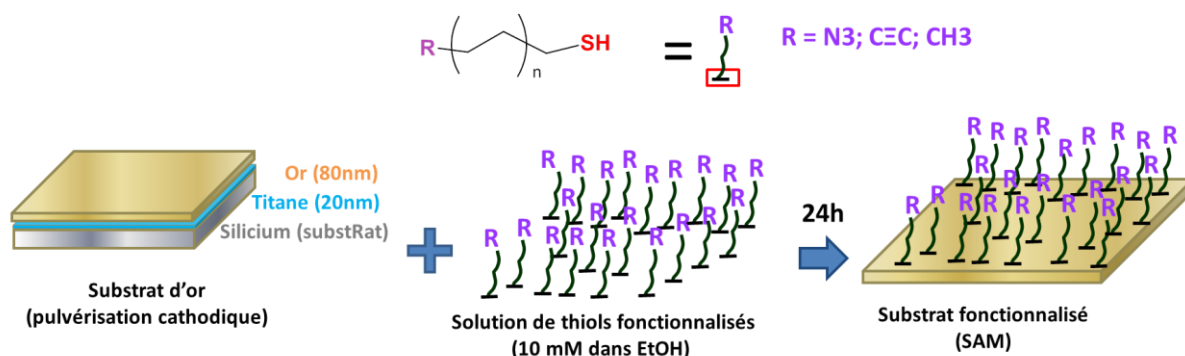


Figure 60 : représentation schématique de la préparation d'une couche auto-assemblée (SAM) de thiols fonctionnalisés sur un substrat d'or.

La Figure 60 présente le processus de préparation des SAMs. Les substrats d'or que nous avons utilisés sont préparés par pulvérisation cathodique d'une couche de 20 nm d'or sur un wafer de silicium avec une sous couche d'accroche de titane (80 nm d'épaisseur) pour améliorer la tenue de la couche d'or sur le substrat (collaboration M. Acosta, C. Mény, IPCMS).

Les molécules de 1-azidoundécane-11-thiol ($N_3(CH_2)_{11}SH$), de $(HCC(CH_2)_9SH)$ ou de $(H_3C(CH_2)_{11}SH)$ ont été adsorbées à la surface du substrat pour former les SAMs qui sont notées respectivement SAM- N_3 , SAM-CC ou SAM- CH_3 et sont obtenues en trois étapes.

Tout d'abord une solution à une concentration de 10 mM dans l'éthanol du thiol correspondant (respectivement le 11-mercapto-undécène, le 1-azidoundécane-11-thiol ou le dodécane-1-thiol) est préparée. Ensuite les substrats sont activés au plasma d'hydrogène et d'oxygène pendant 2 minutes pour nettoyer la surface et l'activer vis-à-vis des groupements thiols. Enfin, les substrats activés sont immergés dans la solution de thiols pendant 24 heures.

III.2.2 Préparation de couches auto-assemblées à partir de thioacétates

La fonction thiol peut interagir avec les liaisons CC (double ou triple liaison) selon la réaction de click thiol-yne représentée sur le schéma ci-dessous (Figure 61). Cette réaction est décrite dans la littérature¹⁶⁴ comme radicalaire et est activée par la chaleur ou la lumière.¹⁶⁴⁻¹⁶⁸ Afin d'éviter que le 11-mercapto-undécène ($HCC(CH_2)_9SH$) ne réagisse sur lui-même pendant la formation des SAMs ou pendant le stockage de la molécule, une étude a été menée avec le thioacétate correspondant.

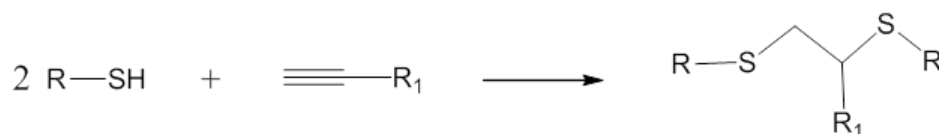


Figure 61 : Réaction de Click « thiol-yne »

En effet, nous avons vu dans le chapitre I que la fonction thioacétate peut être utilisée comme groupement d'accroche de la SAM sur le substrat (chapitre I, III.3.1.2).⁸⁶

Le 11-thioacétate-undécyne ($\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SCOCH}_3$) a été synthétisé selon la synthèse décrite dans la Figure 58 sans réaliser l'étape d'hydrolyse acide du thioacétate en thiol. Les SAMs sont obtenues en mettant, les substrats d'or en contact avec une solution éthanolique de concentration 10 mM de thioacétate-undécyne ($\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SCOCH}_3$) pendant 24 heures. Les SAMs obtenues sont notées SAM-thioac-CC.

III.2.3 Post fonctionnalisation des SAMs

Pour s'assurer de la bonne organisation des molécules dans la SAM et notamment éviter une possible interaction du groupement azoture avec l'or, il est possible de préparer des SAM- N_3 par une approche de post modification des SAMs. Il s'agit de préparer des SAMs à partir du 11-bromo-undécane-thiol, pour s'assurer que seule la fonction thiol interagisse avec l'or (le brome étant inerte vis-à-vis de l'or). Les atomes de brome sont ensuite substitués par des fonctions azoture (N_3).

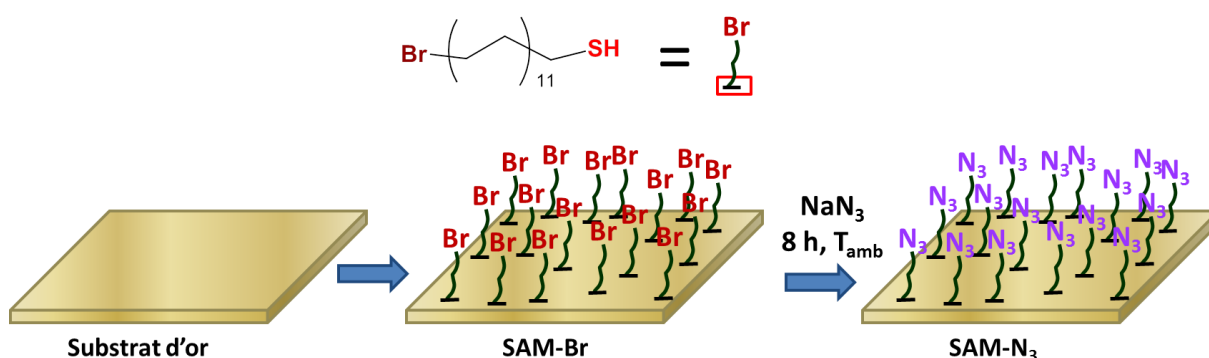


Figure 62 : Représentation schématique de la préparation de SAM- N_3 par post fonctionnalisation.

Les SAMs contenant des groupements terminaux de brome ont été préparées à partir de 11-bromoundécane-thiol selon le protocole décrit dans le paragraphe III.2.1. Les SAMs obtenues sont notées SAM-Br. La substitution nucléophile des atomes de brome par des fonctions azoture est effectuée en faisant réagir sur les SAM-Br de l'azoture de sodium dans le diméthylformamide à température ambiante sous argon (Figure 62). Les échantillons obtenus sont notés SAM-Br- N_3 .

III.3 Caractérisation des SAMs

Afin de pouvoir assembler les NPs sur les substrats fonctionnalisés par des couches auto-assemblées, il faut que les SAMs soient uniformes en épaisseur, que l'intégralité de la surface soit couverte par les SAMs et que le groupement actif vis-à-vis de la réaction de click soit accessible. Nous avons donc caractérisé les SAMs par ellipsométrie, microscopie à force atomique, spectroscopie de photoémission (XPS) et spectroscopie infrarouge en réflexion d'absorption par modulation polarisation (PMIRRAS).

III.3.1 Epaisseur des SAMs

III.3.1.1 Microscopie à force atomique

Les couches auto-assemblées de 11-mercaptopundécyne (SAM-CC) et de 1-azidoundecan-11-thiol (SAM-N₃) ont été caractérisées par microscopie à force atomique (AFM). L'AFM donne une indication sur l'épaisseur de la SAM et la topographie du substrat fonctionnalisé.

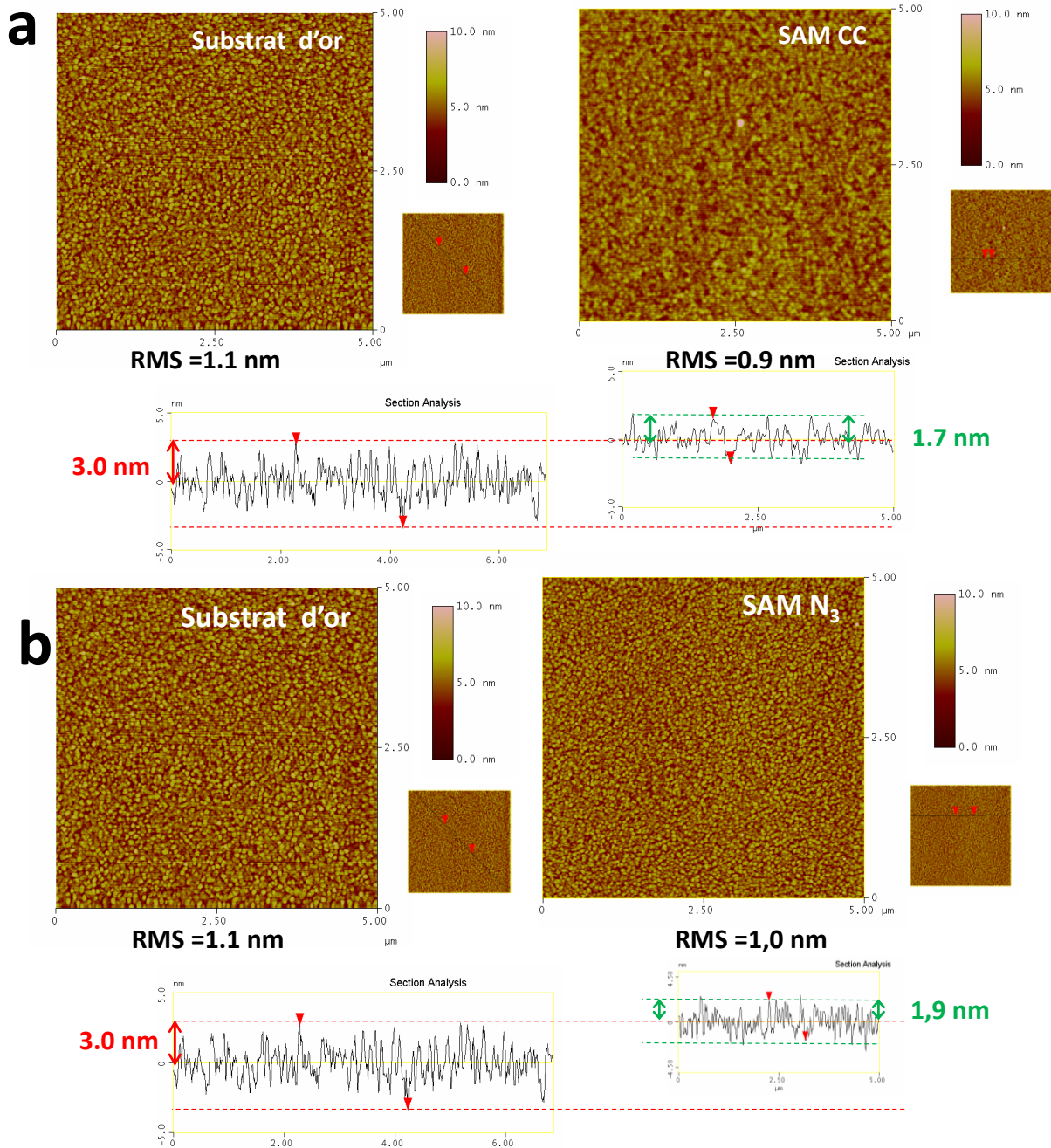


Figure 63 : Image d'AFM et profil topographique (a) d'un substrat d'or et d'une couche SAM-CC, (a) d'un substrat d'or et d'une couche SAM-N₃.

La Figure 63 présente l'image AFM et le profil topographique d'un substrat d'or, d'une couche SAM-CC et d'une SAM-N₃ et les résultats pour les deux types de SAMs sont résumés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Tableau récapitulatif des épaisseurs et rugosité des différentes SAMs caractérisées par AFM

| échantillon | épaisseur (nm) | rugosité (nm) |
|--------------------|----------------|---------------|
| SAM-CC | 1.7 | 0.9 |
| SAM-N ₃ | 1.9 | 1.0 |

En comparant au substrat d'or, le profil de la topologie des SAMs (SAM-CC et SAM-N₃) indique une épaisseur de 1-2 nm et une rugosité faible ($r \leq 1$ nm). La diminution de la rugosité dans les SAMs par rapport aux substrats d'or (due aux grains d'or qui composent la surface du substrat) confirme l'assemblage d'une couche de molécules sur la surface.

III.3.1.2 Ellipsométrie

L'épaisseur des SAMs a été caractérisée par ellipsométrie en modélisant un système à plusieurs couches tenant compte de la composition du substrat (wafer de silicium recouvert d'une sous couche de titane et d'une couche d'or) et de la couche de molécules organiques constituées ici de molécules de 11-mercaptopundécyne.

Le modèle utilisé pour modéliser le substrat est présenté dans le tableau ci-dessous. Les épaisseurs des différentes couches composant le substrat ont été fixées après avoir été mesurées.

Tableau 24 : Modèle utilisé pour le substrat d'or pour les mesures d'ellipsométrie.

| Nom de la couche | Indice de réfraction | épaisseur (nm) Substrat d'or | épaisseur (nm) SAM-CC |
|------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------------|
| Couche organique (SAM) | 1.5090 | 0.52 ± 0.12 | 1.65 ± 0.10 |
| Or | 0.1228 + i 3.5549 | 80 (fixé) | 80 (fixé) |
| Titane | 2.1523 + i 2.9238 | 20 (fixé) | 20 (fixé) |
| Silicium | 3.8717 - i 0.0158 | substrat | substrat |

L'indice de réfraction utilisé pour la SAM ($n = 1.5090$) correspond aux valeurs décrites dans la littérature pour une couche de molécules organiques.

Une épaisseur résiduelle de 0.5 nm a été mesurée sur le substrat d'or non fonctionnalisé. Elle peut être due à des poussières ou à une incertitude du modèle défini pour l'ellipsométrie. L'épaisseur des SAMs a été évaluée en effectuant la mesure en neuf points sur le substrat (Tableau 24).

Tableau 25 : Caractérisation de l'épaisseur des SAMs par ellipsométrie.

| Type de SAM | épaisseur (nm) |
|-----------------------|----------------|
| SAM-CC | 1.7 ± 0.1 |
| SAM-N ₃ | 1.6 ± 0.1 |
| SAM-CH ₃ | 0.9 ± 0.1 |
| SAM-thioac-CC | 1.1 ± 0.2 |
| SAM-Br-N ₃ | 1.2 ± 0.1 |

Les valeurs diffèrent d'un type de SAM à l'autre mais il faut relativiser cette différence. En effet sur le substrat d'or une épaisseur de 0.5 nm avait été mesurée ce qui rend les différences d'épaisseurs non significatives.

Cependant l'ellipsométrie permet de conclure que pour tous les types de molécules une SAM a bien été formée sur le substrat par adsorption des molécules de thiols sur l'or. De plus tous les types de SAMs sont constitués d'une couche continue de molécules et d'épaisseur homogène car les écarts types des épaisseurs mesurés en neuf points distincts sont faibles.

L'ellipsométrie indique qu'une couche de molécules organique a été déposée sur le substrat d'or mais ne renseigne pas sur la composition de la SAM.

III.3.2 Composition des SAMs

III.3.2.1 Spectroscopie infrarouge en réflexion d'absorption par modulation polarisation (PMIRRAS)

La spectroscopie infrarouge en réflexion d'absorption par modulation polarisation (PMIRRAS) est une technique de spectroscopie infrarouge qui permet d'améliorer les limites de détection des absorptions de surface en distinguant les absorption polarisées de surface de celles isotropes provenant de l'environnement. Le rapport signal sur bruit est amélioré ce qui permet de détecter la présence de très faible quantité de molécules ce qui est le cas des SAMs.

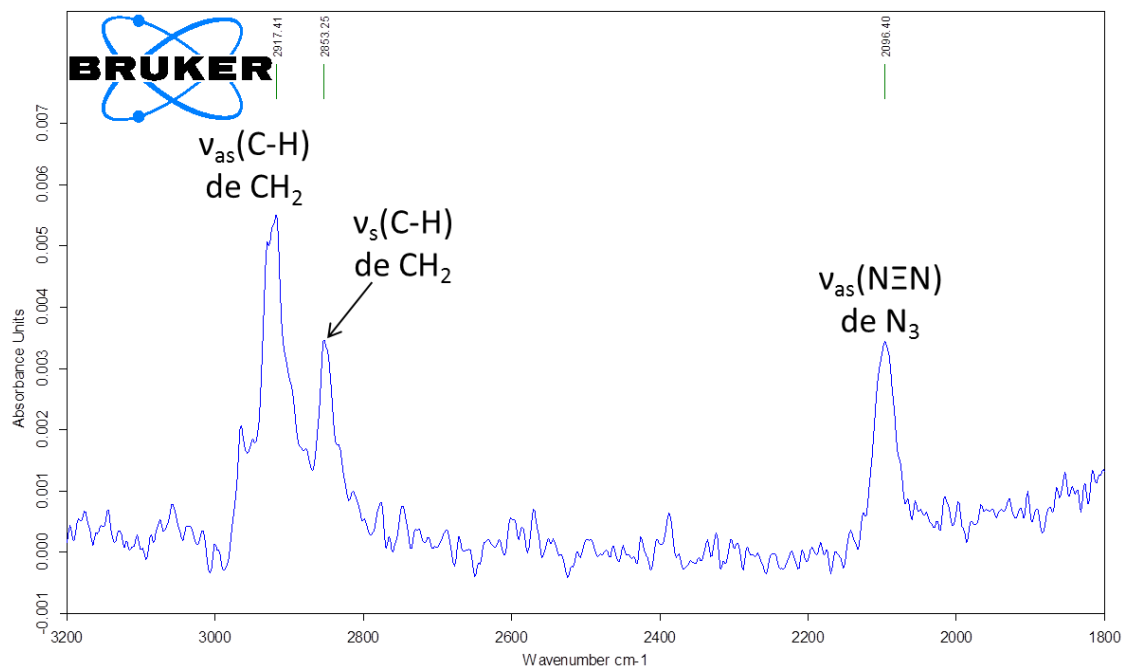


Figure 64 : Spectre PMIRRAS d'une couche auto-assemblée de 1-azidoundécane-11-thiol (SAM-N₃).

Un spectre PMIRRAS caractéristique est présenté sur la Figure 64. Les positions des bandes de vibration caractéristiques observées par PMIRRAS sur les différentes SAMs sont résumées dans le Tableau 26

Tableau 26 : Nombre d'onde (en cm^{-1}) des bandes de vibration caractéristiques observées par PMIRRAS sur les différentes SAMs

| échantillon | ν_{as} (C-H) de CH_3 | ν_{as} (C-H) de CH_2 | ν_{s} (C-H) de CH_2 | ν_{as} (N≡N) de N_3 |
|----------------------|--|--|---|---|
| SAM-CC | - | 2923 | 2854 | - |
| SAM-thioac-CC | 2965 | 2929 | 2854 | - |
| SAM- N_3 | - | 2917 | 2853 | 2096 |
| SAM- CH_3 | 2965 | 2922 | 2879 | - |
| SAM-Br- N_3 | - | 2919 | 2850 | 2102 |

Les spectres PMIRRAS présentent les bandes caractéristiques des fonctions CH_2 . La position de ces vibrations renseigne sur le degré d'ordre des molécules dans les films. Lorsque les molécules sont bien organisées entre elles dans la SAM (conformation *all trans*), la vibration ν_{as} (C-H) de CH_2 est centrée à 2920 cm^{-1} et la vibration symétrique ν_{s} (C-H) de CH_2 est centrée à 2850 cm^{-1} .^{169, 170}

Pour les SAMs dérivées des thiols, les vibrations des liaisons C-H sont proches de ces valeurs ce qui indique que les molécules sont relativement bien organisées dans la SAM. En revanche, pour la SAM obtenue à partir de thioacétates, ces valeurs sont plus proches de 2930 cm^{-1} pour ν_{as} (C-H) ce qui indique une moins bonne organisation des molécules dans la SAM. Béthencourt et al. ont également observé une moins bonne organisation (configuration *gauche trans*) dans les SAMs dérivées des thioacétates que dans les SAMs correspondantes dérivées des thiols.⁸⁶

La signature des fonctions alcyne est difficilement visible en PMIRRAS car l'intensité de la signature n'est pas suffisante et peut être masquée dans la ligne de base du spectre obtenu.

Les SAM- N_3 présentent la signature caractéristique de la fonction azoture ν_{as} (N≡N) de N_3 à 2100 cm^{-1} pour les SAMs obtenues par fonctionnalisation directe par le 1-azidoundécane-11-thiol (SAM- N_3) et les SAMs dérivées du bromoundécane-11-thiol (SAM-Br- N_3).

Cependant le PMIRRAS n'est pas une analyse quantitative et ne permet pas de quantifier les molécules présentes dans la SAM, c'est pourquoi des mesures de spectroscopie de photoémission X (XPS) ont été effectuées.

III.3.2.2 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

III.3.2.2.1 Cas des SAM-CC

La spectroscopie de photoémission X (XPS) permet de caractériser la composition des SAMs car cette technique est sensible aux énergies des liaisons chimiques et donne une bonne indication de l'environnement chimique des liaisons. Une SAM-CC a été caractérisée par XPS¹.

¹ Collaboration avec Spyridon Zafeiratos Vasiliki Papaefthimiou de l'ICPEES de Strasbourg

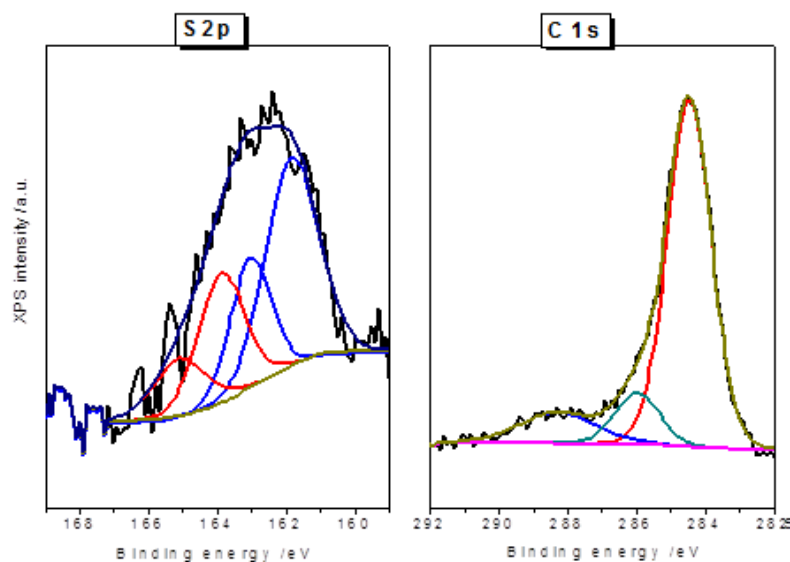


Figure 65 : Spectre XPS d'une couche auto-assemblée de 11-mercaptoundécyne (SAM-CC).

Le spectre XPS de la SAM CC présente un pic C_{1s} à 284.5 eV et un pic S_{2p} à 162 eV caractéristiques de chaînes aliphatiques non détériorées et d'un groupement thiol lié à une surface d'or.^{93, 171}

Tableau 27 : Ratio théorique et expérimentaux des différents atomes dans la SAM-CC

| Ratio | Valeur théorique | Valeur expérimentale |
|-------|----------------------|----------------------|
| S/C | $1/11 \approx 0.09$ | 0.08 |
| S/Au | dépend de la densité | 0.09 |

De plus le ratio S/C calculé à partir du spectre XPS est proche de la valeur théorique et le ratio S/Au est similaire à celui reporté dans la littérature pour des SAMs semblables.^{100, 169}

III.3.2.2.2 Cas des SAM- N_3

Une couche auto-assemblée de 1-azidoundécane-11-thiol (SAM- N_3) a été caractérisée par XPS².

² Collaboration avec Spyridon Zafeiratos Vasiliki Papaefthimiou de l'ICPEES de Strasbourg

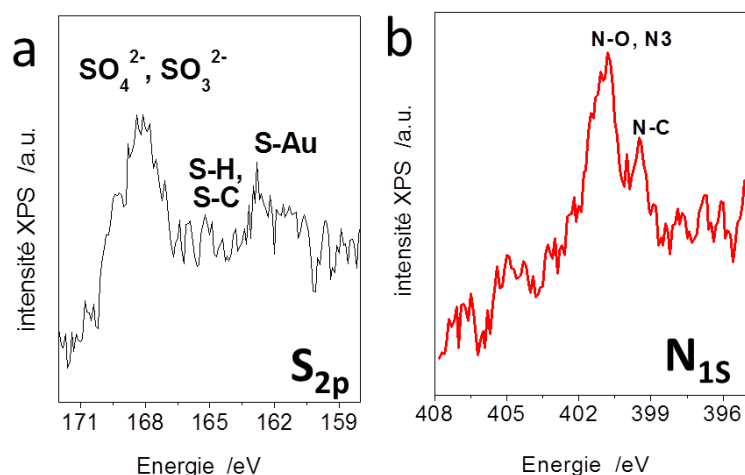


Figure 66 : Spectre XPS d'une couche auto-assemblée de 11-mercaptoundécyne (SAM-CC).

Le spectre S_{2p} de la SAM- N_3 ne présente pas de pic intense à 162 eV, caractéristique des thiols liés à l'or. De plus un pic intense est observé à 169 eV et attribué aux fonctions sulfonates (168.5 eV) ou sulfate (167.5 eV).¹⁷² De plus, le spectre N_{1s} de la SAM- N_3 ne présente pas les deux pics caractéristiques de la fonction azoture situés à 401 et 403 eV,⁹⁰ mais un seul pic à 401 eV. Ces spectres XPS semblent indiquer qu'une partie des molécules de 1-azidoundécane-11-thiol interagissent avec l'or par le biais de la fonction azoture dans un mécanisme similaire à celui des amines qui peuvent se lier à l'or en donnant une paire d'électrons non liés à l'or pour former une liaison Au-N.¹⁷³ Ceci pourrait expliquer pourquoi les fonctions thiols sont fortement oxydées.

Ce procédé de préparation de SAM- N_3 ne semble pas adapté à l'assemblage de NPs sur des SAMs où tous les groupements actifs vis-à-vis de la réaction de chimie « click » doivent être accessibles.

III.3.2.2.3 Cas des SAM-Br- N_3

Une couche auto-assemblée de 1-azidoundécane-11-thiol (SAM- N_3) obtenue par post-modification d'une SAM de 1-bromoundécane-11-thiol (SAM-Br) a été caractérisée par XPS et comparée à la SAM-Br.

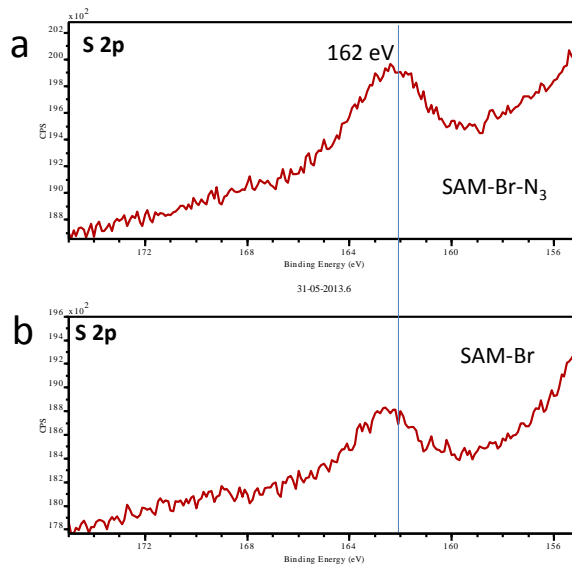


Figure 67 : Spectres XPS S2p (a) d'une couche auto-assemblée de 1-azidoundécane-11-thiol (SAM-Br-N₃). et (b) 1-bromo-undécane-11-thiol (SAM-Br).

Les spectres S2p de la SAM-Br-N₃ et de la SAM-Br présentent un seul pic dans la zone 160-165 eV centré autour de 162 eV ce qui est en accord avec une SAM dans laquelle tous les atomes de soufre sont liés au substrat d'or sans oxydation.^{71, 85, 94}

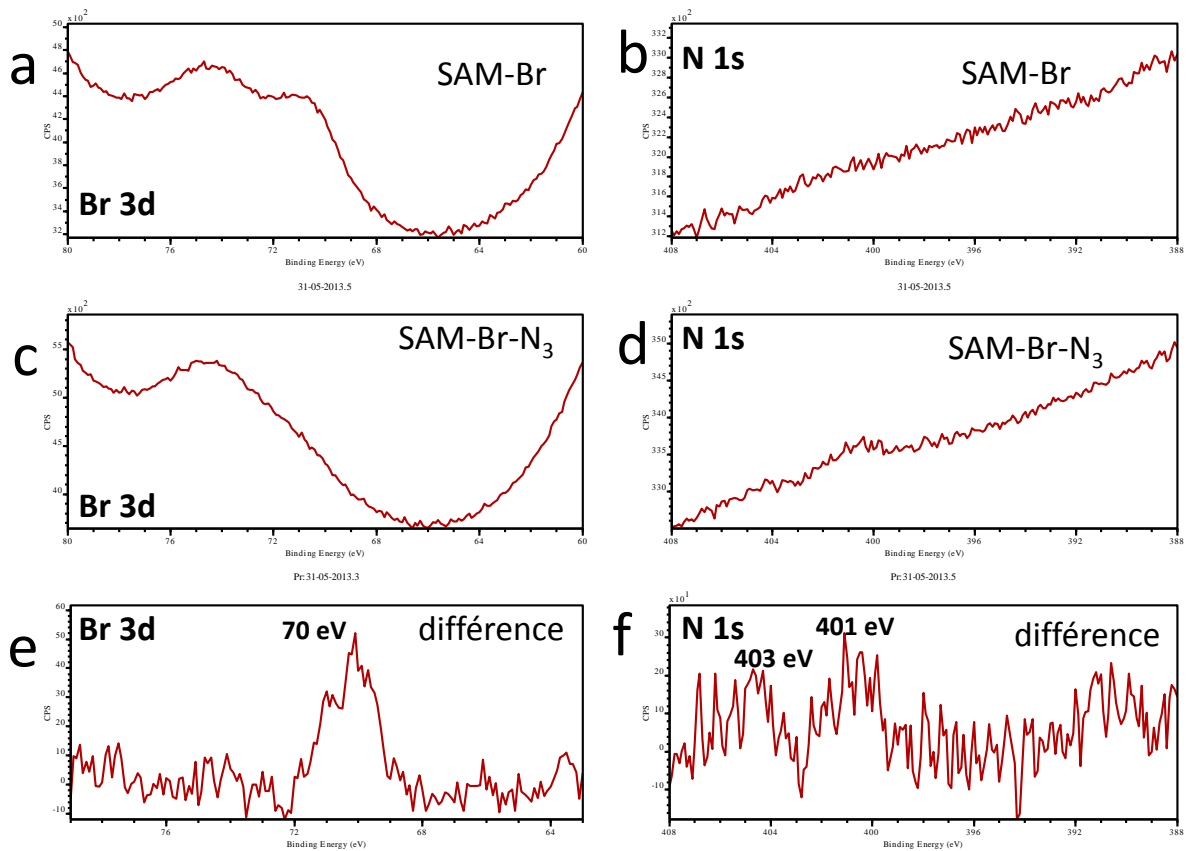


Figure 68 : Spectres XPS (a, c ,e) Br3d et (b, d ,f) N1s (c, d) d'une couche auto-assemblée de 1-azidoundécane-11-thiol (SAM-Br-N₃) et (a, b) 1-bromo-undécane-11-thiol (SAM-Br) (e,f) différence entre les deux spectres.

De même les spectres Br_{3d} de la SAM-Br- N_3 et de la SAM-Br présentent une différence caractéristique au niveau du signal du brome qui indique que le brome a bien été substitué par une fonction azoture lors de la post fonctionnalisation des SAMs. De plus, le spectre N_{1s} de la SAM-Br- N_3 présente les deux pics caractéristiques de la fonction azoture situés à 401 et 403 eV,⁹⁰

Il est donc préférable de préparer les SAM- N_3 à partir d'une SAM-Br pour éviter toute interaction possible entre l'azoture et l'or.

III.4 Conclusion sur la préparation des SAMs

Les substrats d'or ont été fonctionnalisés par des couches auto-assemblées de molécules déterminant l'activité chimique de la surface vis-à-vis de l'assemblage des NPs. Des SAMs composées de 11-mercaptoundécyne (SAM-CC) ont été préparées et les caractérisations structurales ont permis de constater que les SAM-CC étaient uniformes en épaisseur, que l'intégralité de la surface était couverte par la SAM et que le groupement actif vis-à-vis de la réaction de click était accessible. En revanche pour les SAMs préparées à partir de 1-azidoundécane-11-thiol (SAM- N_3) il a été observé qu'une partie des molécules semblait interagir par la fonction azoture sur le substrat d'or, ce qui crée du désordre dans la SAMs et rend les SAMs inutilisables pour l'assemblage de NPs. Par contre, la préparation de couches auto-assemblées de SAM-Br- N_3 à partir de SAM-Br permet d'obtenir des SAMs dont les groupements fonctionnels de tête (N_3) sont accessibles.

IV) Conclusion Générale

Des NPs d'oxydes de fer de différentes tailles et morphologies ont été synthétisées et caractérisées structuralement et magnétiquement. Les cycles d'aimantation à 5K et à 300K ont mis en évidence un comportement superparamagnétique à 300K et ferrimagnétique à 5K.

Pour les NPs sphériques NP11 et NP20, l'aimantation à saturation et la température de blocage augmentent avec la taille des NPs car l'énergie magnétocristalline ainsi que les interactions dipolaires augmentent avec la taille des NPs. Les NP11 sont partiellement oxydées en maghémite et présentent un phénomène de canting de spin qui pourrait expliquer (avec les défauts résultant de l'oxydation) que leur aimantation à saturation est inférieure à celle de la magnétite et de la maghémite. Les NP20 sont constituées d'un cœur de magnétite et d'une couche oxydée en surface. Cette oxydation et les défauts résultant de l'oxydation expliqueraient leur plus faible M_s .

Les NPs cubiques NC16 et les tétrapodes NT24 ont une structure cœur-coquille avec un cœur de wüstite antiferromagnétique et une coquille de spinelle ferrimagnétique et les NC16 ont une proportion de wüstite plus importante que les NT24. Cette microstructure implique un couplage d'échange à l'interface des phases AFM/FIM qui a pu être observé en effectuant des mesures de cycles d'aimantation après refroidissement sous champ.

Ces NPs de différentes formes et morphologies ont ensuite été fonctionnalisées par les ligands terminés par une fonction permettant la réaction de chimie click (Azoture N_3 ou alcyne $C\equiv C$). La fonctionnalisation a été effectuée par un procédé d'échange de ligands motivé par l'utilisation de fonctions acides phosphoniques comme groupements d'accroche présentant une interaction plus

forte avec la surface des NPs d'oxyde de fer que les acides carboxyliques. La longueur de la chaîne carbonée du ligand joue un rôle important dans la stabilité en suspension des NPs fonctionnalisées. Dans le cas des NPs fonctionnalisées par une molécule à longue chaîne carbonée (12 carbones) la stabilité est garantie par le ligand greffé sur les NPs. Pour le ligand à courte chaîne (AP2N₃) il est nécessaire de conserver une quantité d'acide oléique à la surface des NPs afin de conserver une bonne stabilité en suspension. En outre la morphologie des NPs joue un rôle prépondérant dans la fonctionnalisation des NPs. Contrairement aux NPs sphériques, pour lesquelles le procédé d'échange de ligands est effectué sans difficulté, les NPs cubiques sont plus difficiles à fonctionnaliser et les NPs obtenues ont une stabilité en suspension inférieure à celle des sphères.

Par ailleurs les substrats d'or ont été fonctionnalisés par des couches auto-assemblées de molécules portant à leur surface le groupe complémentaire (respectivement alcynes C≡C ou Azoture N₃) pour effectuer la réaction de chimie click. Il a été mis en évidence qu'il était plus simple de fonctionnaliser les substrats par des molécules terminées par des fonctions alcynes que par des fonctions azoture peuvent interagir avec l'or.

Ce problème a été contourné en préparant des couches auto-assemblées de SAM-N₃ par post-modification d'une SAM de 1-bromoundecane-11- thiol (SAM-Br). Ce qui a permis d'obtenir des SAMs dont les groupements fonctionnels de tête (N₃) sont accessibles. Dans ce cas, les SAMs formées présentent les caractéristiques d'une SAM non altérée.

Chapitre III :

Assemblage de NPs par réaction de chimie

click

Le but de ce chapitre est d'étudier l'assemblage de NPs sur des substrats par réaction de chimie click tout en contrôlant la nanostructure (c'est-à-dire la répartition spatiale) des NPs dans les films.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour assembler des NPs sur une surface, cependant peu de techniques conduisent à un fort ancrage des NPs sur le substrat et permettent ainsi d'éviter les réarrangements des NPs dans les films souvent induits par les interactions dipolaires. L'assemblage de NPs par réaction de chimie click permet la création de liaisons covalentes et n'a été que très peu étudié pour l'assemblage de NPs magnétiques sur un substrat (cf. Chapitre I).

Nous présenterons tout d'abord le concept d'assemblage de NPs par chimie click, puis l'assemblage de NPs pour un système de référence (NP11) et enfin l'assemblage de NPs de différentes tailles et morphologies.

I) Assemblage de NPs de référence (NP11) par réaction de chimie click

I.1 Présentation du concept d'assemblage de NPs par réaction de chimie click

La méthode d'assemblage développée dans cette thèse est basée sur des interactions entre des groupes organiques spécifiques localisés sur la surface des NPs et des substrats fonctionnalisés par des monocouches de molécules auto-assemblées (*Self Assembled Monolayers*, SAMs). L'approche originale et nouvelle que nous avons développée pour assembler les NPs sur des surfaces implique une réaction de chimie click (Cycloaddition entre un Alcyne et un Azoture Catalysée au Cuivre (I) CuAAC). Cette méthode présente l'intérêt d'être versatile et de permettre la création d'un ancrage fort des NPs à la surface du substrat contrairement aux interactions par liaisons faibles intervenant généralement dans les systèmes rapportés dans la littérature.

En effet, cette réaction crée des liaisons covalentes par la formation d'un cycle triazole entre une fonction alcyne (CC) et une fonction azoture (N₃) portés à la surface des NPs et des SAMs. Sharpless et al. ont montré que la réaction était catalysée par le cuivre (I).^{117, 118} Or le cuivre (I) n'est pas stable en milieu aqueux qui est souvent utilisé pour la réaction de chimie click. Le catalyseur est donc souvent généré in situ en faisant réagir un agent réducteur comme l'ascorbate de sodium sur du cuivre (II).^{85, 118-126} De plus, cette méthode nécessite de préparer les solutions d'ascorbate de sodium et de cuivre fraîches, le mélange ascorbate/cuivre étant instable dans le temps.^{127, 143} Afin de s'affranchir de ces difficultés nous avons développé une méthode d'assemblage en milieu organique hydrophobe car le cuivre (I) et les NPs d'oxyde de fer sont stables dans ce milieu. Nous avons utilisé un catalyseur au Cuivre (I) stabilisé par des ligands : le [CuBr(PPh₃)₃], et effectué la réaction de chimie click selon un protocole décrit par Xavier Cattoën *et al.*¹⁷⁴ dans le tétrahydrofurane (THF) en présence d'une base (triéthylamine) pour activer la réaction.

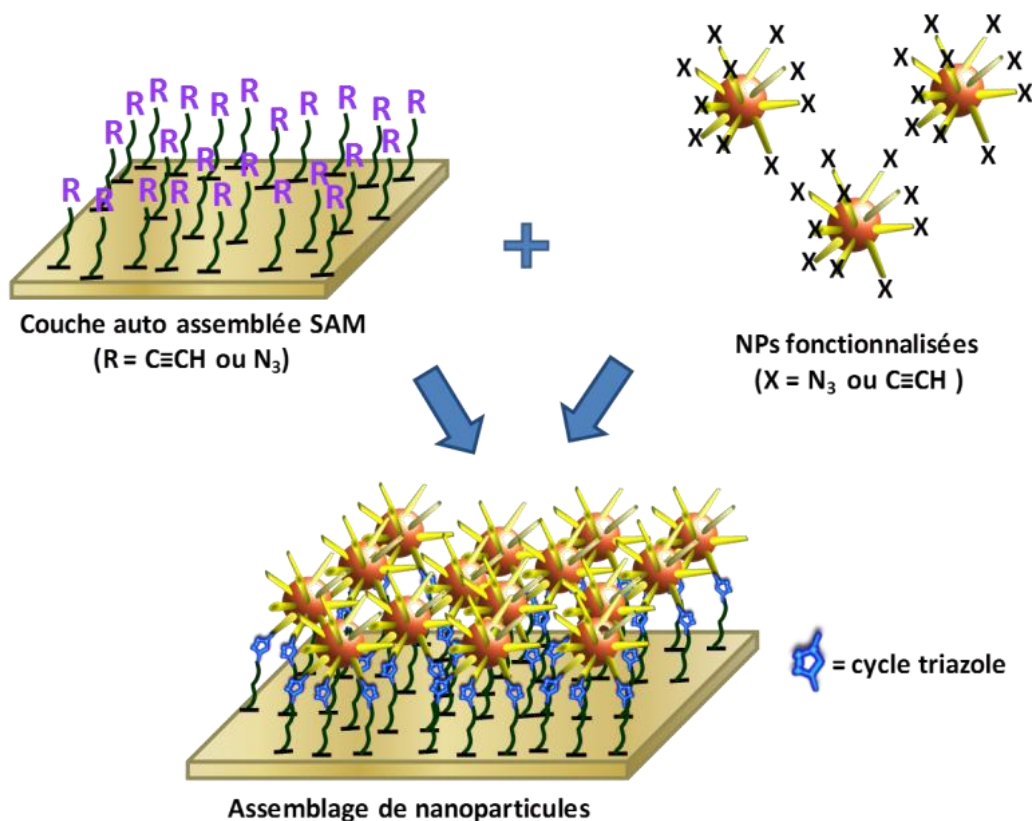


Figure 69 : Représentation schématique de l'assemblage de NPs sur un substrat par réaction de chimie click.

En fonctionnalisant les NPs par des ligands terminés par des groupements azoture (N_3) ou alcyne ($C\equiv CH$) et en préparant sur un substrat une monocouche de molécules auto-assemblées (SAM) présentant respectivement des groupements complémentaires alcyne ($C\equiv CH$) et azoture (N_3) en surface, cette réaction de chimie click permet d'assembler des NPs sur des surfaces (Figure 69).

1.2 Assemblage des NPs de référence : NP11

Contrairement aux méthodes d'assemblage de NPs sur des SAMs par liaisons faibles, une réaction chimie est nécessaire pour induire l'ancrage des NPs sur la SAM. Cela induit une cinétique de dépôt. Dans le cas de l'assemblage d'objets volumineux sur une surface, la réaction de chimie click est effectuée durant un temps long (typiquement 12 h à 48 h).^{85, 119, 121, 123, 175-177} Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions opératoires pour obtenir un film dense de NPs assemblées par réaction de chimie click. Puis la nanostructuration des NPs dans l'assemblage en fonction du temps a été étudiée afin de pouvoir la moduler en fonctions des conditions opératoires.

1.2.1 Mode opératoire utilisé pour l'assemblage des NP11

Nous avons vu dans le chapitre II que les NP11 présentent une distribution en taille étroite, une morphologie contrôlée ainsi qu'une stabilité élevée en solvant organique. Nous avons donc choisi les NP11 comme système de référence pour étudier l'assemblage de NPs sur une surface par réaction de chimie click.

Il a été démontré que fonctionnaliser les NPs avec un azoture leur confère une meilleure stabilité en suspension et que préparer une SAM-CC sur le substrat semble être la meilleure stratégie car les azotures peuvent interagir avec l'or du substrat. L'assemblage de NPs a donc été particulièrement étudié pour des NP11 fonctionnalisées par des molécules d'acide-12-azido-dodécyl- phosphonique (NP-N₃) sur des substrats fonctionnalisés par les SAM-CC (Figure 70).

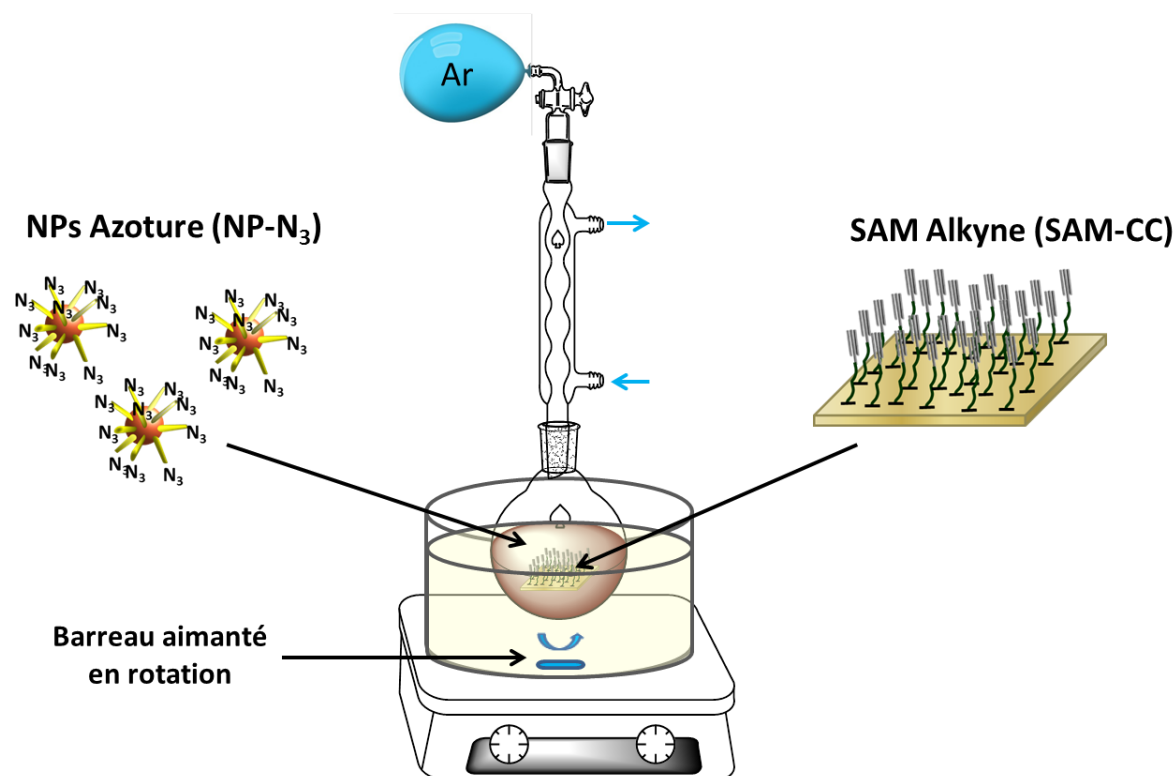


Figure 70 : Représentation schématique du montage utilisé pour l'assemblage de NPs (NP-N₃) sur un substrat (SAM-CC) par réaction de chimie click

La réaction a été effectuée selon les paramètres définis par Xavier Cattoën et al.¹²⁸ Une suspension de NP-N₃ dans le THF (5ml, C=5mg/ml) est préparée. A cette suspension sont ajoutés un catalyseur : le bromo-tris-(triphenylphosphine)-cuivre [CuBr(PPh₃)₃], (3% massiques / NPs) et une base, la triéthylamine, (0.5 ml). Ce catalyseur qui a été synthétisé par Xavier Cattoën (collaboration ICG Montpellier) a été utilisé pour synthétiser des organo(alcoxy)silanes, en milieu organique avec de très bonnes cinétiques. De plus, la triéthylamine, a été ajoutée au milieu réactionnel pour activer la réaction conformément à ce qui a été décrit dans la littérature.¹²⁸ En effet, la triéthylamine est une base qui facilite la réaction de chimie click en rendant plus labile la liaison C_{sp1}-H de la fonction alcyne. Utilisée au-delà d'une certaine quantité, elle peut jouer aussi le rôle de solvant.¹²⁸

L'assemblage de NPs par chimie click est obtenu en immergeant un substrat fonctionnalisé par une SAM-CC dans le milieu réactionnel placé dans un ballon monocol de 10ml surmonté d'un réfrigérant (Figure 70). Le ballon est placé dans un bain d'huile comportant un barreau aimanté en rotation. Le mélange réactionnel est maintenu à reflux sous argon pendant un temps de réaction variant de 1h à 48 h. La température du bain d'huile est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

Les films de NPs obtenus après assemblage sont rincés abondamment au THF puis passés 10 secondes aux ultrasons afin d'éliminer les NPs qui pourraient être physisorbées sur la SAM.

Dans ces conditions de référence, nous avons fait varier le temps d'assemblage et un film dense de NP11-N₃ a été obtenu après 48h de réaction.

I.2.2 Caractérisations structurales d'un film dense de NP11

I.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les films de NPs sont caractérisés par microscopie électronique à balayage. Des images typiques d'une monocouche de NPs caractérisée en MEB sont présentées sur la Figure 71.

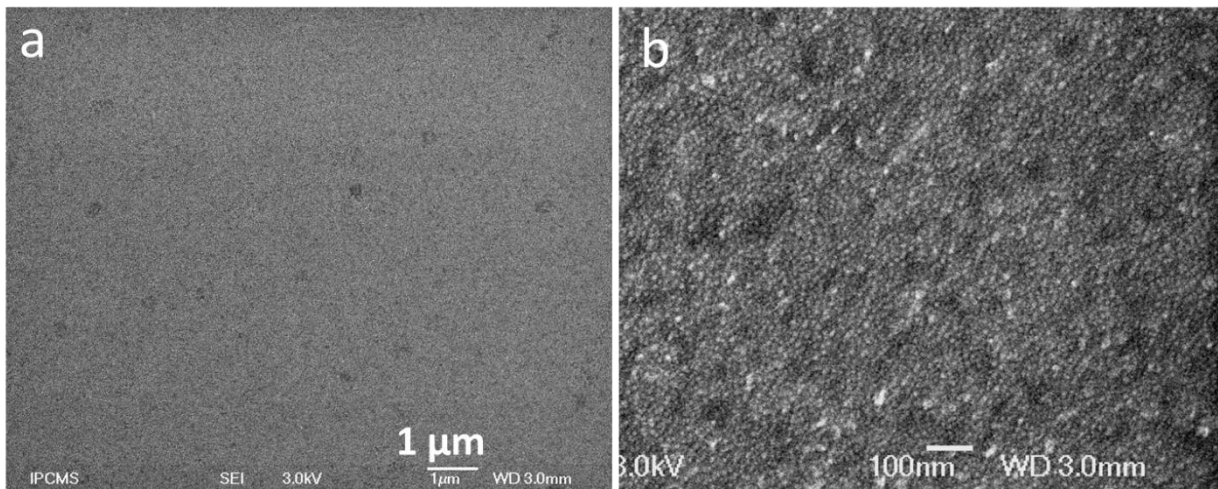


Figure 71 : clichés MEB cliché de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de NPs à un grandissement de (a) 10 000 et de (b) 50 000.

Sur le cliché MEB à faible grandissement ($\times 10\,000$), aucun agrégat n'est visible, ce qui indique que le film est homogène à grande échelle. Le cliché à un grandissement de 50 000 présente un film homogène et la densité de l'échantillon a été évaluée à $7\,400 \pm 600 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$. La densité maximale théorique d'un assemblage dense hexagonal compact de NPs de 11 nm de diamètre recouvertes d'une couche de ligands de 1 nm d'épaisseur est de $8\,020 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$. La densité maximale obtenue dans le film de NPs représente ainsi $92\% \pm 7\%$ de la densité théorique maximale. Cette densité est similaire à la densité obtenue lors de l'assemblage par liaisons faibles de NPs sur des SAM-COOH pour des NPs de taille similaire.⁶⁹

I.2.2.2 Microscopie à force atomique AFM

Un film dense de NP11 a été caractérisé par microscopie à force atomique (AFM) et comparé à une image AFM d'une SAM-CC (Figure 72).

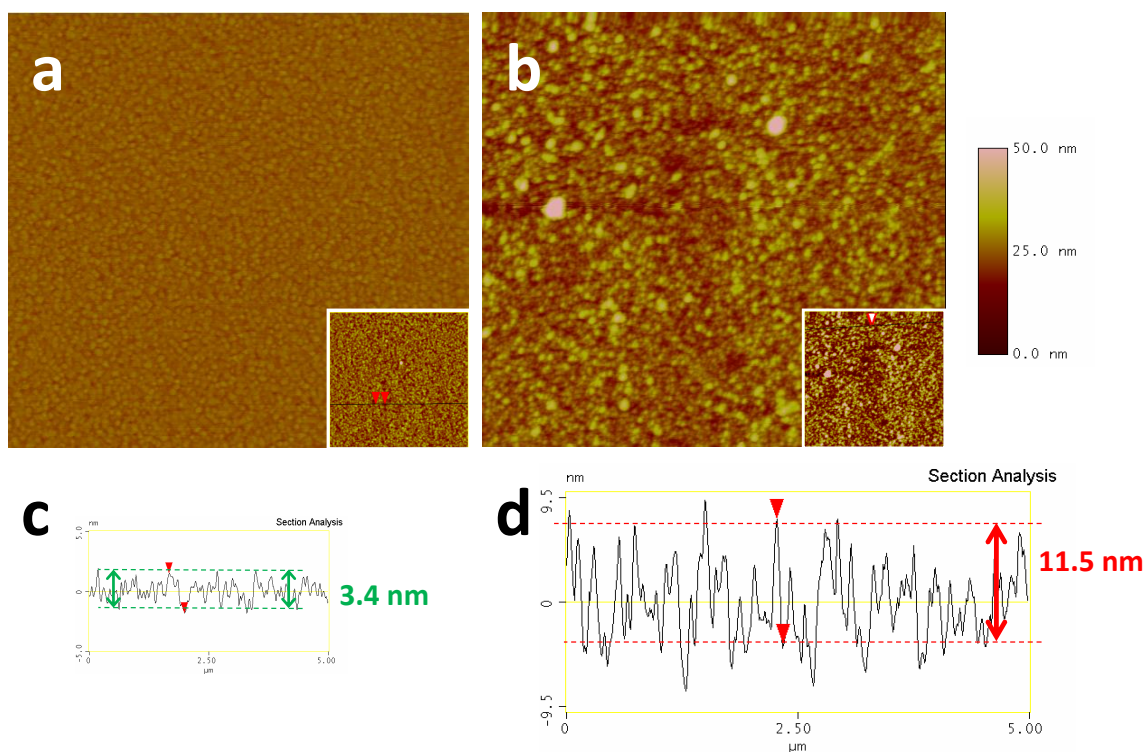


Figure 72 : (a,b) Images d'AFM 5x5 μm et (c,d) profils topographiques (a,c) d'une SAM-CC et (b,d) d'un film dense de NPs.

Le substrat d'or présente une structure granulaire (Figure 72a). L'image AFM indique la présence de NPs sur l'ensemble de la surface de la SAM (Figure 72b). Le profil de l'image AFM du film de NPs indique que l'échantillon est constitué d'une monocouche homogène sans agrégats de 11.5 nm d'épaisseur, ce qui est en accord avec la taille des NPs, avec la présence de quelques défauts comme la présence de quelques NPs au-dessus de la monocouche. La densité est homogène d'une zone à l'autre sur toute la surface de l'échantillon

1.2.2.3 Ellipsométrie

L'épaisseur du film de NPs a été évaluée par ellipsométrie. Les mesures d'ellipsométrie sont effectuées en trois temps. Tout d'abord l'épaisseur de la SAM-CC est mesurée pour une SAM du même lot que celles utilisées pour assembler les NPs. L'épaisseur mesurée dans ce cas est $1,6 \pm 0,1$ nm. Cette épaisseur sera fixée par la suite dans notre modèle. La seconde étape consiste à évaluer l'indice de réfraction de la couche constituée de NPs et de ligands en mesurant l'indice de réfraction pour le film dense de NPs en fixant l'épaisseur de la couche à 10 nm. En effet, la densité du film dense obtenu après 48h de click est estimée d'après les images MEB à 92 % de la valeur maximale théorique. Une épaisseur de $11 \cdot 0,92$ de NPs est donc pris en compte pour notre modèle. La valeur d'indice de réfraction ainsi calculée est 1,722 et est intermédiaire entre celle de la magnétite (2,420) et de la matière organique (1,509). Cette valeur d'indice de réfraction est ensuite fixée, et l'épaisseur de la couche composée de NPs et de ligands est évaluée en neuf points de l'échantillon pour vérifier si la couche de NPs est homogène.

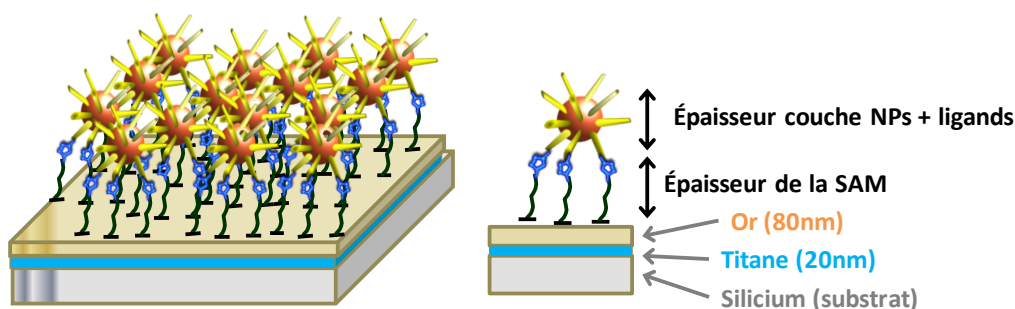


Figure 73 : (a) représentation schématiques des différentes couches considérées en ellipsométrie pour un film de NPs.

Les indices de réfraction sont présentés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Indice de réfraction et épaisseur déterminés par ellipsométrie pour les différentes couches constituant les films de NPs

| Nom de la couche | Indice de réfraction | Épaisseur (nm) |
|------------------------|-----------------------|------------------|
| NPs + ligands | 1,722 (estimé) | mesuré |
| Couche organique (SAM) | 1.5090 | 1,6 ± 0,1 (fixé) |
| Or | 0.1228 + i3.5549 | 80 (fixé) |
| Titane | 2.1523 + i 2.9238 | 20 (fixé) |
| Silicium | 3.8717 - i 0.0158 | substrat |

L'épaisseur du film de NPs évaluée en 9 points sur l'échantillon est $e = 10 \text{ nm} \pm 0.1$. Cette mesure confirme que l'épaisseur est homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Notre méthode permet de mesurer l'épaisseur d'une série d'échantillons, à condition d'avoir un film de densité connue pour évaluer l'indice de réfraction de la couche de NPs et de ligands mais ne permet pas de s'affranchir de cette étape et de comparer l'épaisseur de films obtenus à partir de lot de NPs différents car l'indice de réfraction est propre à chaque série d'échantillons.

1.2.3 Expériences de contrôle

Tout d'abord nous avons cherché à vérifier si les NPs déposées sur la surface étaient bien greffées sur la surface de façon covalente par le mécanisme de chimie click. Pour cela nous avons effectué des expériences de contrôle en effectuant la réaction dans les conditions de référence décrites dans le paragraphe précédent en supprimant les groupements actifs vis-à-vis de la réaction click portés par les NPs ou la SAM.

1.2.3.1 Importance du groupement porté par la SAM

Une expérience de contrôle a consisté à remplacer la SAM fonctionnalisée (SAM-CC) par une SAM comportant des groupes terminaux non réactifs vis-à-vis de la réaction de click de type méthylène CH_3 (SAM- CH_3) comme présenté sur la Figure 74.

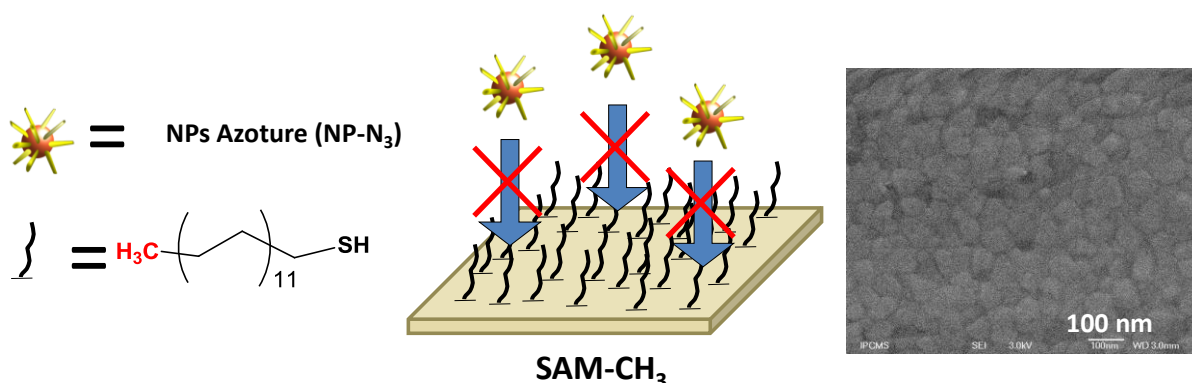


Figure 74 : Représentation schématique du test d'assemblage de NP-N₃ sur une SAM-CH₃ et cliché MEB de l'échantillon obtenu.

Les deux SAMs ont été mises en contact avec des NPs fonctionnalisées par des azotures (NP-N₃) en présence du catalyseur dans les conditions de réaction de référence. Seuls les grains d'or du substrat sont observés (Figure 74) dans le cas de la SAM-CH₃. Ce qui indique que les NP-N₃ ne s'assemblent pas sur une SAM-CH₃. Dans les mêmes conditions, l'expérience d'assemblage sur la SAM-CC conduit à la formation d'une monocouche de NPs (Figure 71).

Ainsi les NPs ne sont pas juste adsorbées de façon non contrôlée mais bien assemblées de façon covalente par réaction de chimie click entre un azoture et un alcyne.

I.2.3.2 Importance du groupement porté par les NPs

La même expérience a été effectuée en mettant en contact deux SAM-CC avec deux lots différents de NPs dans les conditions de click pour mettre en évidence l'importance du groupement porté par les NPs. Le premier lot est constitué de NPs fonctionnalisées par un ligand azoture (NP-N₃) le second lot, de contrôle, est constitué de NPs recouvertes d'acide oléique (NP-OA).

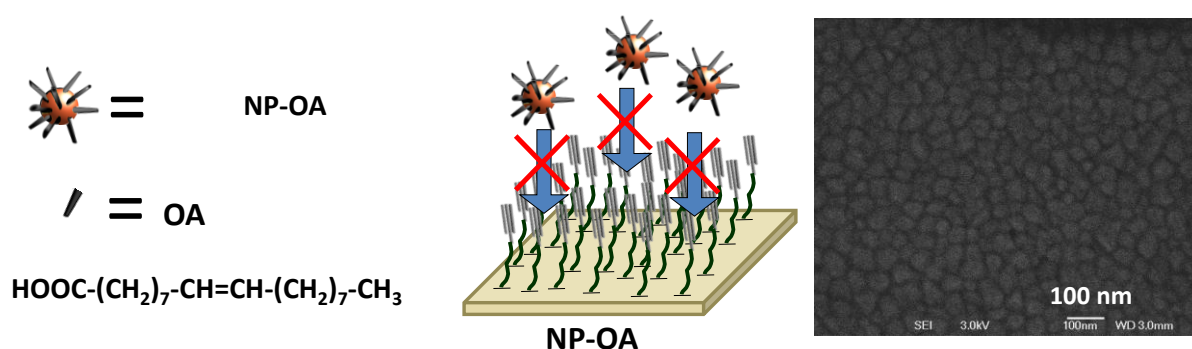


Figure 75 : Représentation schématique du test d'assemblage de NP-OA sur une SAM-CC et cliché MEB de l'échantillon obtenu.

Les NP-OA ne s'assemblent pas sur la SAM, en effet le cliché MEB du film obtenu présente uniquement les grains d'or du substrat (Figure 75).

Dans les mêmes conditions l'expérience d'assemblage des NP-N₃ sur la SAM-CC conduit à la formation d'une monocouche de NPs (Figure 71).

Ceci confirme que les NPs s'assemblent de façon covalente par réaction de chimie click entre un azoture et un alcyne et que la réaction de chimie click CuAAC requiert la présence d'alcyne et d'azoture.

1.2.3.3 Assemblage sans catalyseur

Afin d'évaluer l'utilité du catalyseur au cuivre I pour assembler les NPs par réaction de chimie click l'assemblage de NP-N₃ sur une SAM CC a été effectuée dans les conditions de référence mais en l'absence de catalyseur.

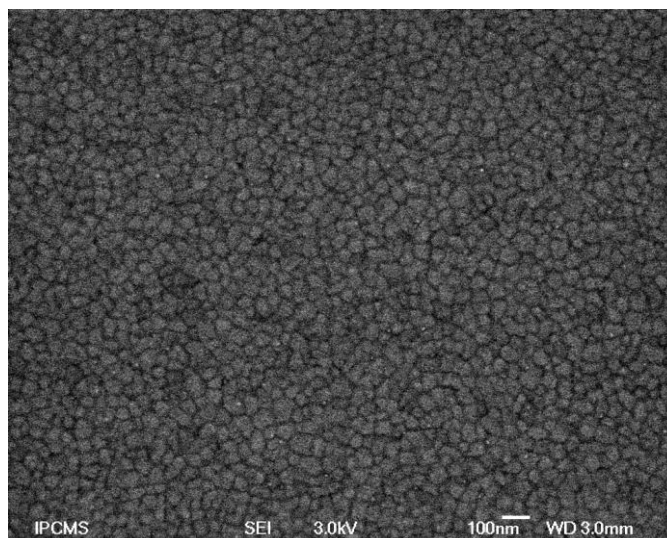


Figure 76 : cliché MEB du film obtenu après 48h de réaction de chimie click en l'absence de catalyseur dans le milieu réactionnel.

L'analyse MEB du film obtenu permet de constater l'absence de NPs assemblées sur le substrat (à l'exception de rares NPs). Seul les grains d'or du substrat sont visibles sur le cliché MEB ce qui indique que la réaction de click n'a pas lieu de façon significative sans catalyseur à l'échelle de temps considérée (48h).

1.2.4 Conclusion

Ainsi une monocouche dense, homogène de NP11 a été obtenue en effectuant la réaction de chimie click dans les conditions de référence c'est-à-dire en mettant en contact un substrat fonctionnalisé par une SAM-CC avec une suspension de NP11-N₃ dans le THF en présence d'un catalyseur au cuivre (I) CuBr(PPh₃)₃ (3 % massiques) et d'une base, la triéthylamine pour activer la réaction (10 % en volume). La réaction est effectuée à reflux sous argon pendant 48h.

Les expériences de contrôle ont permis de vérifier que les NPs observées sur la surface étaient bien assemblées par chimie click sur la SAM après réaction dans les conditions de référence. Cette réaction s'effectue entre le groupement azoture porté par les NPs et la fonction alcyne située à la

surface de la SAM. En outre, la réaction d'assemblage ne se fait pas en l'absence de catalyseur à l'échelle de temps considérée pour l'expérience de référence (48H).

I.3 Etude de l'influence de paramètres de réaction

L'influence de différents paramètres de réaction sur la densité des assemblages de NPs obtenus a été étudiée en se basant sur les conditions définies pour le système de référence.

I.3.1 Influence de la température de réaction

Dans la littérature, il a été rapporté que la réaction de click CuAAC peut être effectuée en chauffant le milieu réactionnel.^{84, 128} Moitra *et al.* ont montré que la réaction de click en solution dans le THF entre le 3-azidopropyltriéthoxysilane (AzPTES) et le phénylacétylène en utilisant $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$ comme catalyseur était totale après 24h de réaction à température ambiante ou seulement en 3 heures en chauffant à 50°C.¹²⁸

L'influence de la température de réaction sur l'assemblage de NPs par chimie click a été étudiée en comparant un film obtenu en effectuant la réaction de click dans les conditions de référence (donc à reflux) avec un film assemblé en effectuant la réaction de chimie click à température ambiante pendant 48 heures.

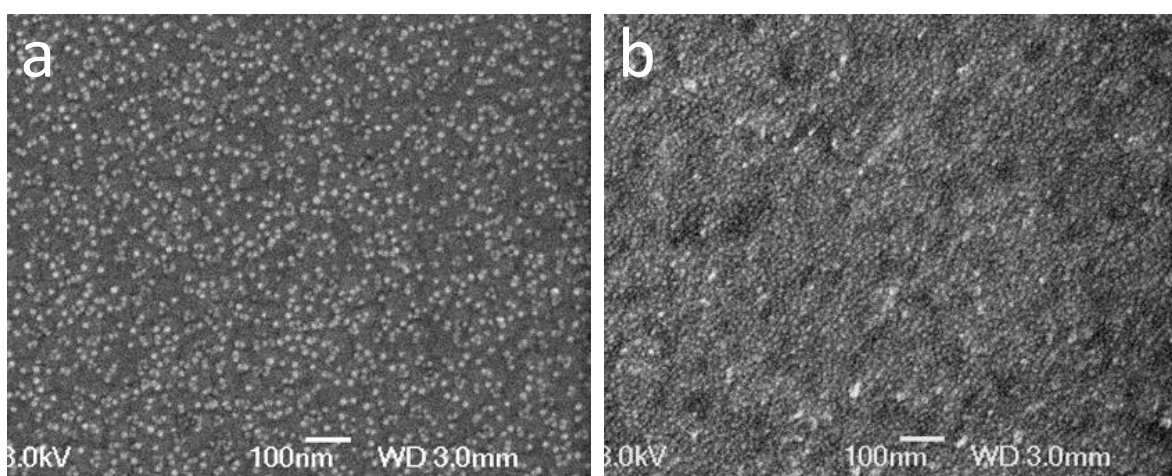


Figure 77 : clichés MEB des films de NPs en effectuant la réaction (a) à température ambiante et (b) à reflux (de THF/ Et_3N).

Le film de NPs assemblées à température ambiante est beaucoup moins dense (Figure 77a) que le film obtenu en effectuant la réaction de click à reflux Figure 77b). La densité de NPs est calculée en comptant le nombre de NPs présentes par micromètre carré sur les images MEB (Figure 77). Dans les mêmes conditions la densité de NPs obtenue en faisant la réaction de click à température ambiante ($1\,200\text{ NP}/\mu\text{m}^2$ correspondant à 15 % de la densité maximale théorique) est six fois inférieure à celle obtenue en chauffant à reflux ($7\,400\text{ NP}/\mu\text{m}^2$, soit 92 %). Chauffer le milieu réactionnel augmente donc la cinétique de la réaction de click et donc la densité des films de NPs obtenus. En effet, la température augmente la cinétique de la réaction et donc la densité finale des assemblages.

I.3.2 Atmosphère de réaction

L'influence de l'atmosphère de réaction a été étudiée, en effectuant deux expériences d'assemblage de NP-N₃ sur une SAM-CC sous atmosphère contrôlée (sous argon) et sous air. Pour effectuer l'assemblage sous argon, la suspension de NP-N₃ contenant le catalyseur est dégazée par bullage d'argon pendant au moins 5 minutes, la SAM est immédiatement rajoutée et l'assemblage est effectué à reflux sous atmosphère d'argon. Les films de NPs obtenus sont caractérisés par MEB (Figure 78). Les conditions opératoires utilisées sont celles décrites dans le paragraphe I.2.1, cependant ces expériences ont été effectuées à temps court (1h) pour comparer plus précisément l'effet de ce paramètre.

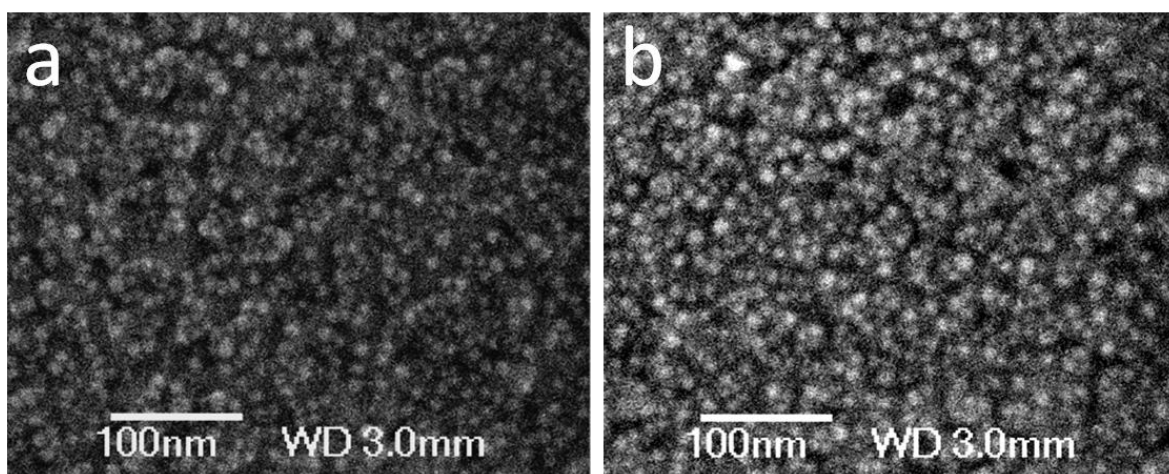


Figure 78 : clichés MEB des films de NPs en effectuant la réaction sous air et sous atmosphère contrôlée d'argon.

Les images MEB indiquent que les deux films présentent un nombre non négligeable de NPs mais que le film de NPs assemblées sous air (Figure 78a) est moins dense que celui assemblé sous atmosphère d'argon (Figure 78b).

La densité en NPs dans le film obtenu en effectuant la réaction de click pendant une heure sous air est $2\,200\text{ NP}/\mu\text{m}^2$ soit 27 %, celle obtenue en faisant l'assemblage sous argon est de $3\,200\text{ NP}/\mu\text{m}^2$ soit 40 %. La réaction de click étant catalysée par le cuivre à l'état d'oxydation (I), l'atmosphère d'argon empêche l'oxydation d'une partie du catalyseur en cuivre (II) qui ne catalyse pas la réaction. Le film obtenu sous air présente une densité non négligeable car le catalyseur utilisé est fonctionnalisé par des ligands qui diminuent le risque d'oxydation du cuivre. Il est donc possible d'effectuer l'assemblage sous air mais avec des temps de réaction plus longs ou en utilisant une quantité de catalyseur plus importante pour compenser la quantité de catalyseur oxydé.

I.3.3 Quantité de triéthylamine

L'influence de la présence de triéthylamine a été étudiée en comparant un film obtenu après 48h de réaction de click dans les conditions de référence (décrites dans le paragraphe I.2.1) avec un film obtenu en diminuant le volume de triéthylamine par 10 dans le milieu réactionnel. Ce film sera noté 1 % Et₃N et le film de référence sera noté 10 % Et₃N.

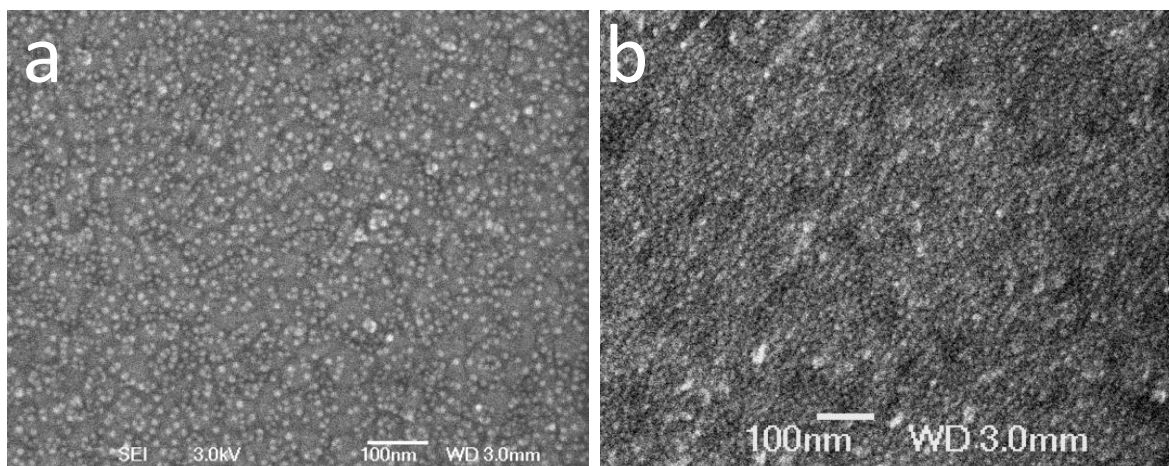


Figure 79 : clichés MEB des films de NPs en présence de (a) 1% et (b) 10% de triéthylamine dans le milieu réactionnel de chimie click.

Les NPs sont beaucoup moins nombreuses sur le film 1 % Et₃N que sur le film 10 % Et₃N. La densité en NPs dans le film 1 % Et₃N est 950 NPs/ μm² soit 12 % de la densité théorique maximale, soit plus de sept fois inférieure à celle du film 10 % Et₃N qui est 7400 NPs/ μm² soit 92 %. Ceci confirme le rôle actif joué par la triéthylamine dans la réaction de chimie click. La triéthylamine est une base qui facilite la réaction de chimie click en rendant plus labile la liaison C_{sp1}-H de la fonction alcyne. Son rôle est prépondérant dans nos conditions opératoires.

I.3.4 Influence du catalyseur

L'influence de la nature et de la quantité de catalyseur sur la réaction de click a été étudiée.

I.3.4.1 Catalyse par [CuBr(PPh₃)₃]

Afin d'étudier l'influence de la quantité catalyseur, un film obtenu après 1h de réaction de click dans les conditions de référence (décrites dans le paragraphe I.2.1) (noté film 3 % [CuBr(PPh₃)₃]) est comparé à un film obtenu en diminuant la quantité de catalyseur par 10 (noté film 0.3 % [CuBr(PPh₃)₃]). Ce test est effectué à temps court pour mieux évaluer l'effet de ce paramètre.

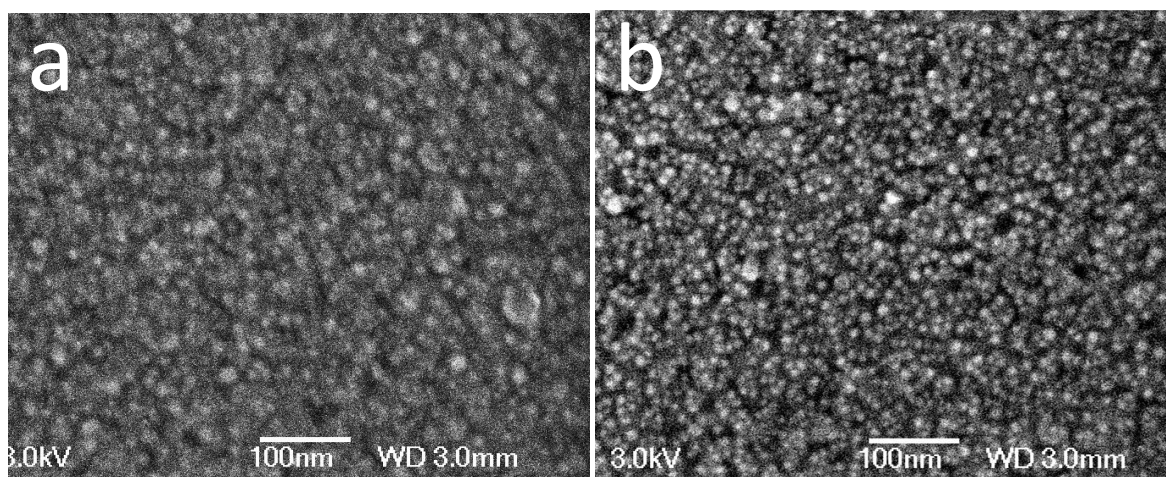


Figure 80 : clichés MEB des films de NPs en présence de(a) 0.3% et (b) 3% de catalyseur $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$ (en % massique par rapport aux NPs) dans le milieu réactionnel de chimie click.

La densité est plus faible (Figure 80a) dans le film obtenu en divisant par 10 la quantité de catalyseur (film 0.3 % $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$) que dans le film (3 % $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$) obtenu après 1 h de click dans les conditions de référence (Figure 80b). La densité du film 0.3 % $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$ (1080 NPs/ μm^2 soit 13 %) est trois fois plus faible que celle du film 3 % $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$ qui est de 3 200 NP/ μm^2 soit 40 %. Une quantité de catalyseur suffisante est nécessaire pour activer la réaction de chimie click pour un temps donné.

I.3.4.2 Catalyse par l'iodure de cuivre (Cu-I TBTA)

Afin de voir s'améliorer la cinétique d'assemblage qui est relativement lente pour obtenir une monocouche dense (48 h), l'assemblage de NPs a été effectué en présence d'iodure de cuivre Cu-I stabilisé par un ligand le tris-(benzyltriazolylmethyl)amine (TBTA). Ce ligand particulièrement stabilisant pour le cuivre a été introduit par Fokin *et al.*¹⁷⁸ Cette association catalyseur ligands est décrite comme particulièrement efficace pour la réaction de click. Le complexe de cuivre par le TBTA est obtenu en faisant réagir un mélange équimolaire de Cu-I et de TBTA. La masse de cuivre a été maintenue identique à celle utilisée avec le $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$ dans les conditions de référence soit 3 % massique par rapport à la masse de NPs.

La réaction d'assemblage a été effectuée selon les conditions de référence (à part le temps de réaction) en remplaçant le catalyseur $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$ par Cu-I/TBTA et en réalisant l'assemblage à différents temps.

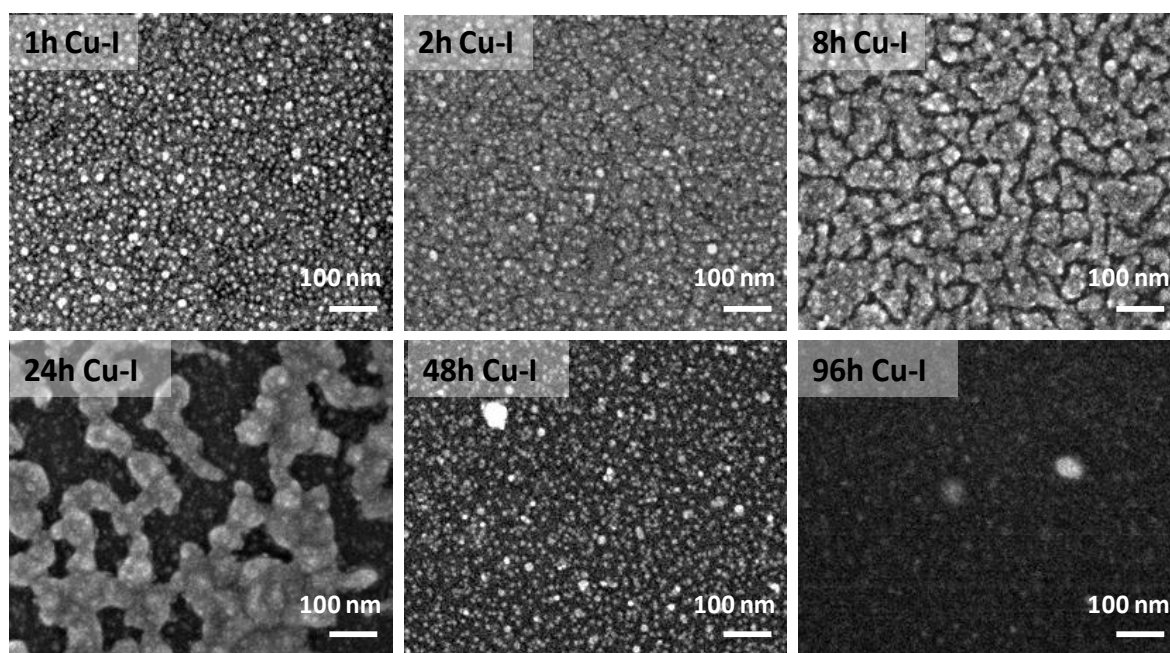


Figure 81 : clichés MEB des films de NPs obtenus en effectuant la réaction de chimie click à différents temps de réaction en présence de iodure de cuivre stabilisé par le TBTA.

Les films obtenus après des temps courts de réaction présentent une densité relativement élevée (après 1 h : 3250 NP/ μm^2 soit 41 % de la densité maximale théorique), cependant à partir de 8 heures de réaction des crevasses apparaissent aux joints de grains d'or et la couche d'or se dégrade d'autant plus rapidement que le temps de réaction augmente. Sur les clichés de MEB, des zones sombres apparaissent à partir de 24 heures de réaction correspondant aux zones où la couche d'or a complètement disparu. Après 96 heures de réaction, la couche d'or a été entièrement détruite (Figure 81-96 h). Ces résultats montrent que si le ligand TBTA augmente la cinétique de la réaction d'assemblage, la présence d'ions iodure semble altérer la couche d'or. La dégradation de la couche d'or peut être due à la formation de sels mixtes d'or et d'iode. En outre l'iode est décrit dans la littérature comme capable de dissocier les liaisons soufre-or.¹⁷⁹ Bien que l'iodure de cuivre soit un bon catalyseur pour la réaction de chimie click, il n'est pas adapté à notre approche de dépôt sur des SAMs préparées sur des substrats d'or.

I.3.5 Effet de la stabilité des NPs : influence de la longueur de chaîne du ligand

Des NPs fonctionnalisées par l'acide 2-azidoéthylphosphonique ($\text{H}_2\text{PO}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}_3$ noté AP2N₃) ont été assemblées dans les conditions de référence à différents temps. Comme décrit dans le paragraphe 0 du chapitre II, les NP11@AP2N₃ ne sont pas stables en suspension dans le THF. La réaction de click est donc effectuée dans un mélange THF/DMF (9/1 en volume) à différents temps.

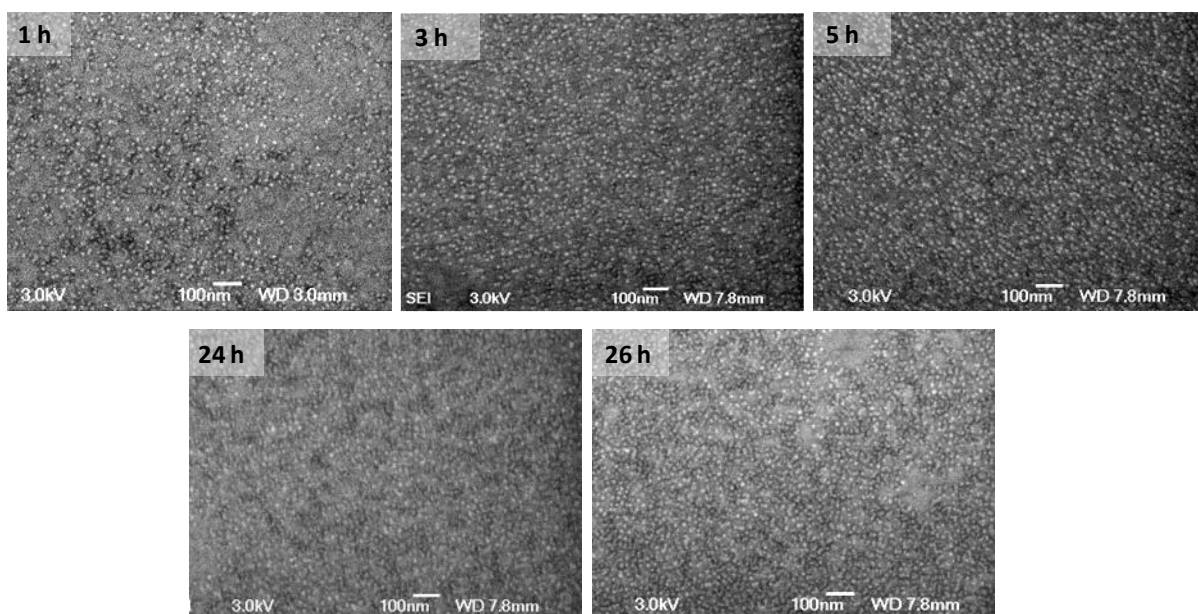


Figure 82: clichés MEB de films de NPs NP11@AP2N₃ assemblés à différents temps de réaction de chimie click.

La densité de NPs NP11@AP2N₃ augmente avec le temps de réaction de chimie click. Le film de NPs obtenu après 26h de réaction n'est pas totalement dense car des zones vides sont visibles dans le film (Figure 82). Après 48 h de réaction de très gros agrégats sont présents sur le film.

En effet, dans les conditions de référence décrites dans le paragraphe I.2.1, il n'est pas possible d'obtenir un film dense car les NPs s'agrègent dans le milieu réactionnel après 48h de réaction. Comme le montrent les mesures granulométriques présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Caractérisation par granulométrie du diamètre hydrodynamique des NPs dans un mélange THF/DMF(9/1) à t=0 et après 48h dans les conditions de référence de click

| échantillon | solvant | Diamètre (MET) | Diamètre hydrodynamique |
|--------------------------------|---------------|----------------|-------------------------|
| NP11@ AP2N ₃ (t=0) | THF/DMF (9/1) | 11,1 nm | 13,5 nm |
| NP11@AP2N ₃ (t=48h) | THF/DMF (9/1) | 11,1 nm | 850 nm |

Dans le cas du ligand AP2N₃ la stabilité en suspension des NPs est donc un facteur limitant la densité de NPs dans les films : les NPs n'étant pas stables sur un temps suffisamment long pour obtenir un film dense par réaction de chimie click.

I.3.6 Etude de la cinétique de réaction

L'influence du temps de réaction de chimie click sur la densité des assemblages a été étudiée en assemblant des NP@AP12N₃ sur des SAM-CC dans les conditions de référence, en faisant varier le temps d'assemblage.

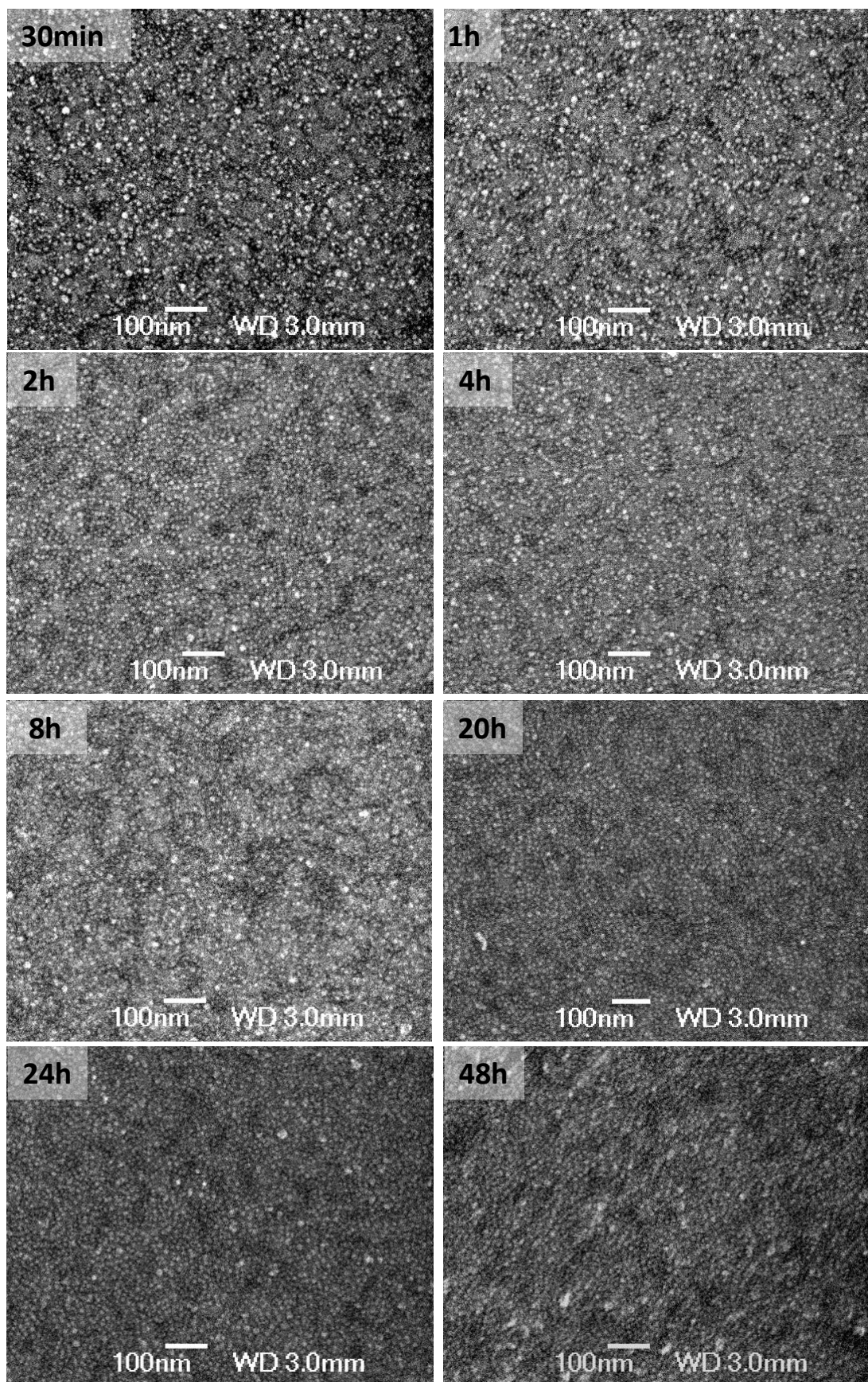


Figure 83 : clichés MEB à un grossissement de 50 000 de films de NPs assemblés à différents temps de réaction de chimie click.

Les images MEB des différents films montrent que la densité augmente avec le temps d'assemblage. Les NPs ont été dénombrées sur les clichés MEB et la densité a été calculée. L'écart type de la densité a été évalué en comparant les densités obtenues pour différents clichés (différentes zones) d'un même échantillon.

Par ailleurs, l'épaisseur du film de NPs a été évaluée en ellipsométrie selon la méthode décrite dans le paragraphe I.2.2.3 de ce chapitre.

La Figure 84 présente l'évolution de la densité (évaluée par MEB) et de l'épaisseur (évaluée par ellipsométrie) en fonction du temps de réaction de click.

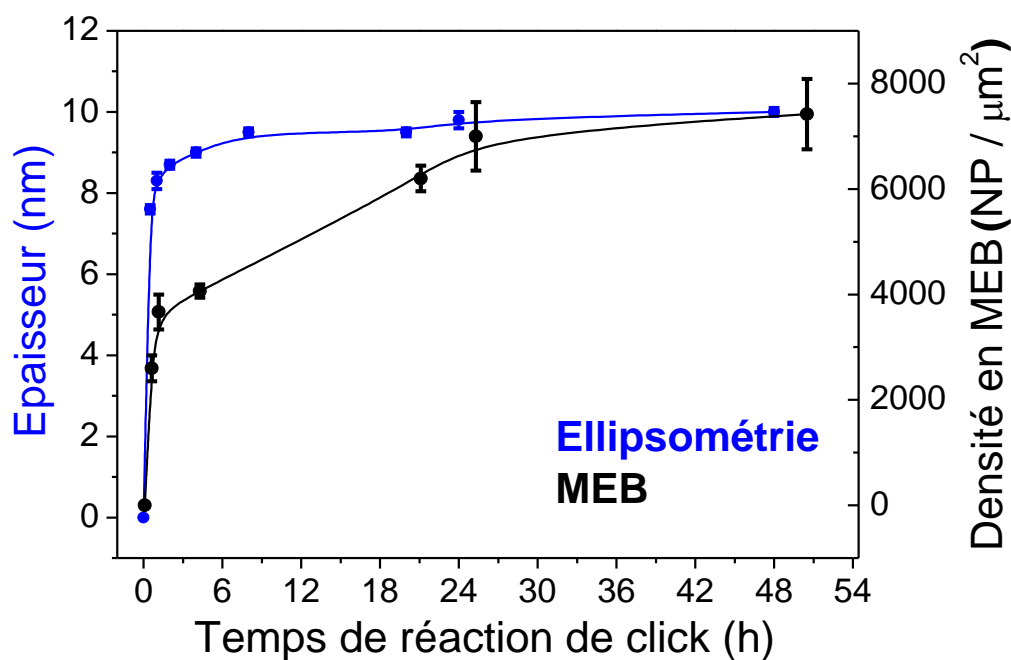


Figure 84 : évolution de la densité en NPs (évaluée par MEB) et de l'épaisseur du film de NPs (caractérisée par ellipsométrie) en fonction du temps de réaction de chimie click.

L'épaisseur de la monocouche de NPs augmente non linéairement avec le temps de réaction de chimie click. L'assemblage se fait rapidement au départ puis de moins en moins rapidement. Cette tendance est aussi confirmée par l'évaluation de la densité des NPs par MEB. La densité atteint 50 % de la densité finale en moins de 4 heures de réaction de chimie click puis 44 heures sont nécessaires pour assembler le reste des NPs. Ceci peut s'expliquer par la diminution de sites accessibles sur la SAM lorsque le nombre de NPs assemblées augmente. L'épaisseur de NPs mesurée en ellipsométrie présente un palier à partir de 20 heures de réaction, en MEB, la densité atteint un maximum après 48 heures de réaction de chimie click et le nombre de NPs est 7400 ± 600 NPs par μm^2 ce qui correspond à 92 % de la valeur maximale théorique

Ainsi il est possible de moduler la densité des NPs au sein des assemblages en contrôlant le temps d'assemblage.

I.4 Contrôle de la nanostructure par modulation de la fonctionnalité de surface de la SAM

Nous avons vu dans les expériences de contrôle qu'une couche auto-assemblée composée de molécules terminées par des groupements méthylène (CH_3) était inactive vis-à-vis de la réaction de click et que les NPs ne s'assemblaient pas sur une telle SAM. A l'inverse, dans les conditions de référence une monocouche dense et homogène de NPs a été obtenue en effectuant l'assemblage sur une SAM composée de molécules terminées par des alcynes. Des SAMs mixtes ont été préparées à partir de solutions de mercaptododécane (thiol- CH_3) et de mercaptoundécyne (thiol-CC) suivant différents ratios molaires.

Les SAMs sont notées SAM- CH_3 , SAM-20CC, SAM-50CC, SAM-80CC et SAM-CC en fonction du ratio molécules présentes dans les solutions utilisées pour préparer les SAMs (respectivement 0, 20, 50 80 et 100% de mercaptoundécyne). Les NPs ont été assemblées sur les SAMs mixtes dans les conditions de click de référence. La Figure 85 représente schématiquement l'assemblage de NPs assemblées sur ces SAMs mixtes et les clichés MEB des films obtenus.

D'après la Figure 85, nous pouvons dire que plus le ratio de molécules permettant la réaction de click (CC) est important plus la densité des assemblages obtenus est importante. En revanche la densité ne semble pas varier linéairement avec le ratio de molécules actives dans la solution ; en effet l'assemblage sur la SAM-20CC conduit à une très faible densité. De même sur la SAM-50CC les NPs s'assemblent préférentiellement aux joints de grains puis sur la SAM-80CC les NPs s'assemblent aussi sur les terrasses des grains d'or. L'assemblage des NPs dans un premier temps aux joints de grains confirme les résultats observés par Pichon *et al.* lors de l'assemblage par interactions faibles de NPs d'oxydes de fer sur des SAMs mixtes CH_3/COOH . En effet, les molécules portant le groupement de tête fonctionnel s'assemblent préférentiellement sur les sites de haute énergie (joints de grains).

Le ratio des molécules composant les SAMs n'est pas forcément le même que le ratio de molécules en solution. En effet, nous avons vu dans le chapitre I, d'après l'étude de Tielens *et al.* que certaines proportions de molécules dans une SAM mixte n'étaient pas favorisées, ce qui peut favoriser un assemblage des molécules dans la SAM ne respectant pas le ratio molaire présent en solution.⁶⁶ De plus Pichon *et al.* ont constaté qu'un type de molécules pouvait être remplacé par un autre type de molécule même après formation de la SAM.⁶⁹

L'assemblage peut être une signature de l'organisation de la SAM mixte. Deux hypothèses sont possibles :

- la quantité de molécules de mercaptoundécyne effectivement présentes dans la SAM-20CC peut être inférieure à la quantité présente en solution (20 %).
- Les fonctions alcyne portées par les molécules de mercaptoundécyne contenues dans la SAMs ne sont pas suffisamment accessibles pour effectuer la réaction de chimie click

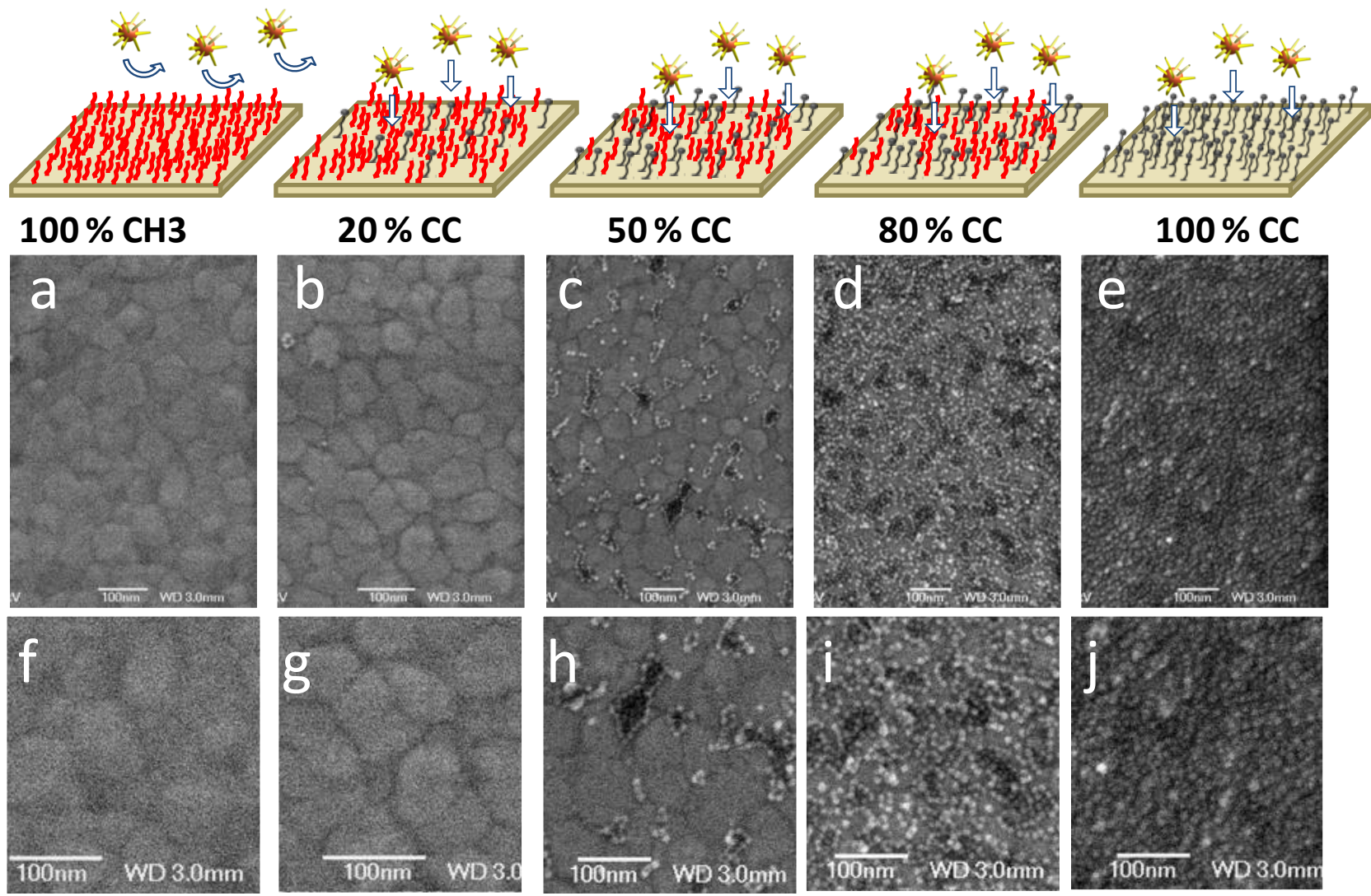


Figure 85 : représentations schématiques et clichés MEB à un grossissement de 100 000 de films de NPs assemblées sur des SAMs préparées à partir de solution de thiols contenant (a,f) 100% de fonctions CH₃ (b,g) 20% de fonctions CC (c,h) 50% de fonctions CC (d,i) 80% de fonctions CC et (e,j) 100% de fonctions CC.(f-j) correspondent à des agrandissements des clichés (a-e)

Les techniques d'analyses utilisées jusqu'à présent pour caractériser les SAM (PM-IRRAS, ellipsométrie et XPS), se sont avérées être inadaptées pour déterminer la composition des SAMs mixtes comportant des groupements alcynes et méthylène à leur surface. Les caractérisations structurales des SAMs mixtes par STM,ⁱⁱⁱ et des modélisations^{iv} sont donc en cours pour faire le lien entre la nanostructure des SAMs et celle des films de NPs obtenus après assemblage par click.

Des NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'acide oléique avaient été déposées par Pichon et al. sur des SAMs mixtes de mercaptododécane et l'acide-11-mercaptoundécanoïque selon le procédé décrit dans le chapitre I. Ils avaient obtenu une même densité de NPs sur les SAMs contenant différents ratios de molécules portant les groupements fonctionnels (SAM-20COOH, SAM50COOH et SAM-80COOH). Cependant, la répartition des NPs dans les films était différente selon la composition de la SAM mixte (cf. chapitre I, Figure 16). En effet les SAM-20COOH présentaient une nanostructure en domaines où les NPs étaient proches les unes des autres tandis que les SAM-80COOH présentaient une nanostructure composée de NPs réparties de façon statistique et non serrées les unes aux autres. Ces résultats avaient montré un assemblage contrôlé par la structure des SAMs mixtes mais surtout par les interactions dipolaires qui favorisent les réarrangements des NPs.

Dans notre cas, les NPs semblent s'assembler plutôt individuellement et la densité en NPs dans les films augmente avec la quantité de groupements fonctionnels présents dans la SAM. L'ancrage des NPs sur la SAM seulement possible par la réaction de chimie click limite les réarrangements des NPs sur la SAM.

La nanostructure peut être contrôlée en modulant l'activité des SAMs et la densité des NPs dans le film augmente lorsque la quantité de groupements fonctionnels actifs dans la SAM augmente.

I.5 Bilan de l'assemblage par click des NP11

L'assemblage de NPs par chimie click a été étudié pour un système de référence composé de NPs sphériques de 11 nm de diamètre (NP11). Dans un premier temps nous avons déterminé les conditions nécessaires pour obtenir une couverture totale de la surface sous forme de monocouche homogène de NPs. La réaction de chimie click est favorisée, sous atmosphère inerte, en présence de triéthylamine et de catalyseur, en chauffant le milieu réactionnel et en effectuant l'assemblage pendant des temps relativement longs. La triéthylamine est une base qui facilite la réaction de chimie click en rendant plus labile la liaison C_{sp^1} -H de la fonction alcyne.

La présence d'un catalyseur est nécessaire car la réaction ne se fait pratiquement pas en l'absence de cuivre (I). Nous avons mis en particulier en évidence que l'iodure de cuivre en combinaison avec le ligand TBTA était un bon catalyseur pour la réaction de click mais à cause de sa réactivité trop importante vis-à-vis de l'or, il ne peut pas être utilisé pour l'assemblage de NPs sur des substrats d'or. L'utilisation de $[CuBr(PPh_3)_3]$ permet de catalyser efficacement la réaction de click sans attaquer les substrats d'or. En outre, la stabilité des NPs s'est avérée être un paramètre crucial pour l'assemblage homogène en 2D des NPs. Les NPs doivent rester stables dans le milieu réactionnel pendant tout le temps nécessaire à l'assemblage des NPs par click.

ⁱⁱⁱ Collaboration avec Jean Luc Bubendorff et Laurent Simon, IS2M Mulhouse

^{iv} Collaboration avec Frederik Tielens, LRS, UPMC, Paris

Dans un premier temps des monocouches denses de NPs ont été obtenues et caractérisées puis, dans un second temps, la nanostructure a été contrôlée en modulant la cinétique de la réaction ou la fonctionnalité de la surface de la SAM. Le contrôle de la cinétique a permis d'obtenir des assemblages de densité contrôlée avec une répartition spatiale homogène des NPs dans le film.

La modulation de l'activité des SAMs en préparant des SAMs mixtes composées de différents ratios de molécules actives et inactives vis-à-vis de la click a permis d'obtenir des films de densité variable. Cette étude sur les SAMs mixtes CC/CH₃ et sa comparaison avec l'étude préalablement menée sur des SAMs mixtes COOH/CH₃ ont permis de montrer que l'assemblage par réaction de chimie click permet un meilleur contrôle de la densité de NPs dans l'assemblage et limite l'assemblage par réarrangements des NPs dus aux interactions dipolaires.

II) Assemblage de NPs de différentes tailles et morphologies

La méthode d'assemblage de NPs par chimie click ayant été mise en place pour des NPs sphériques de 11 nm de diamètre, nous avons voulu démontrer que cette méthode était versatile et pouvait donc être déclinée à des NPs de différentes tailles et morphologies.

Des NPs sphériques de 20 nm de diamètre (NP20), des nanocubes de 16 nm d'arrête (NC16) et des nanotétrapodes de 24 nm d'arrête (NT24) ont ainsi été assemblées.

Par rapport aux NPs sphériques, les NPs cubiques devraient conduire à un assemblage plus compact et des interfaces augmentées entre les NPs ce qui devrait favoriser les propriétés magnétiques des assemblages. Les NPs tétrapodes NT24 ayant une morphologie incurvée, elles devraient présenter un comportement intermédiaire entre celui des NPs sphériques et des NPs cubiques.

II.1 NPs sphériques NP20

Les NPs sphériques (NP20) ont une aimantation à saturation supérieure à celle des NP11 (cf. chapitre II, I.4.3) ce qui implique des interactions dipolaires plus importantes entre NPs qui pourraient jouer un rôle dans l'assemblage des NPs par chimie click et ainsi conduire à de nouvelles nanostructures.

II.1.1 Assemblage dans les conditions définies pour le système de référence

Des NP20 fonctionnalisées par l'acide 12-azido-dodécyl-phosphonique (H₂PO₃(CH₂)₁₂N₃ noté AP12N₃) ont été assemblées sur des substrats fonctionnalisés par une couche auto-assemblée de mercaptoundécyne (SAM-CC).

L'assemblage de NP20 par chimie click a été effectué en mettant en contact une SAM-CC avec une suspension de NP20@AP12N₃ dans le THF (5ml, C=5mg/ml). La réaction est effectuée dans les conditions de référence définies pour les NP11.

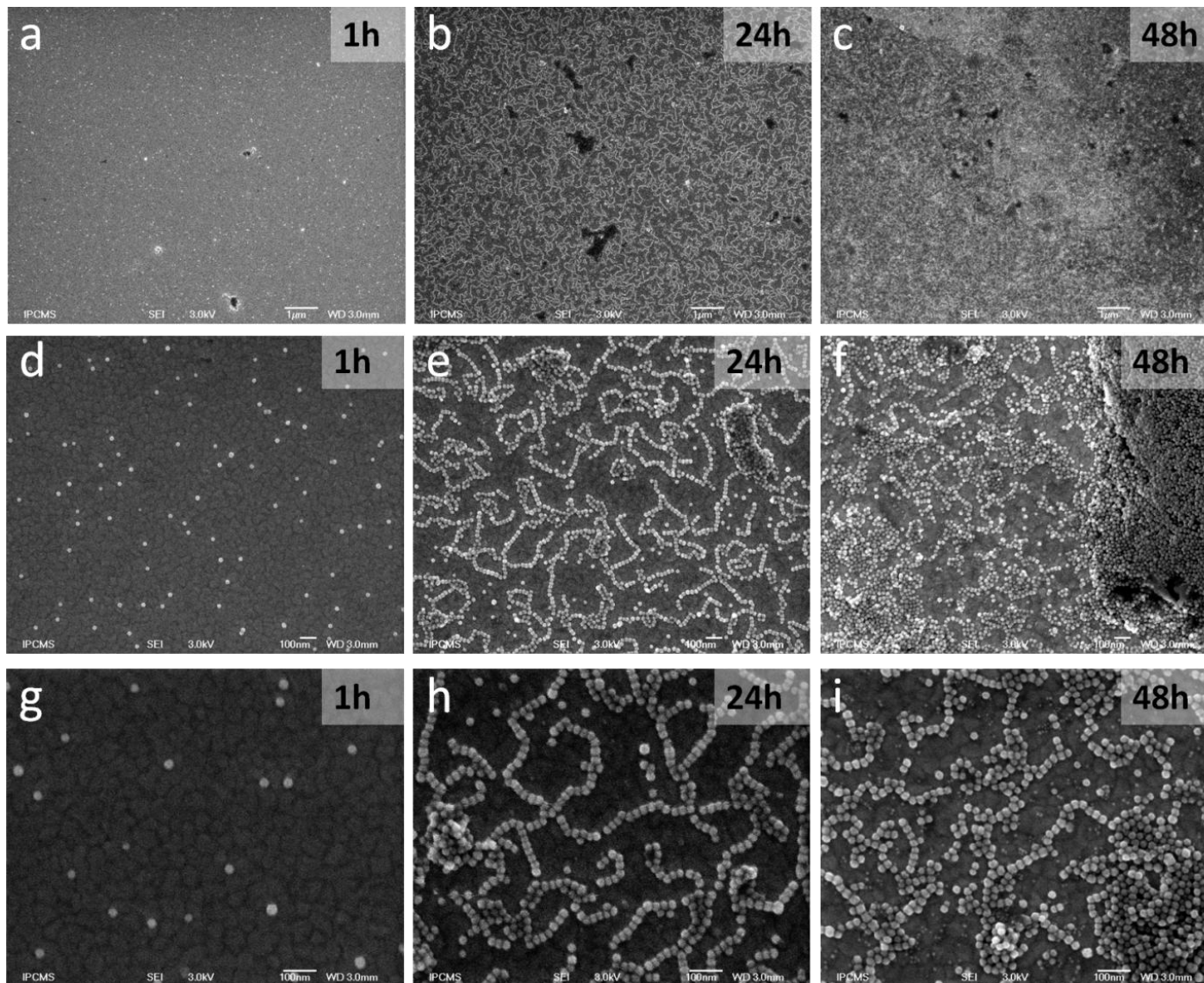


Figure 86 : clichés MEB à un grandissement (a, b, c) de 10 000, (d, e, f) de 50 000 et (g, h, i) de 100 000 de films de NPs de 20 nm assemblées après (a, d, g) 1h, (b, e, h) 24h, (c, f, i) 48 h de réaction de chimie click.

La Figure 86 présente les clichés MEB à différents grossissements des assemblages de NP20 obtenus après 1h, 24h et 48h de réaction. A faible grossissement (clichés a, b, c) les assemblages semblent homogènes après 1h et 24h de réaction tandis que le film obtenu après 48h de réaction présente de gros agrégats 3D visibles sur la droite du cliché MEB (Figure 86c et f). Les clichés à plus fort grossissement permettent d'observer les différentes nanostructures. La densité maximale théorique est égale à $2390 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ pour les NP20. Au bout d'une heure de réaction, des NPs isolées sont assemblées sur le substrat et la densité est faible ($17 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ soit $<1\%$ de la densité maximale théorique). Après 24h d'assemblage par chimie click des « structures en collier » sont observées sur le substrat (cf. Figure 86e). Cette nanostructure peut s'expliquer par les fortes interactions dipolaires entre les NP20. L'assemblage des NPs étant effectué dans un bain d'huile comportant un barreau aimanté en rotation (voir montage Figure 70), la mobilité des NPs est augmentée ce qui leur permet de s'assembler en collier en solution afin de refermer les lignes de champs ce qui correspond à la configuration magnétique la plus stable.

Tableau 30 : Densité mesurée pour les films de NPs de 20 nm en fonction du temps d'assemblage

| Temps de click | Densité de NPs dans le film ($\text{NPs}/\mu\text{m}^2$) | Densité de NPs dans le film (% par rapport à la densité maximale théorique) |
|----------------|--|---|
| 1 h | $17 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ | $< 1\%$ |
| 24 h | $507 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ | 21 % |
| 48h | $730 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ | 31 % |

Après 48h de réaction de click de très gros agrégats sont présents dans certaines zones du film (cf. Figure 86f). En effet, les NP20 ayant une aimantation plus élevée que celle des NP11, elles présentent de plus fortes interactions dipolaires et sont donc plus susceptibles de s'agréger en solution.

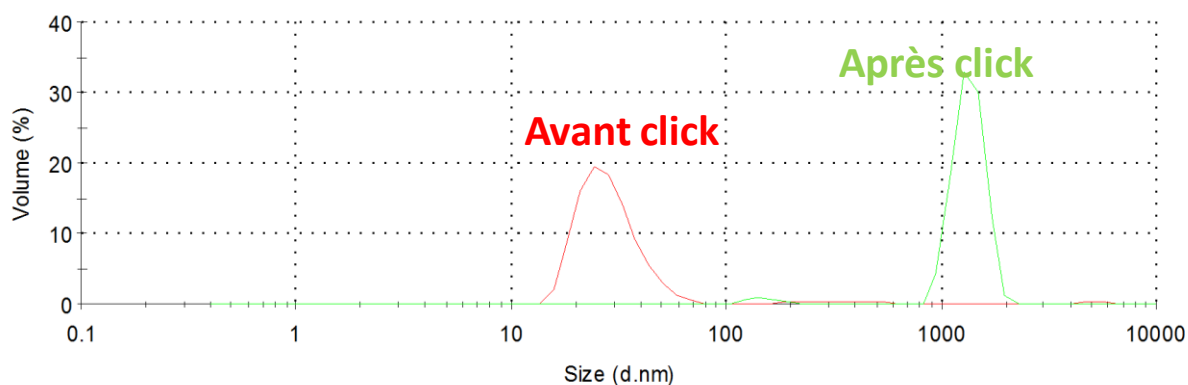


Figure 87 : Granulométrie de la suspension de NP20 avant et après (t=48 h) la réaction de chimie click.

C'est pourquoi la stabilité des NP20@AP12N3 dans les conditions de click a été étudiée par granulométrie (Figure 87) à $t=0$ et après 48h. Le diamètre hydrodynamique moyen, centré autour de 25 nm avant la réaction de click, augmente fortement pendant l'assemblage. Après 48h, le diamètre hydrodynamique des NPs est supérieur à un micromètre avec une faible population centrée autour de 120 nm. Les très gros agrégats présents sur le film pour des temps d'assemblage longs sont donc dus à l'aggrégation des NP20 dans le temps. Les NP20 ne sont donc pas suffisamment stables dans le

milieu THF/Et₃N (9/1) utilisé pour la réaction de chimie click. Or, les NP20 sont stables dans le THF, ce qui suggère que la triéthylamine soit la cause de l'agrégation des NPs.

De plus les densités de NPs obtenues dans les films de NP20 sont très inférieures à celles obtenues pour les NP11. La densité obtenue après 48 heures d'assemblages aboutit à une densité égale à 31 % du maximum théorique, tandis que dans les mêmes conditions, une densité égale à 92 % du maximum théorique était obtenue pour les NP11 après 48 heures d'assemblage.

Cette faible densité observée dans le cas des NP20 peut s'expliquer par le fait que ces NPs s'agrègent pendant le temps d'assemblage ce qui diminue la concentration en NPs isolées de la suspension de NPs.

Un autre facteur peut limiter la densité des assemblages. En effet, l'assemblage dépend du temps nécessaire à la réaction de click lorsque la NP est située à la surface de la SAM en présence du catalyseur et de triéthylamine, mais aussi de la probabilité que les NPs entrent en contact avec la surface de la SAM. Les NP20 étant plus volumineuses que les NP11, elles subissent une inertie plus grande que les NP11 et ont donc une mobilité en solution plus faible. Ce facteur pourrait limiter la cinétique d'assemblage.

Contrairement au cas des NP11 où un film dense de NPs était obtenu après 48 heures d'assemblage dans les conditions de référence, ces conditions expérimentales ne conduisent pas à la formation d'une monocouche dense de NPs après 48h de réaction. Les conditions d'assemblage définies pour le système de référence ne s'appliquent donc pas à tous les systèmes de NPs. Il faut donc optimiser l'assemblage pour chaque type de NPs.

II.1.2 Assemblage de NP20 en film dense : prévention de l'agrégation des NP20

Pour obtenir un film dense, il est nécessaire d'éviter l'agrégation des NP20. Pour cela la stabilité de la suspension des NP20 dans les conditions de click a été étudiée en faisant varier la quantité de triéthylamine dans le milieu réactionnel.

Le diamètre hydrodynamique moyen mesuré par DLS en fonction du temps et de la quantité de triéthylamine présente dans le milieu réactionnel est donné dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Caractérisation par granulométrie du diamètre hydrodynamique des NPs en fonction du temps et de la quantité de triéthylamine présente dans le milieu réactionnel

| temps | 0 % Et ₃ N (100 % THF) | 10 % Et ₃ N (90 % THF) | 50 % Et ₃ N (50 % THF) | 100 % Et ₃ N (0 % THF) |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0 h | 21 nm | 21 nm | 21 nm | 59 / 5560 nm |
| 24 h | 24 nm | 712 nm | 788 / 531 / 5560 nm | 7342 nm |

Les NP20 s'agrègent dans la triéthylamine comme l'indique la distribution non monomodale du diamètre hydrodynamique moyen même à t=0 (pics à 59 nm et à 5560 nm). A t=0, les NP20 sont stables dans les différents mélanges de THF/Et₃N aux différents ratios et dans le THF (cf. Tableau 31). Dans la triéthylamine deux populations sont présentes dans le milieu (59 et 5560 nm), les NP20 sont donc déjà agrégées. Après 24 h dans les conditions de réaction de click, les NP20 sont encore stables

dans le THF mais sont agrégées dans la triéthylamine et dans les mélanges THF/Et₃N et la taille des agrégats est d'autant plus grande que la quantité de triéthylamine dans le milieu est grande.

Afin d'assembler les NP20 en film dense, des conditions d'assemblage permettant d'éviter l'agrégation des NPs doivent être déterminées. Dans le paragraphe I.3.3, l'importance de la triéthylamine dans la réaction de click a été mise en évidence. Cependant, nous avons vu que dès que la triéthylamine est présente à plus de 10 % en volume dans le milieu réactionnel de click les NP20 s'agrègent. L'assemblage de NP20 a donc été effectué dans un milieu réactionnel de click contenant 1% en volume de triéthylamine (99 % THF) et dans les conditions de référence pour les autres paramètres d'assemblage. Dans ces conditions expérimentales, un film dense de NPs a été obtenu après 48h de dépôt (Figure 88).

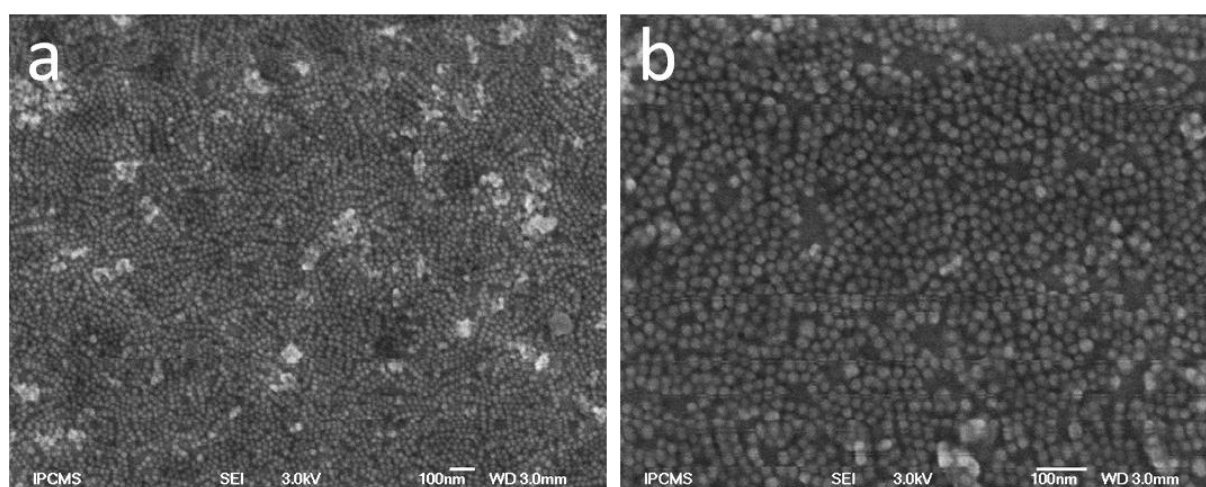


Figure 88 : clichés MEB à un grandissement (a) de 50 000, (b) de 100 000 d'un film de NPs de 20 nm assemblées après 48 h de réaction de chimie click dans un mélange à 1% de Et₃N (99%THF).

Les clichés MEB présentent un film homogène et avec très peu d'agrégats. La densité de l'assemblage est 1401 NPs/ μm^2 soit 59 % de la densité maximale théorique. De plus, on peut noter une tendance des NP20 à s'organiser en chaînes 1D au sein de la monocouche. Ce phénomène n'avait pas été observé pour les NP11, ce qui indique que dans le cas des NP20, les interactions dipolaires plus fortes qu'entre les NP11, participent à l'assemblage. Ceci confirme que chaque type de NPs constitue un système unique pour l'assemblage par chimie click.

Nous avons montré que dans le cas des NP11, diminuer la quantité de triéthylamine par 10 diminuait considérablement la densité car une densité de 12 % de la densité maximale théorique était obtenue. Pour les NP20, dans les mêmes conditions nous obtenons un film beaucoup plus dense (59 %). La densité reste plus faible que dans le film dense obtenu avec les NP11. La diminution de la quantité de triéthylamine pour éviter l'agrégation des NPs ou la plus faible mobilité de ces NPs pourraient expliquer cette différence.

L'assemblage des NP20 a été étudié. En diminuant la quantité de triéthylamine présente dans le milieu pour éviter l'agrégation de NPs dans le milieu réactionnel de chimie click, un film relativement dense a été obtenu. De plus, pour ce système différentes nanostructures : NPs isolées, structures en collier et film relativement dense, ont été ainsi obtenues.

II.1.3 Assemblage de NP20 en présence d'un champ magnétique

Les NP20 présentent de plus fortes interactions dipolaires et tendent à s'assembler dans des nanostructures originales comme les structures en collier observées sur les échantillons présentés sur la Figure 86. Ces nanostructures avaient été obtenues en présence d'un champ magnétique rotatif, car un barreau aimanté en rotation était présent dans le bain d'huile utilisé pour l'assemblage (Figure 70).

Nous avons donc étudié l'influence de l'application d'un champ magnétique dans une direction précise sur les nanostructures obtenues. L'assemblage de NPs a été effectué dans les conditions définies pour le système de référence (paragraphe I.2.1) en effectuant l'assemblage en présence d'un aimant (en Fer Néodyme Bore NdFeB d'aimantation perpendiculaire^v) collé sous l'erenmeyer (qui remplace de ballon) utilisé pour effectuer la réaction. Le montage est représenté schématiquement dans la Figure 89.

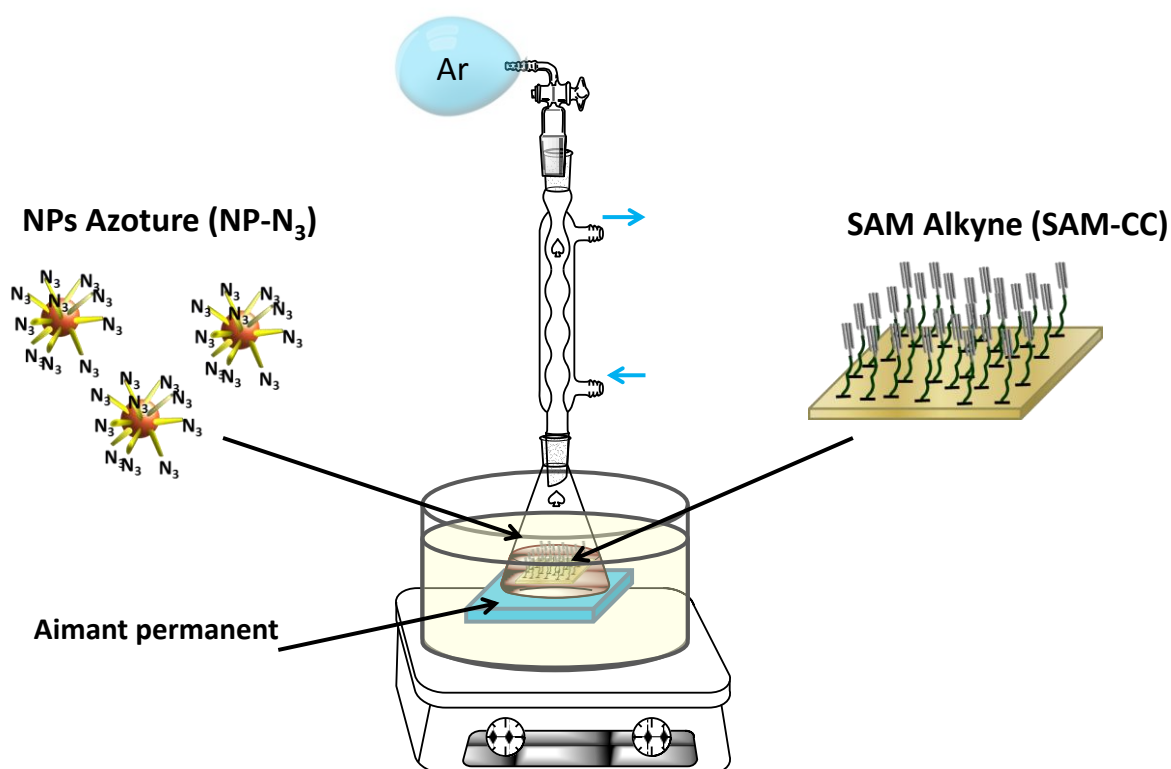


Figure 89 : Représentation schématique du montage utilisé pour l'assemblage de NPs (NP-N₃) sur un substrat (SAM-CC) par réaction de chimie click en présence d'un aimant permanent.

L'influence du temps de dépôt a également été étudiée et les images MEB des assemblages après 1h, 24h et 48h sont présentées dans la Figure 90.

^v information donnée par le fournisseur et vérifiée expérimentalement

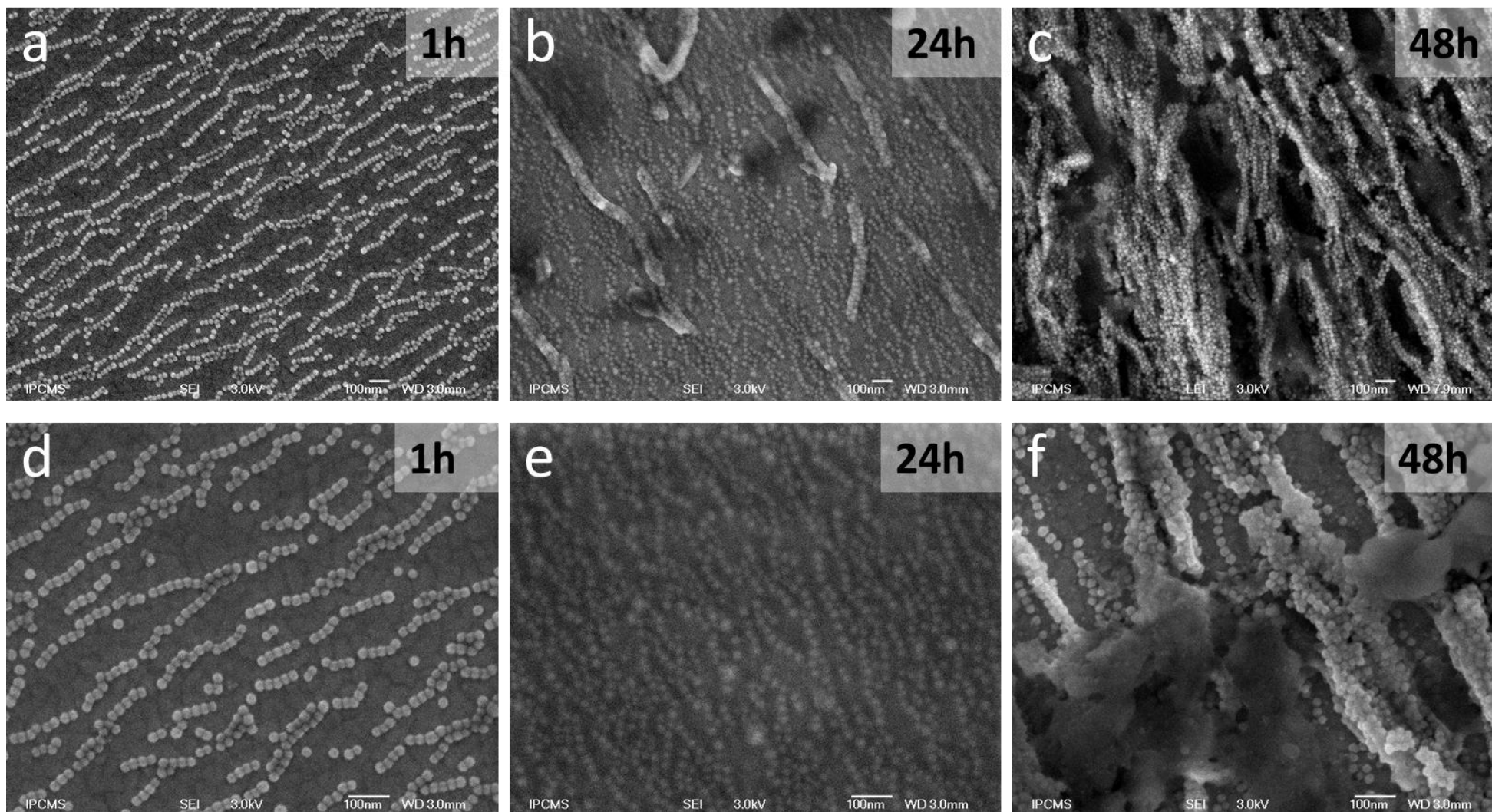


Figure 90 : clichés MEB à un grandissement (a, b, c) de 50 000, (d, e, f) de 100 000 de films de NPs de 20 nm assemblées en présence d'un champ magnétique après (a, d) 1h, (b, e) 24h, (c, f) 48 h de réaction de chimie click.

Des chaînes de NPs sont obtenues dans ces conditions et ces chaînes sont toutes orientées dans une même direction (cf. Figure 90). Ces chaînes de NPs sont présentes sur toute la surface de l'échantillon et sont alignées à très grande échelle comme le montre le cliché MEB à plus faible grandissement (cf. Figure 117). En outre, la densité de NPs après 1 heure d'assemblage est très supérieure à celle observée avec le montage initial (cf. Figure 86), ce qui suggère que les chaînes de NP20 se forment en solution et s'assemblent par réaction de click à l'état de chaînes. Néanmoins, le champ magnétique a une influence sur la densité finale des films car il peut tendre à rapprocher les NPs de la surface de la SAM et donc augmenter la probabilité de contact et d'assemblage par click des NPs sur la SAM. Les aimantations des NPs étant corrélées à cause des interactions dipolaires, les NPs déjà assemblées tendent à attirer les autres NPs vers elles, ce qui favorise d'autant plus l'assemblage que le nombre de NPs déjà assemblées est grand.

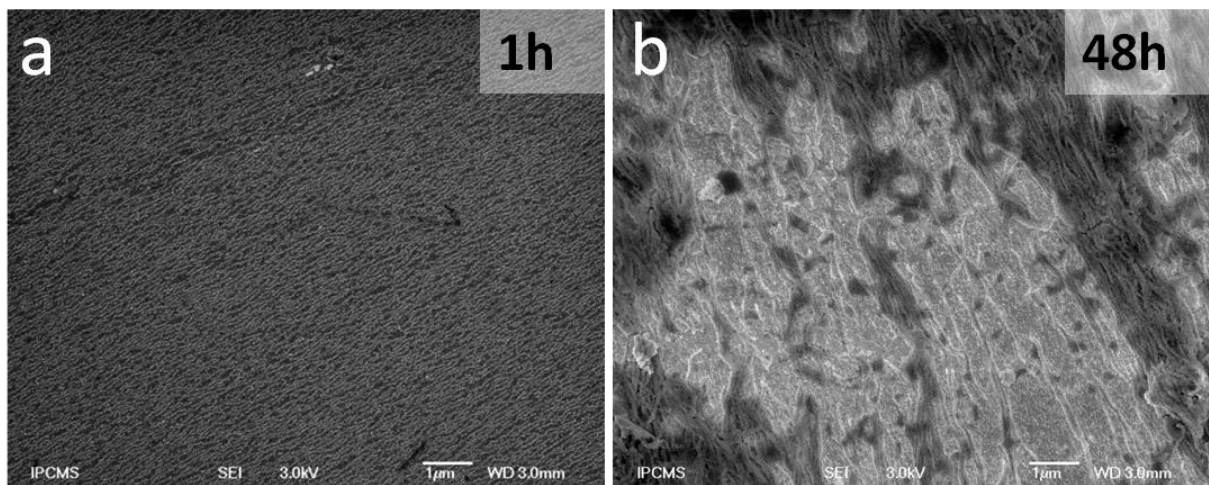


Figure 91 : clichés MEB à un grandissement de 10 000 de films de NPs de 20 nm assemblées en présence d'un champ magnétique après (a) 1h et (b) 48h de réaction de chimie click.

Lorsque le temps d'assemblage par réaction de click augmente, la densité de NPs dans le film augmente jusqu'à 24 h (Figure 90b) puis des chaînes de NPs se déposent sur les chaînes déjà formées (Figure 91). Après 48 heures d'assemblage, des multicouches de chaînes de NPs sont observées.

Ces nanostructures sont originales et présentent un grand intérêt pour l'étude des propriétés magnétiques. En effet, les NP20 à l'état de poudre sont superparamagnétiques (donc leur aimantation n'est pas bloquée à température ambiante) mais interagissent fortement entre elles. L'étude du magnétisme de ces nanostructures sera décrite en détails dans le chapitre suivant. En particulier, l'orientation des moments magnétiques dans les chaînes et les interactions dipolaires intra et inter chaînes seront étudiées par MFM et par holographie électronique.

II.2 NPs cubiques

Afin d'optimiser la compacité des assemblages, des NPs de morphologie cubique ont été assemblées.

L'assemblage de NPs cubiques par chimie click a été effectué en mettant en contact une SAM-CC avec une suspension de NC16@AP12N₃ dans le THF (5ml, C=5mg/ml). La réaction est effectuée dans les conditions de références définies pour les NP11 (I.2.1) pendant 1 heure et 48 heures.

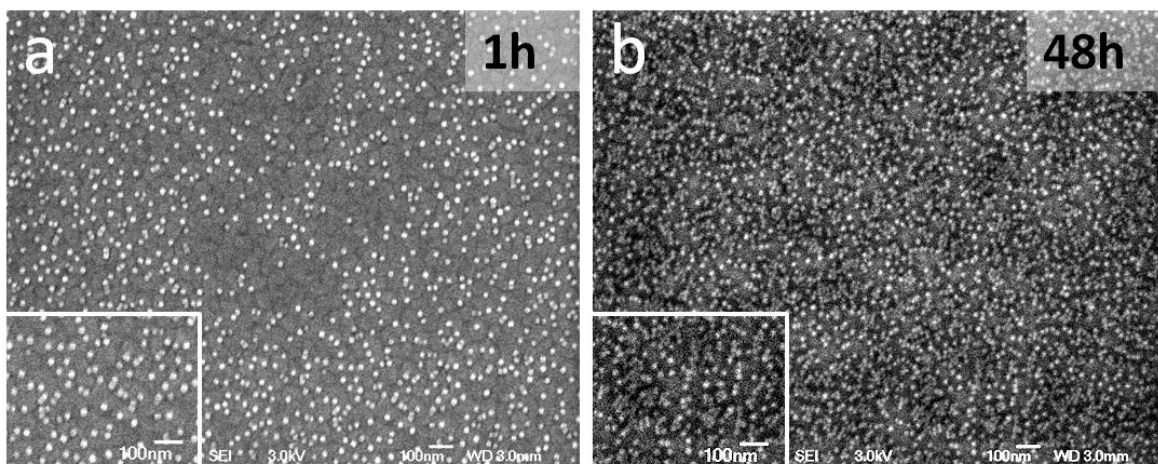


Figure 92 : clichés MEB à un grossissement de 50 000 de films de NPs cubiques assemblées après (a) 1h et (b) 48h de réaction de chimie click (insert : zoom du cliché MEB).

Les clichés de MEB présentent un film non dense et sans agrégats (Figure 92). Pour les NC16, la densité maximale théorique est de $3090 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. La densité de l'assemblage après 1 heure est de $210 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ ce qui correspond à 7 % de la densité maximale théorique et de $432 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ soit 14% après 48h d'assemblage.

Cette densité est très inférieure à celles constatées pour les NP11 et NP20 après 48h de réaction de click. Contrairement au NP20 où les NPs s'agrégeaient ce qui diminuait la concentration en NPs libres dans le milieu, les NC16 restent stables en suspension dans le milieu réactionnel pendant le temps d'assemblage. Dans le cas des NPs l'assemblage est donc limité par un autre paramètre que la stabilité en suspension des NPs dans le milieu. Il pourrait s'agir d'un problème de cinétique de réaction. En effet, il doit avoir une plus faible diffusion des NC16 vers la surface de la SAM ce qui limiterait la cinétique d'assemblage. Nous n'avons pas augmenté la quantité de triéthylamine dans le milieu afin de ne pas agréger les NC16@AP12N₃.

Nous avons vu dans le début de ce chapitre (1.3.4.2) que l'iodure de cuivre stabilisé par un ligand le TBTA était un catalyseur plus efficace pour la réaction de chimie click. Afin de voir si le catalyseur était l'élément limitant de l'assemblage des NPs, l'assemblage de NPs cubiques a été effectuée dans les mêmes conditions de référence, en remplaçant le $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$ par le Cu-I/TBTA .

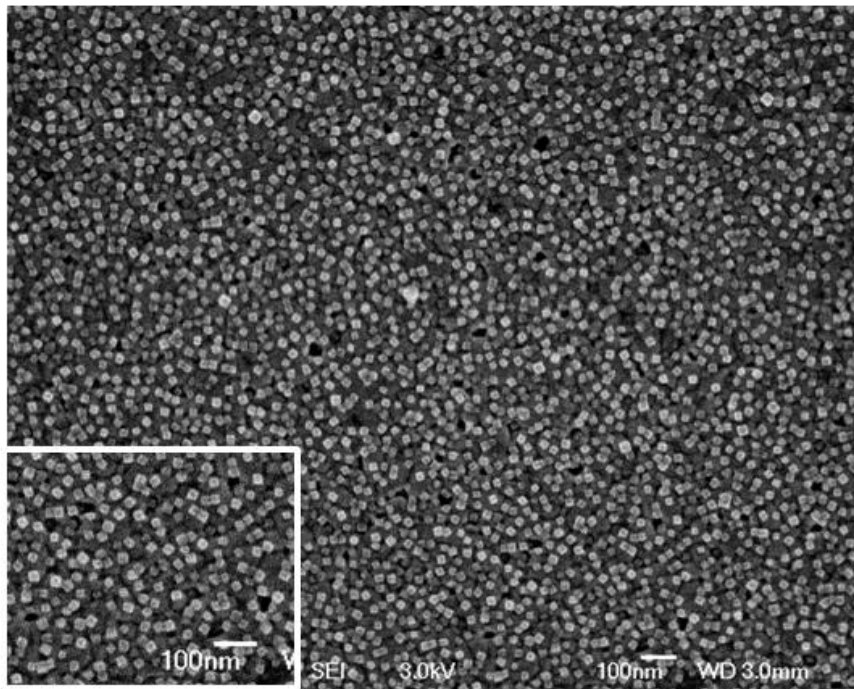


Figure 93 : cliché MEB à un grandissement de 50 000 du film de NPs cubiques assemblées après 48h de réaction de chimie click en présence d'iodure de cuivre (insert : zoom du cliché MEB).

En utilisant l'iodure de cuivre comme catalyseur, un film dense n'est toujours pas obtenu après 48 heures d'assemblage (et le substrat d'or est complètement détruit par endroits). Une hypothèse possible est que les NC16 ayant des faces planes, les molécules de ligands sont susceptibles d'être beaucoup plus compactes car mieux ordonnées que dans le cas des NPs sphériques (Figure 94), ce qui pourrait entraîner une gêne stérique et empêcher le catalyseur ou les fonctions alcyne de la SAM d'interagir avec les groupements azoture portés par les ligands.

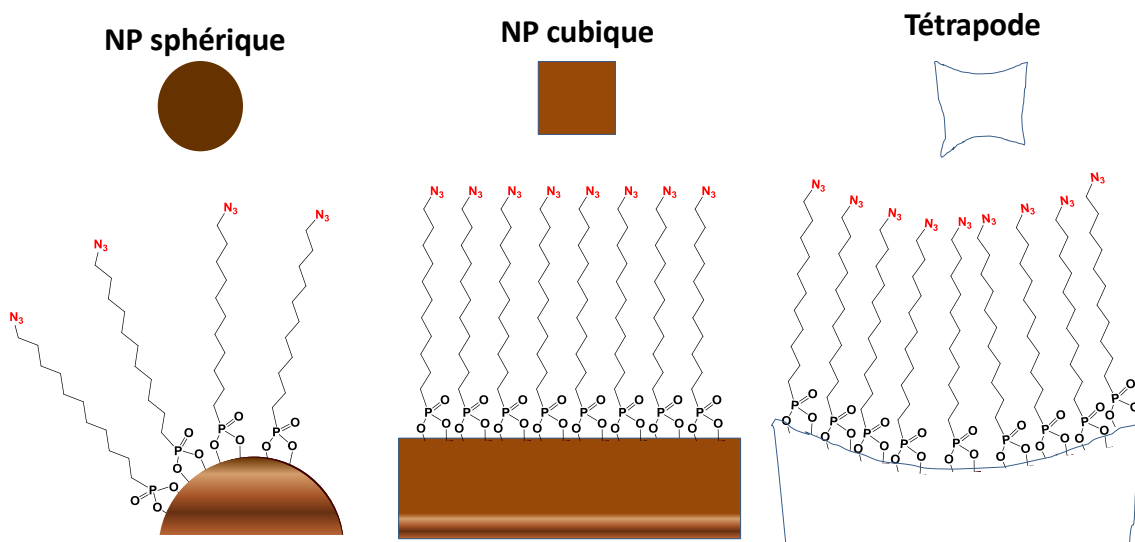


Figure 94 : représentation schématique de l'arrangement des molécules de ligands à la surface des NPs en fonction de la morphologie des NPs.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons tenté d'assembler des NPs dont les coins sont proéminents notés tétrapodes (NT24) et décrits dans le chapitre II. Ces NPs présentent des sommets exacerbés et par conséquent les faces de ces tétrapodes ne sont pas planes ce qui pourrait diminuer la compacité de la couche de ligands (Figure 94).

L'assemblage des tétrapodes par chimie click a été effectué en mettant en contact une SAM-CC avec une suspension de NT24@AP12N₃ dans le THF (5 ml, C=5mg/ml). La réaction est effectuée dans les conditions de référence définies pour les NP11 (I.2.1) pendant 1 heure, 24 heures et 48 heures.

La Figure 86 présente les clichés MEB à différents grossissements des films de NT24 obtenus après 1h, 24h et 48h de réaction. A faible grossissement (clichés a, b, c) les films semblent homogènes après 1h et 24h de réaction, tandis que le cliché MEB du film obtenu après 48h de réaction est caractéristique d'une multicouche de NPs due à une agrégation des NPs (Figure 95c). Les clichés à plus fort grossissement permettent d'observer les différentes nanostructures. La densité théorique maximale de NT24 est 1480 NPs/μm². Au bout d'une heure de réaction, les tétrapodes NT24 s'assemblent en petits domaines ou sous forme de NPs isolées et la densité est de 439 NPs/μm² soit 29 % de la densité maximale théorique. Après 24h d'assemblage par chimie click un film dense et homogène est observé (Figure 95 e) et la densité est de 854 NPs/μm² soit 58 % de la densité maximale théorique. Après 48h d'assemblage les NPs s'agrègent et se déposent en multicouche (Figure 95 i).

Tableau 32 : Densité mesurée pour les films de NPs cubiques et de tétrapodes en fonction du temps d'assemblage et pourcentage rapporté à la densité maximale théorique

| Temps de click | NPs cubiques NC16 | Tétrapodes NT24 |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 h | 210 NPs/μm ² (7%) | 439 NPs/μm ² (29%) |
| 24 h | - | 854 NPs/μm ² (58%) |
| 48 h | 432 NPs/μm ² (14%) | multicouche |

Après une heure d'assemblage la densité dans le film de NT24 (29 % de la densité maximale théorique) est déjà supérieure à la densité obtenue après 48 heures d'assemblage dans le cas des NC16 (14 % de la densité maximale théorique) comme présenté dans le Tableau 32. Les tétrapodes disposant d'excroissances à leurs sommets présentent certaines similitudes avec les nanoparticules sphériques. Cet aspect morphologique pourrait expliquer l'assemblage par les groupements fonctionnels situés sur ces zones.

La densité plus élevée traduit une cinétique de la réaction de click plus élevée pour les tétrapodes que pour les cubes, ce qui semble confirmer que la morphologie de surface a une grande importance sur l'accessibilité des fonctions pour l'assemblage.

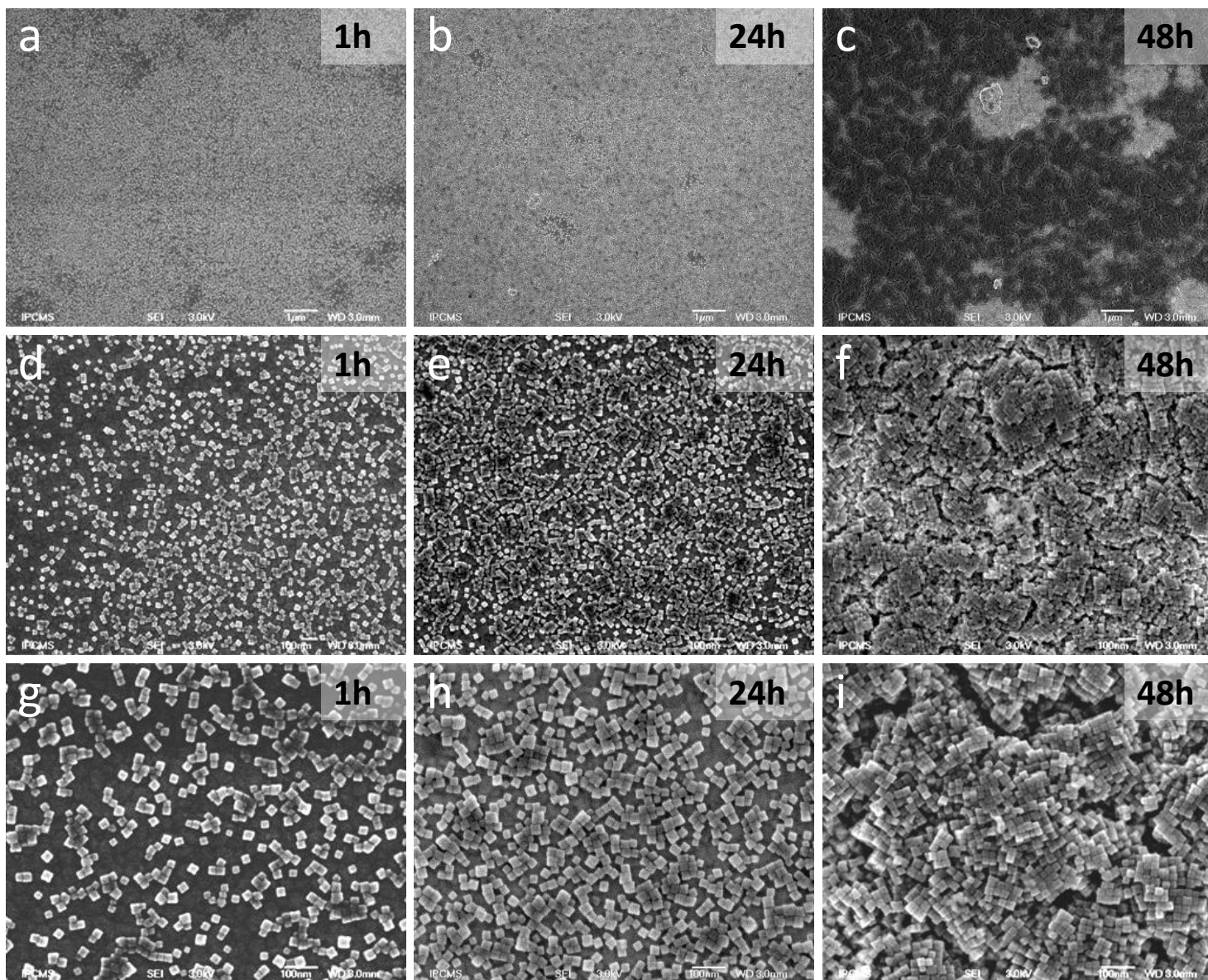


Figure 95 : clichés MEB à un grandissement (a, b, c) de 10 000, (d, e, f) de 50 000 et (g, h, i) de 100 000 de films de NT24 assemblés après (a, d, g) 1h, (b, e, h) 24h, (c, f, i) de réaction de chimie click.

II.3 Conclusion de l'assemblage des NPs cubiques et des tétrapodes

Des NPs cubiques (NC16) et des tétrapodes (NT24) ont été assemblés sur des substrats par chimie click.

Dans le cas des NC16, des films de faible densité ont été obtenus. Les NC16 ont des faces planes donc les interactions de van der Waals entre les chaînes alkylène des molécules de ligands sont favorisées et les molécules sont susceptibles de former une couche compacte à la surface des NPs.

Cette organisation des molécules en une couche compacte est plus importante dans le cas des NC16 que dans le cas des tétrapodes ou des NPs sphériques (Figure 94), ce qui entraînerait une gêne stérique et pourrait empêcher au catalyseur ou aux fonctions alcyne de la SAM d'interagir avec les groupements azoture portés par les ligands. L'assemblage de NPs cubiques est donc difficile et nécessite de trouver un compromis entre le temps nécessaire à l'assemblage, la prévention de l'agrégation des NPs et l'accessibilité des fonctions de surface.

Des NPs de morphologie tétrapode ont été assemblées par chimie click et des films homogènes et relativement denses ont été assemblés après 24 heures de réaction ce qui semblerait indiquer que la morphologie des NPs a un rôle crucial dans l'accessibilité des fonctions de surface et donc de la densité finale des assemblages.

III) Conclusion sur l'assemblage des NPs

Des NPs d'oxyde de fer ont été assemblées par réaction de chimie click en fonctionnalisant les NPs avec un ligand comprenant une fonction permettant la réaction de click (azoture ou alcyne) et en préparant sur le substrat une couche auto-assemblée de molécules terminées par le groupement complémentaire (respectivement alcyne ou azoture). Il a été démontré que le système le plus favorable consiste à fonctionnaliser les NPs avec un azoture ce qui leur confère une meilleure stabilité en suspension (pour éviter la formation d'agrégat lors de l'étape d'assemblage) et à préparer une SAM alcyne sur le substrat car les azotures peuvent interagir avec l'or du substrat.

L'assemblage de NPs par chimie click a été étudié pour un système de référence : des NPs sphériques NP11. Une SAM-CC a été mis en contact avec une suspension de NP11@AP12N₃ dans le THF (5ml, C=5mg/ml). La réaction est effectuée en présence d'un catalyseur au cuivre (I) CuBr(PPh₃)₃ (3% massiques) et d'une base, la triéthylamine pour activer la réaction (10% en volume). Le mélange réactionnel est maintenu à reflux sous argon pendant une durée de 48h. L'influence de paramètres tels que la température et l'atmosphère de réaction, la quantité de triéthylamine et de catalyseur et le temps de réaction, a été étudiée et des conditions optimales ont été établies. Un film dense de NP11 a été obtenu (densité 92% de la densité maximale théorique).

Il a été démontré qu'un paramètre fondamental était la stabilité en suspension des NPs dans le milieu réactionnel pendant le temps nécessaire à l'assemblage.

Des NPs de différentes tailles et morphologie ont été assemblées et il s'avère que **les conditions d'assemblage définies pour le système de référence ne s'appliquent pas à tous les systèmes de NPs. Il faut donc optimiser l'assemblage pour chaque type de NPs.**

Des NP20 ont été assemblées. Une monocouche relativement dense de NP20 (59 % de la densité maximale théorique) n'a pu être obtenue qu'en diminuant la quantité de triéthylamine présente dans le milieu réactionnel afin d'éviter l'agrégation des NPs dans le milieu. Les NP20 présentant de plus fortes interactions dipolaires, elles sont en effet plus susceptibles de s'agréger et la triéthylamine contribue à déstabiliser les NPs.

Par ailleurs, plus la taille des NPs est grande, plus il existe un espace « perdu » sur la surface de la SAM lorsque les espaces contenus entre les NPs déjà assemblées est insuffisant pour assembler d'autres NPs. Ceci confirme que les NPs ne peuvent se réarranger dans le film une fois liées de façon covalente sur la surface de la SAM.

En outre, des nanostructures très intéressantes ont été obtenues notamment des structures en collier en assemblant les NPs en présence d'un barreau aimanté en rotation dans le bain d'huile. Des chaînes de NPs orientées à très longue échelle (plusieurs dizaines de microns) et parallèles entre elles ont été obtenues en assemblant ces NPs en présence d'un aimant permanent.

Des NPs cubiques NC16 et des tétrapodes NT24 ont été assemblés sur des substrats par chimie click. Dans le cas des NC16, des films de faible densité ont été obtenus car la cinétique d'assemblage est très lente. L'assemblage de NPs cubiques est difficile et nécessite de trouver un compromis entre le temps nécessaire à l'assemblage, la prévention de l'agrégation des NPs et l'accessibilité des fonctions de surface. L'accessibilité des groupements nécessaires à la réaction de click est plus difficile avec cette morphologie.

Des NPs de morphologie en tétrapodes NT24 ont été assemblées par chimie click et des films relativement denses (58 % de la densité maximale théorique) et homogènes ont été obtenus après 24h de réaction ce qui confirme que la morphologie des NPs a un rôle crucial dans l'accessibilité des fonctions de surface et donc de la densité finale des assemblages. Comme pour les NP20, la grande taille des NT24 implique un espace non accessible sur la SAM aux grandes NPs entre les NPs déjà assemblées.

Ainsi des NPs de différentes tailles et morphologie ont été assemblées par réaction de chimie click, et bien que l'assemblage de chaque système de NPs doive être optimisé, le grand nombre de paramètres pouvant être variés suivant cette technique d'assemblage en font une approche versatile applicable à un grand nombre de systèmes.

Différentes nanostructures ont ainsi été obtenues pour les différents types de NPs : NPs isolées, film dense non organisé et structures originales (chaînes 1D de NPs orientées). L'étude des propriétés magnétiques de ces nanostructures fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV: Etude des propriétés

magnétiques des films de NPs

Les propriétés magnétiques des films de NPs dépendent fortement de l'arrangement spatial des NPs qui génère des interactions dipolaires (ID). Ces interactions qui dépendent principalement de l'aimantation, de la distance interparticule et de la mise en forme (ou de la dimensionnalité) des NPs, influencent fortement le comportement magnétique collectif des NPs. L'objectif de cette partie est de comparer des films de NPs de nanostructures différentes afin d'évaluer l'influence sur les propriétés magnétiques collectives des interactions dipolaires entre les NPs dans les différentes configurations spatiales.

I) Propriétés magnétiques de films de NPs superparamagnétiques : cas des films de NPs de 11 nm (NP11)

L'objectif de cette partie est l'étude de films de NP11 de deux densités différentes et ainsi de comparer les ID dans un film dense et dans un film non dense. Nous comparerons également les propriétés magnétiques de ces films à celles de la poudre assimilée à un assemblage 3D. Des cycles d'aimantation en fonction du champ ont été effectués à différentes températures et l'aimantation en fonction de la température a également été étudiée.

I.1 Influence de la densité

Du point de vue expérimental, le substrat des films de NPs est collé à un porte échantillon en quartz et les protocoles expérimentaux utilisés pour les mesures magnétiques sont identiques à ceux décrits dans le chapitre II, I.4.

Nous avons vu dans le chapitre précédant que le contrôle des paramètres d'assemblage permet de moduler la nanostructure des films de NPs. Dans cette partie nous comparerons les propriétés magnétiques de deux assemblages de NP11 : un échantillon de densité importante ($7\,400\text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ noté film dense) et un échantillon de plus faible densité ($530\text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ noté film non dense) et à de la poudre assimilée à un assemblage 3D de NPs séparées par une couche de ligands.

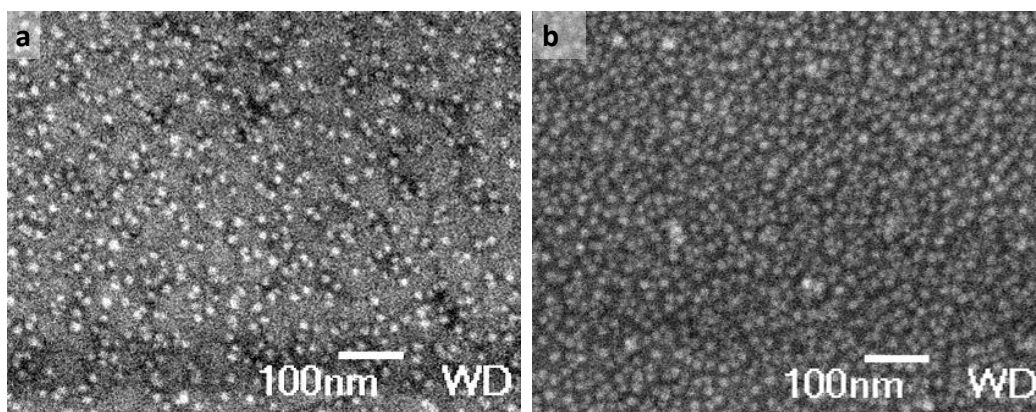


Figure 96 : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons utilisés pour l'étude du magnétisme (a) film non dense (b) film dense.

Nous présenterons d’abord les résultats expérimentaux puis l’interprétation de ces résultats sera effectuée dans la partie discussion.

I.1.1 Cycles d’aimantation

L’aimantation a été mesurée en fonction du champ magnétique appliqué. A 300 K, les films et la poudre de NPs ne présentent pas de cycle d’hystérèse ce qui est caractéristique d’un comportement superparamagnétique. A basse température (5 K) un cycle d’hystérèse est observé indiquant un comportement ferrimagnétique des NPs à l’état de poudre ainsi que dans les films.

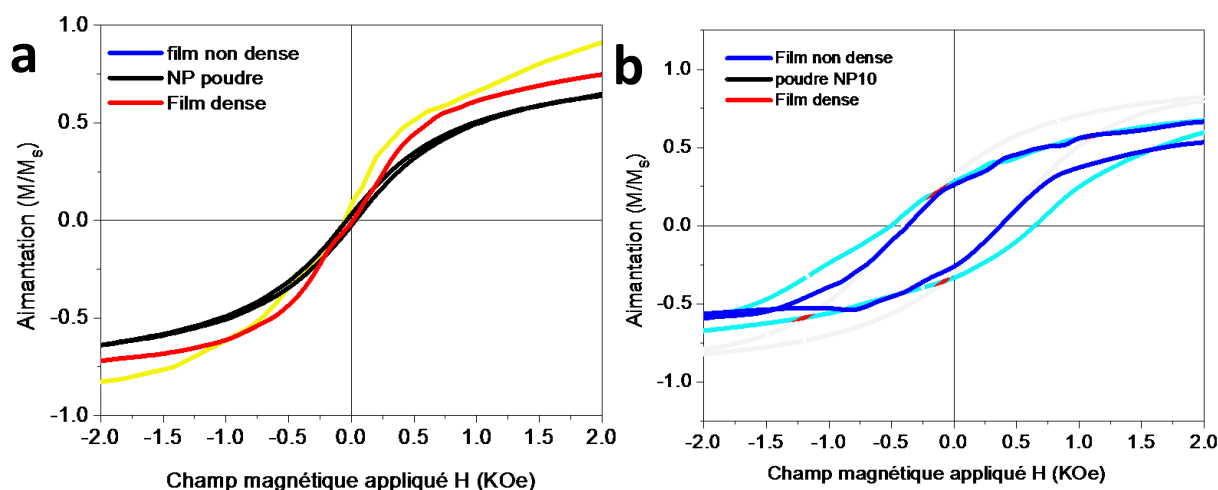


Figure 97 : Aimantation des films dense, non dense et de la poudre de NPs mesurée en fonction du champ magnétique appliqué (a) à 300 K (b) à 5 K.

Les valeurs de champ coercitif et d’aimantation rémanente relative sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 33 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour des films de NPs de densités différentes et pour la poudre.

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|----------------|--------------|-----------------|
| Film non dense | 375 ± 30 | 0.26 ± 0.05 |
| Film dense | 586 ± 30 | 0.31 ± 0.05 |
| Poudre NP11 | 386 ± 30 | 0.31 ± 0.05 |

A 5 K, le champ coercitif est de $H_c = 375 \pm 30$ Oe pour le film non dense et de $H_c = 586 \pm 30$ Oe pour le film dense. L’aimantation rémanente est de $M_r/M_s = 0.26$ pour le film non dense et de $M_r/M_s = 0.31$ pour le film dense. Les cycles d’aimantation de la poudre ont la même allure que celle des films dense et non dense. A 5 K, le champ coercitif de la poudre ($H_c = 386 \pm 30$ Oe) est similaire à celui du film non dense ($H_c = 375 \pm 30$ Oe). Par contre, l’aimantation rémanente de la poudre de NPs est égale à celle du film dense ($M_r/M_s = 0.31$).

Nous avons vu dans le chapitre I que l’effet des interactions dipolaires sur l’aimantation rémanente et le champ coercitif n’est pas trivial. Dans le cas des poudres, assimilée à un assemblage 3D désordonné, il est difficile de dégager une tendance claire, car les observations décrites dans la

littérature se contredisent.^{144, 147-149} Dans le cas des monocouches, il est généralement observé que l'aimantation rémanente M_r/M_s augmente avec les interactions dipolaires lorsque le champ est appliqué dans le plan de la monocouche.^{40, 145, 150, 151} Le champ coercitif reste constant ou diminue avec l'augmentation des interactions dipolaires que l'on soit en poudre ou en monocouche.^{40, 57, 145, 150, 151} Cependant la complexité des phénomènes influençant le champ coercitif et l'aimantation rémanente incite à la prudence.

La légère augmentation de M_r/M_s dans le film dense et dans la poudre par rapport au film non dense est en accord avec des interactions dipolaires plus fortes dans ces assemblages denses où les distances interparticules sont plus faibles.

L'évolution du H_c est plus contradictoire car le H_c de la poudre est similaire à celui du film non dense alors que celui du film dense est plus élevé. Un effet de la mise en forme des NPs en film 2D peut peut-être expliquer ces différences.

1.1.2 Aimantation en fonction de la température

Afin d'avoir une évaluation plus précise des interactions dipolaires entre NPs dans les films, l'aimantation des films de NPs est étudiée en fonction de la température et est également comparée à l'aimantation des NPs à l'état de poudre.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, le maximum de la courbe ZFC assimilée à la température de blocage (T_B) est la température de transition entre l'état monodomaine bloqué et l'état superparamagnétique où l'agitation thermique est supérieure à l'énergie d'activation (KV). Lorsque les interactions dipolaires augmentent, la barrière d'énergie pour retourner l'aimantation est supérieure à celle requise pour des NPs isolées. Une température plus élevée est donc nécessaire pour passer à l'état superparamagnétique. La température de blocage est donc fortement dépendante de la force des interactions dipolaires. Plus les interactions dipolaires sont fortes, plus la T_B est décalée vers les hautes températures. Cette mesure de T_B permet donc d'évaluer la force des interactions dipolaires entre les NPs constituant les films.

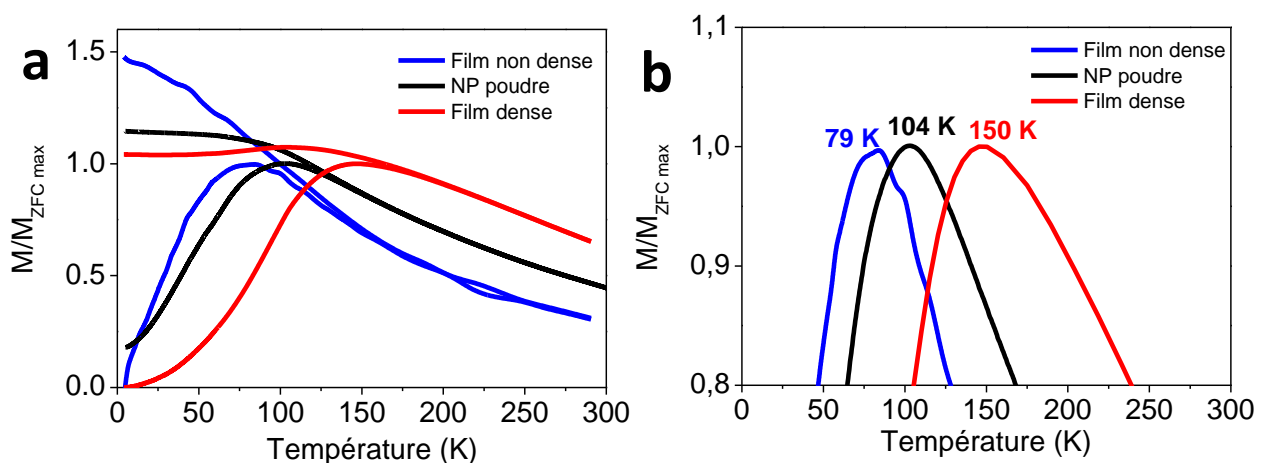


Figure 98 : (a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température de films de NP11 de différentes densités (notés film dense et non dense) et de la poudre de NP11 (b) Détail des courbes ZFC au maximum de l'aimantation.

La température de blocage du film dense ($T_B = 150$ K) est supérieure à celle du film non dense ($T_B = 79$ K). De plus, l'allure de la courbe FC diffère selon la répartition spatiale des NPs dans le film. La FC du film non dense débute à une valeur d'aimantation inférieure à celle du film dense et n'a pas d'allure en plateau aux basses températures. La saturation de la FC à une valeur d'aimantation plus faible dans le film dense s'explique par un gel des moments en dessous de la température de blocage lorsque les interactions sont plus fortes, alors que les NPs dispersées restent libres de s'aligner avec le champ magnétique.

L'allure de la FC et l'évolution de la T_B indiquent que **les interactions dipolaires sont importantes dans le film dense de NP11 même si les NPs ne sont pas organisées localement en réseau hexagonal compact.**

Le film non dense de NPs présente les caractéristiques d'un film dans lequel les NPs ne présentent quasiment pas d'interaction dipolaires et sont donc magnétiquement quasi isolées.

La poudre de NPs a une FC dont l'allure est intermédiaire et la T_B de la monocouche de NPs (film 2D) est nettement supérieure à celle de la poudre de NPs

La mise en forme des NPs sous forme de film (par rapport à la poudre) modifie les interactions dipolaires. Les interactions dipolaires sont donc plus importantes dans la monocouche de 2D que dans la poudre assimilée à un assemblage 3D désordonné de NPs.

Une telle observation avait déjà été faite dans le cadre de la thèse de Mathias Pauly lorsque les propriétés magnétiques de monocouches de NPs organisées par la technique de Langmuir Blodgett avaient été comparées à celle des poudres et une anisotropie de mise en forme avait été observée dans les films.⁴⁰ Notre étude confirme ces résultats et indique qu'une telle anisotropie de mise en forme existe aussi dans le cas de monocouches où les NPs ne sont pas organisées localement en réseau hexagonal.

De plus, avec la technique de Langmuir Blodgett, la différence de température de blocage $\Delta T_B = T_B$ (monocouche dense) - T_B (poudre) était de $215 - 201 = 14$ K pour des NP16^{40, 56} tandis que dans nos conditions d'assemblage le ΔT_B est de $150 - 104 = 46$ K pour les NP11. Ce qui suggère que les interactions dipolaires sont fortes dans les films denses même si les NPs ne sont pas organisées localement.

Pour confirmer l'existence de cette anisotropie induite par la mise en forme, des mesures d'aimantation ont été effectuées en appliquant le champ magnétique dans le plan de l'échantillon (*configuration PARA*) et perpendiculairement au plan de l'échantillon (*configuration PERP*)

I.2 Influence de la direction du champ appliqué

I.2.1 Cycles d'aimantation

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sont présentées dans la figure ci-dessous.

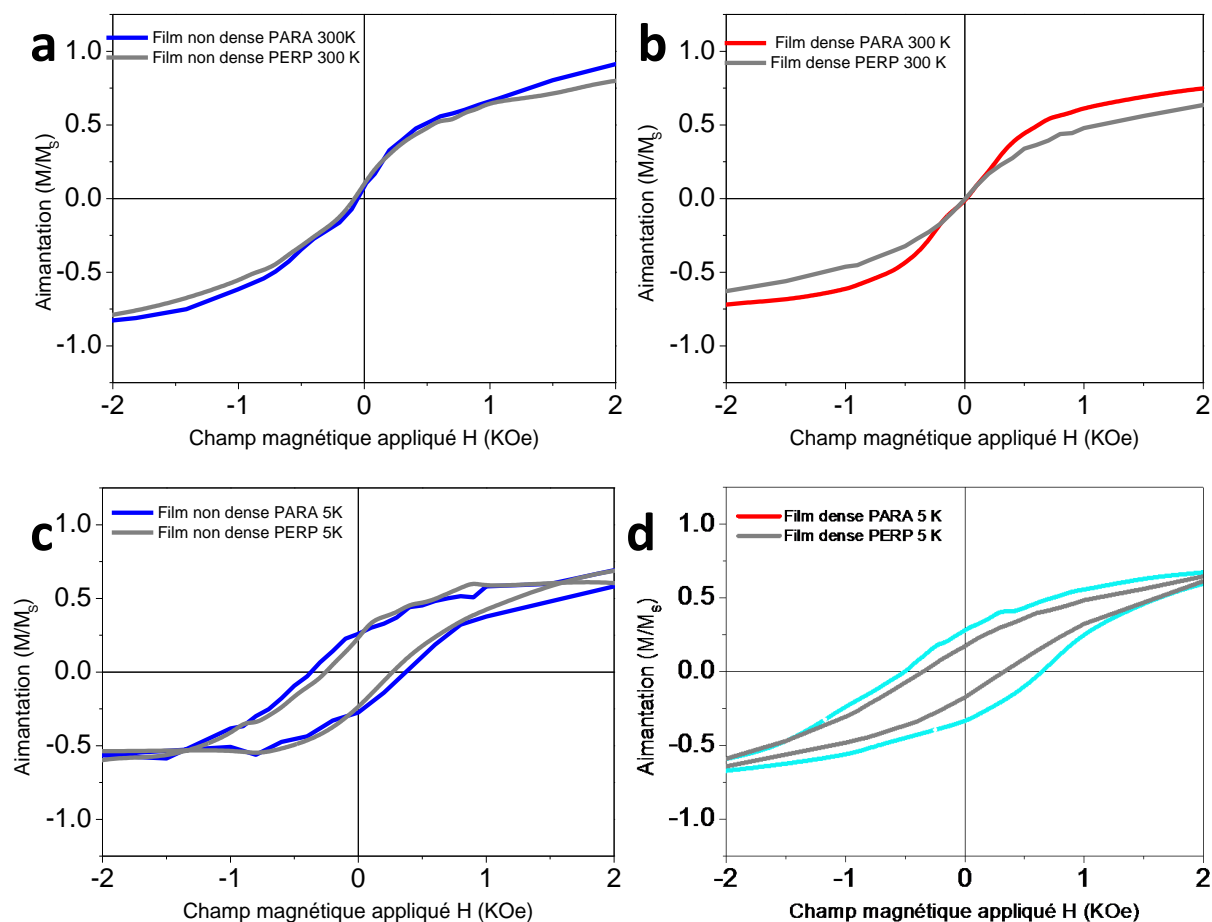


Figure 99 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (a, b) à 300 K (c, d) à 5 K de films de NPs de différentes densités, (a, c) film non dense et (b, d) film dense en appliquant le champ magnétique dans le plan de l'échantillon (*PARA*) ou perpendiculairement (*PERP*) à l'échantillon. La faible quantité de NPs dans le film non dense explique la plus faible résolution du cycle d'aimantation à 5K.

Dans le cas du film dense, à 300 K, l'aimantation arrive à saturation pour un champ plus faible lorsque le champ magnétique est appliqué en *PARA* qu'en *PERP*. De même à 5 K, le cycle d'hystérèse est plus ouvert pour un champ appliqué parallèlement au plan de l'échantillon que pour un champ perpendiculaire où les cycles se superposent. L'allure différente des cycles lorsque le champ est appliqué en *PARA* ou en *PERP* confirme une orientation des moments magnétiques dans le film dense. Cette différence est moins marquée dans les films non denses.

Tableau 34 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour des films de NPs de densités différentes selon la direction du champ magnétique appliqué

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|----------------------------|--------------|-----------------|
| Film non dense <i>PARA</i> | 375 ± 30 | 0.26 ± 0.05 |
| Film non dense <i>PERP</i> | 248 ± 30 | 0.24 ± 0.05 |
| Film dense <i>PARA</i> | 586 ± 30 | 0.31 ± 0.05 |
| Film dense <i>PERP</i> | 332 ± 30 | 0.17 ± 0.05 |
| Poudre NP11 | 386 ± 30 | 0.31 ± 0.05 |

Pour le film dense l'aimantation rémanente relative de la *configuration PARA* ($M_R/M_S = 0.31$) est supérieure à l'aimantation rémanente de la *configuration PERP* ($M_R/M_S = 0.17$) ce qui correspond à une diminution de près de 50 %. De même, pour le film dense le champ coercitif est plus faible dans la *configuration PERP* ($H_c = 332$ Oe) que dans la *configuration PARA* ($H_c = 586$ Oe) diminution de 40 %. En revanche pour le film non dense l'aimantation rémanente relative diminue de 10 % lorsqu'on applique le champ magnétique en *PERP* ($M_R/M_S = 0.24$) par rapport à l'aimantation rémanente relative mesurée lorsque le champ magnétique est appliqué en *PARA* ($M_R/M_S = 0.26$). De même le champ coercitif est faiblement diminué lorsqu'on applique le champ magnétique en *PERP* ($H_c = 248$ Oe) par rapport à l'aimantation rémanente relative mesurée lorsque le champ magnétique est appliqué en *PARA* ($H_c = 375$ Oe) ce qui correspond à une diminution inférieure à 20 %.

Le champ coercitif diminue donc de 40 % et l'aimantation rémanente relative diminue de 50% lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction *PERP* à l'échantillon ce qui indique que les NPs ont davantage un comportement collectif dans le plan de l'échantillon et que la barrière d'énergie pour retourner l'aimantation dans le plan est supérieure pour retourner l'aimantation hors du plan. Ce qui confirme l'hypothèse que les moments magnétiques des NPs assemblées en une monocouche dense se trouvent majoritairement dans le plan de l'échantillon ce qui est en accord avec ce qui est décrit dans la littérature^{59, 145} ainsi qu'avec les travaux antérieurs effectués au laboratoire.^{40, 55-57} Pour l'échantillon non dense la direction du champ magnétique appliqué a peu d'effet sur les propriétés magnétiques ce qui indique que les aimantations des NPs ne sont pas (ou du moins pas autant) alignées dans le plan de l'échantillon. Ceci implique que les interactions dipolaires entre NPs sont plus faibles ce qui explique que le film non dense ait une température de blocage inférieure à celle du film dense.

D'après la littérature, l'évolution du M_R/M_S et du H_c est assez discutée et globalement M_R/M_S augmenterait avec la force des ID et le H_c serait constant ou diminuerait avec la force des ID.^{40, 145, 150, 151} Mathias Pauly observe avec les films obtenus par la technique de Langmuir Blodgett que le M_R/M_S augmente avec la force des ID et que $(M_R/M_S)_{\text{monocouche}} > (M_R/M_S)_{\text{poudre}}$ et $(M_R/M_S)_{\text{PERP}} < (M_R/M_S)_{\text{PARA}}$ pour les monocouches denses.

Nos résultats suivent cette tendance de $(M_R/M_S)_{\text{PERP}} < (M_R/M_S)_{\text{PARA}}$ mais le M_R/M_S de la monocouche dense est proche de $(M_R/M_S)_{\text{poudre}}$. Le M_R/M_S serait sensible à la force des ID mais pas à l'effet de la mise en forme (anisotropie).

Pour le H_c , il est généralement observé que H_c reste constant ou diminue lorsque les ID augmentent et que H_c (*PERP*) $<$ H_c (*PARA*). Pauly et al. attendaient une augmentation du H_c entre la poudre et la monocouche dense à cause de l'anisotropie de mise en forme. Dans notre cas nous obtenons $(H_c)_{\text{monocouche dense}} > (H_c)_{\text{poudre}}$ et $(H_c)_{\text{poudre}} \approx (H_c)_{\text{monocouche dense}}$ lorsque le champ magnétique est appliqué en *PARA* pour la monocouche, ce qui est en accord avec une augmentation de l'anisotropie due à la mise en forme. L'évolution du H_c semble donc plus sensible à l'effet de la mise en forme que le M_R/M_S qui serait plus sensible à la force des ID.

I.3 Conclusion

Un effet de la dimensionnalité de l'assemblage des NPs sur les propriétés magnétiques collectives a été observé car ces interactions dipolaires ont une influence plus importante dans le film dense de NP11 que dans la poudre de NP11. **Le film dense de NP11 présente un comportement magnétique collectif bien que les NPs ne soient pas organisées en réseau hexagonal compact.**

Dans le cas du film non dense de NPs les aimantations ne sont plus majoritairement contenues dans le plan de l'échantillon ce qui explique que l'échantillon présente des ID beaucoup moins importantes et donc ait une température de blocage significativement plus faible. **Notre méthode d'assemblage a donc permis d'obtenir facilement un film avec des NPs quasi isolées** (c'est-à-dire quasiment sans interactions dipolaires).

Afin de confirmer ces résultats, un système de NPs présentant de plus fortes interactions dipolaires a été étudié.

II) Propriétés magnétiques de films de NPs superparamagnétiques en très forte interaction : cas des films de NPs de 20 nm

Dans la partie précédente l'effet des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques de films de NPs de 11 nm de diamètre a été étudié en comparant des échantillons de différentes densités. Dans cette partie nous présenterons les propriétés magnétiques d'assemblages de NP20 (étudiées dans le chapitre II) assemblées en films et sous forme de poudre.

Dans une première partie nous étudierons l'influence de la distance interparticule sur les propriétés magnétiques sur les cycles d'aimantations et sur l'aimantation en fonction de la température. Puis les propriétés magnétiques en fonction de la direction du champ magnétique seront étudiées. Enfin le comportement collectif des films denses sera discuté.

II.1 Influence de la mise en forme et de la distance interparticule

Dans cette partie, nous comparerons deux films de NP20 (Figure 100) : un échantillon de densité importante ($1401 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ noté film dense) et un échantillon de plus faible densité ($65 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ noté film non dense). Les propriétés magnétiques de ces films ont également été comparées à celle des mêmes NPs à l'état de poudre.

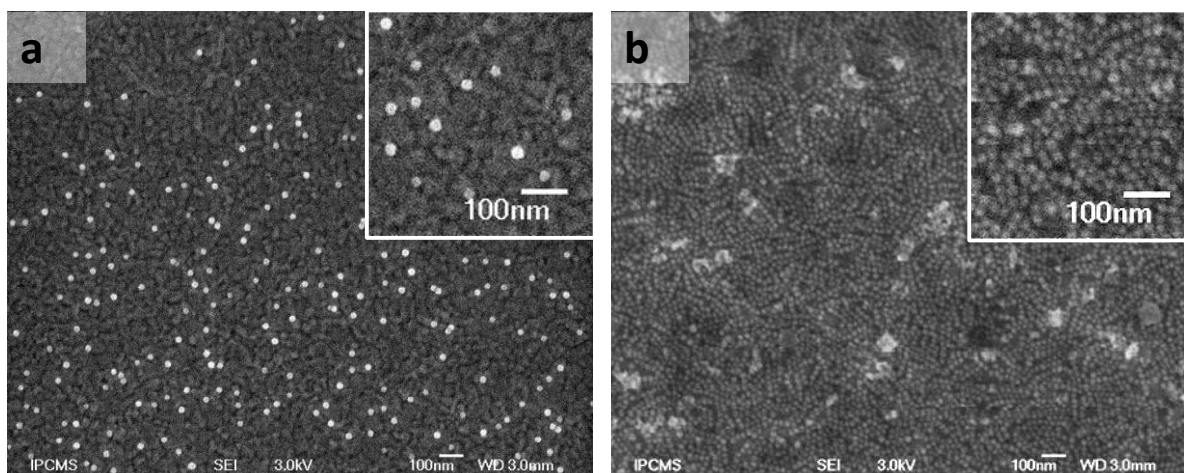


Figure 100 : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons étudiés en magnétisme (a) film non dense de NP20 (b) film dense de NP20. En insert image à plus fort grandissement.

II.1.1 Cycles d'aimantation

L'aimantation a été mesurée en fonction du champ magnétique à différentes températures en appliquant le champ magnétique dans le plan de l'échantillon (Figure 101).

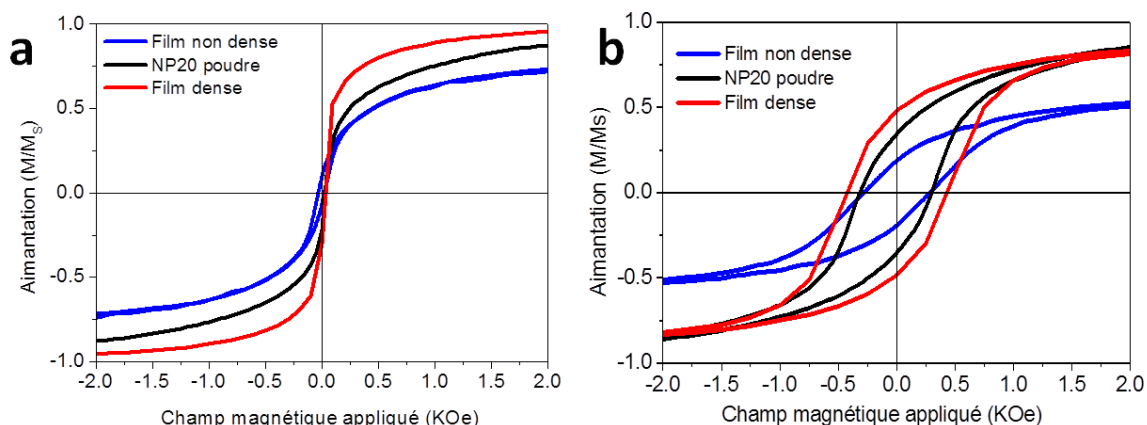


Figure 101: Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (a) à 300 K (b) à 5 K de films de NPs de différentes densités (notés film dense et non dense) et de la poudre de NP20.

A 300 K, pour les différents échantillons, l'aimantation en fonction du champ magnétique appliquée ne présente pas de cycle d'hystérèse ce qui montre que les NP20 sont superparamagnétiques. De plus à 300 K, l'aimantation arrive à saturation pour un champ plus faible dans le cas du film dense que pour le film non dense et la poudre a un comportement intermédiaire entre ceux des deux films. A 5 K le cycle d'hystérèse est plus ouvert pour le film dense de NPs que pour le film non dense et la saturation est atteinte pour un champ plus faible. La poudre présente un comportement intermédiaire mais proche du film dense. Le champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour les films de NPs et pour la poudre de NP20 sont données dans le Tableau 35.

Tableau 35 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour des films de NPs de densités et pour la poudre de NP20.

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|----------------|--------------|-----------------|
| Film non dense | 283 ± 30 | 0.19 ± 0.05 |
| Film dense | 434 ± 30 | 0.47 ± 0.05 |
| Poudre NP20 | 309 ± 30 | 0.35 ± 0.05 |

A 5K, Pour le film dense l'aimantation rémanente relative ($M_r/M_s = 0.47$) et le champ coercitif ($H_c = 434$ Oe) sont supérieurs à ceux du film non dense ($M_r/M_s = 0.19$ et $H_c = 283$ Oe). L'aimantation rémanente et le champ coercitif augmentent lorsque la distance interparticule diminue.

A 5K, le M_r/M_s augmente lorsque les ID sont fortes, c'est-à-dire dans le film dense et dans la poudre. Cependant le M_r/M_s de la poudre ($M_r/M_s = 0.35$) est inférieur à celui du film dense (contrairement aux NP11 ou $(M_r/M_s)_{\text{poudre}} \approx (M_r/M_s)_{\text{monocouche dense}}$) ce qui suggère des ID plus fortes dans le film dense de NP20.

De plus, le H_c de la poudre est proche de celui du film non dense ($(H_c)_{\text{poudre}} \approx (H_c)_{\text{monocouche non dense}}$) comme pour les NP11 et le champ coercitif du film dense est bien supérieur à ceux de la poudre et du film non dense ce qui confirme un effet de la mise en forme et de l'anisotropie supplémentaire (anisotropie de mise en forme) sur le H_c .

II.1.2 Aimantation en fonction de la température

L'aimantation en fonction de la température est étudiée en comparant des films de NP20 de densités différentes à la poudre de NP20 (Figure 102).

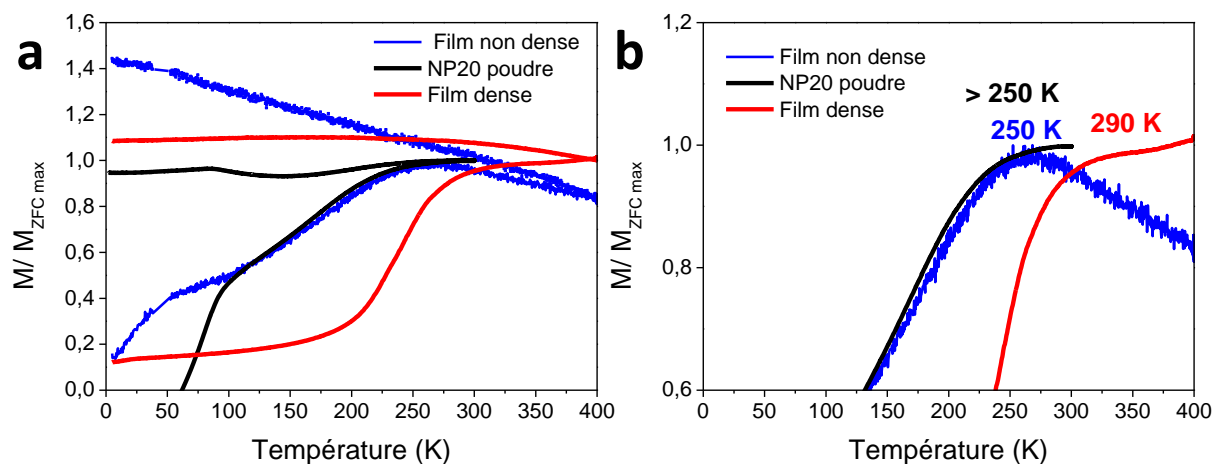


Figure 102 : aimantation ZFC/FC en fonction de la température de films de NP20 de différentes densités (notés film dense et non dense) et de la poudre de NP20 et (b) Détail des courbes ZFC au maximum de l'aimantation.

Le maximum de la ZFC est décalé vers les hautes températures pour le film dense par rapport au film non dense. Cependant il est difficile de déterminer précisément la T_{max} , la courbe ZFC du film dense présentant un quasi plateau au-dessus de 290 K. Toutefois, la température de blocage du film dense est évaluée à 290K et est donc supérieure à celle du film non dense de NPs (250 K). Ceci indique que

les interactions dipolaires sont plus importantes dans le cas du film dense que dans le cas du film non dense de NPs.

Dans le cas du film dense la courbe FC présente un quasi plateau sur toute la gamme de température étudiée (0-400 °C) et en particulier au-dessus de la T_B ce qui peut être du phénomène de superferromagnétisme où les interactions entre particules sont suffisamment fortes pour que l'énergie dipolaire devienne importante par rapport à l'énergie d'anisotropie effective ($E_a = K_{\text{eff}}V$), ce qui entraîne que les NPs vont former des domaines magnétiques.

A l'inverse, la FC du film non dense n'atteint pas de palier aux basses températures ce qui indique que les NPs adoptent un comportement plus individuel lorsqu'elles sont assemblées en film non dense que dans le film dense ou dans la poudre.

La T_B de la poudre (250 K) est inférieure à celle du film dense (290 K) ce qui confirme à nouveau que l'assemblage en monocouche 2D favorise de plus fortes ID. Par contre la T_B de la poudre est similaire à celle du film non dense, ce qui suggère que les NPs interagissent par ID dans le film non dense malgré la FC qui ne sature pas aux basses températures.

Sur la ZFC et la FC de la poudre, on note un épaulement à $T = 90$ K qui pourrait correspondre à la transition de Verwey qui est caractéristique de la phase de magnétite. Cette transition est normalement observée à 120 K pour la magnétite massive,^{175, 180-182} mais une sous stœchiométrie $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ a été rapportée diminuer la température de cette transition.¹⁸³ Un épaulement est également observé à une température similaire pour le film non dense, ainsi qu'un épaulement à 50 K, également observé pour la magnétite massive.¹⁸³ Aucun épaulement n'est observé sur la ZFC/FC du film dense, ce qui amène à se demander si les ID ont un effet sur cette transition de Verwey.

En conclusion, l'augmentation de la température de blocage et les allures des cycles d'aimantation suggèrent que les interactions dipolaires sont supérieures dans le cas du film dense que dans le cas du film non dense mais aussi de la poudre. Ces résultats, similaires à ceux obtenus avec les NP11 et dans des études antérieures suggèrent que les moments sont davantage orientés dans le plan de l'échantillon dans le film dense que dans le film non dense ou dans la poudre.

Pour confirmer cette interprétation nous avons étudié les propriétés magnétiques du film dense et du film non dense en variant la direction du champ magnétique appliqué.

II.2 Influence de la direction du champ appliqué

II.2.1 Cycles d'aimantation

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sont présentées dans la figure ci-dessous.

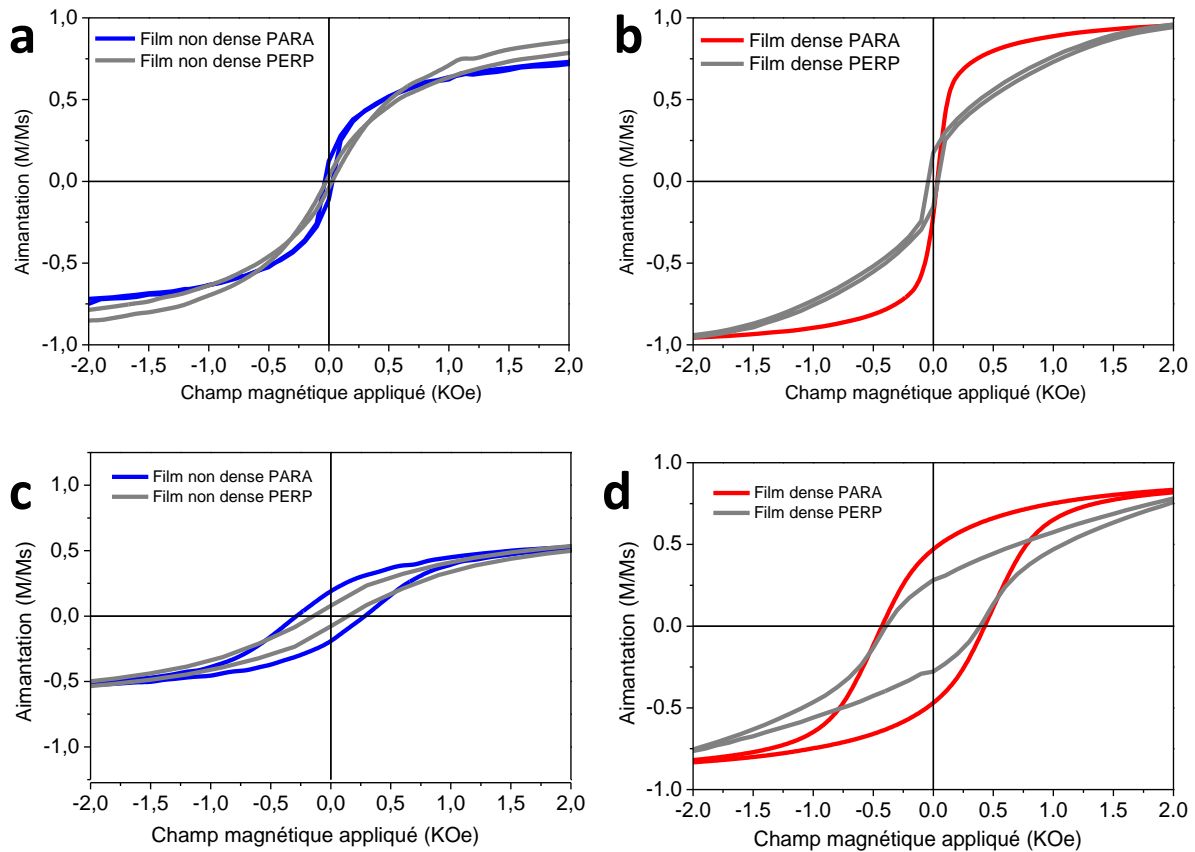


Figure 103 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (a, b) à 300 K (c, d) à 5 K de films de NPs de différentes densités (a, c) film non dense de NP20 (b, d) film dense de NP20 en appliquant le champ magnétique dans le plan de l'échantillon (*PARA*) ou perpendiculairement (*PERP*) à l'échantillon.

A 300K, le film non dense présente un comportement similaire selon la direction du champ magnétique appliqué (parallèle à l'échantillon ou perpendiculaire au plan de l'échantillon). En revanche pour le film dense l'aimantation arrive beaucoup plus rapidement à saturation dans le cas où le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon.

De même, à 5K, les cycles d'aimantation sont moins modifiés par la direction du champ appliqué dans le cas du film non dense que dans le cas du film dense.

Le Tableau 36 présente le champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour des films de NPs de densités différentes selon la direction du champ magnétique appliqué.

Tableau 36 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour des films de NPs de densités différentes selon la direction du champ magnétique appliqué

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|----------------------------|--------------|-----------------|
| Film non dense <i>PARA</i> | 283 ± 30 | 0.19 ± 0.05 |
| Film non dense <i>PERP</i> | 165 ± 30 | 0.10 ± 0.05 |
| Film dense <i>PARA</i> | 434 ± 30 | 0.47 ± 0.05 |
| Film dense <i>PERP</i> | 382 ± 30 | 0.28 ± 0.05 |
| Poudre NP20 | 309 ± 30 | 0.35 ± 0.05 |

Pour le film dense le rapport M_R/M_S de la *configuration PERP* ($M_R/M_S = 0.28$) est inférieur de 40 % à celui de la *configuration PARA* ($M_R/M_S = 0.47$). De même pour le film dense le champ coercitif est 20 % plus faible dans la *configuration PERP* ($H_c = 382$ Oe) que dans la *configuration PARA* ($H_c = 434$ Oe).

L'évolution du H_c selon le type d'assemblage est similaire à celle observée avec les NP11 à savoir $(H_c)_{PERP} < (H_c)_{PARA}$ quelle que soit la densité du film et $(H_c)_{monocouche\ dense\ PARA} > (H_c)_{poudre}$.

De plus, comme pour les NP11, $(H_c)_{film\ non\ dense} < (H_c)_{film\ dense}$ quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué donc dans notre cas, le H_c semble augmenter avec la force des ID.

Pour les deux types de films, le champ coercitif du film non dense $(H_c)_{film\ non\ dense}$ est très proche de celui de la poudre $(H_c)_{poudre}$, ce qui suggère une distribution similaire de l'orientation des moments dans ces deux échantillons. Dans le film non dense, nous aurions un effet des ID mais pas d'anisotropie due à la mise en forme contrairement au cas du film dense où les deux effets (ID fortes et anisotropie de mise en forme) sont présents.

Concernant le M_R/M_S , pour les deux types de NPs (NP11 et NP20), dans le cas du film dense, $(M_R/M_S)_{PERP} < (M_R/M_S)_{PARA}$ mais la différence est beaucoup plus importante dans le cas des NP20 que dans le cas des NP11, ce qui indique des ID plus fortes dans le cas du film dense de NP20. De plus, avec les NP11, le M_R/M_S de la monocouche dense est très proche de $(M_R/M_S)_{poudre}$ ce qui n'est pas le cas des NP20 où $(M_R/M_S)_{film\ dense\ PARA} > (M_R/M_S)_{poudre}$, ce qui suggère des ID plus fortes dans le film dense de NP20 que dans le film dense de NP11.

II.3 Influence de l'organisation locale des NPs dans le film

II.3.1 Comparaison de films de NP20 obtenus par click ou par Langmuir Blodgett

Afin d'étudier l'effet de l'organisation locale des NPs dans le film sur les propriétés magnétiques nous avons comparé les propriétés magnétiques du film dense de NP20 assemblées par chimie click (Figure 104a) avec un film constitué du même lot de NP20 assemblées par la technique de Langmuir Blodgett (LB)⁶ (Figure 104b).

Les échantillons sont notés respectivement Film dense click NP20 et Film dense LB NP20.

⁶ Film préparé par Yu Liu au cours de son stage post doctoral

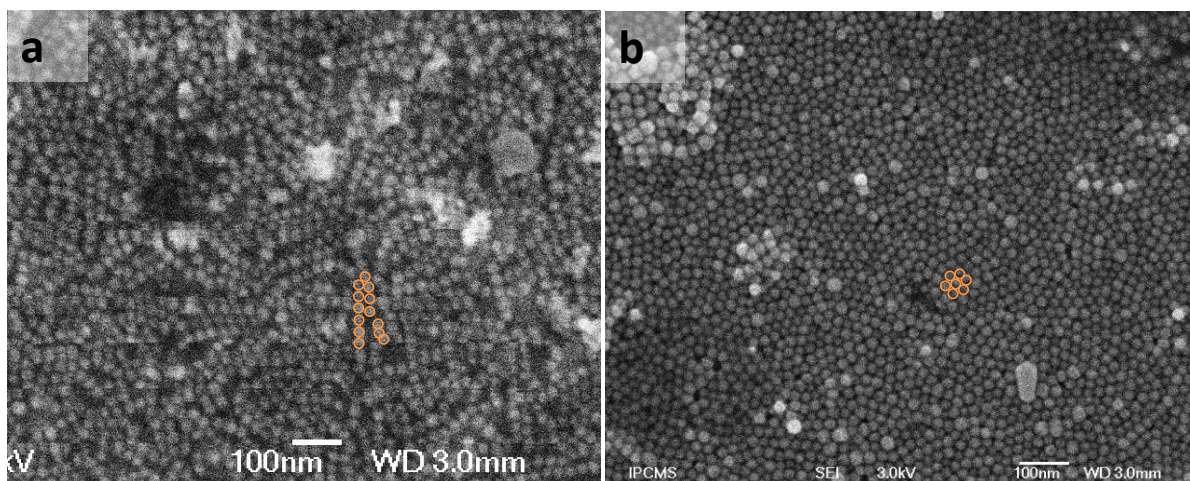


Figure 104: Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons étudiés en magnétisme (a) film dense de NP20 assemblées par chimie click, (b) film dense de NP20 assemblées par la technique de Langmuir Blodgett.

Comme présenté dans le chapitre I, cette technique présente l'avantage de conduire à la formation de films denses dans lesquels les NPs sont organisées localement en un réseau hexagonal compact avec une densité élevée.^{40, 55, 56}

Le film dense de NP20 assemblées par chimie click (Figure 104a) est constitué d'une monocouche de NPs dans laquelle les NPs ne sont pas organisées de façon régulière. Certaines zones sont constituées de chaînes linéaires de NPs assemblées les unes contre les autres tandis que d'autres zones sont constituées de domaines isotropes de NPs.

L'aimantation a été mesurée pour les deux films denses de NP20 en fonction du champ magnétique à différentes températures en appliquant le champ magnétique dans le plan de l'échantillon (Figure 105).

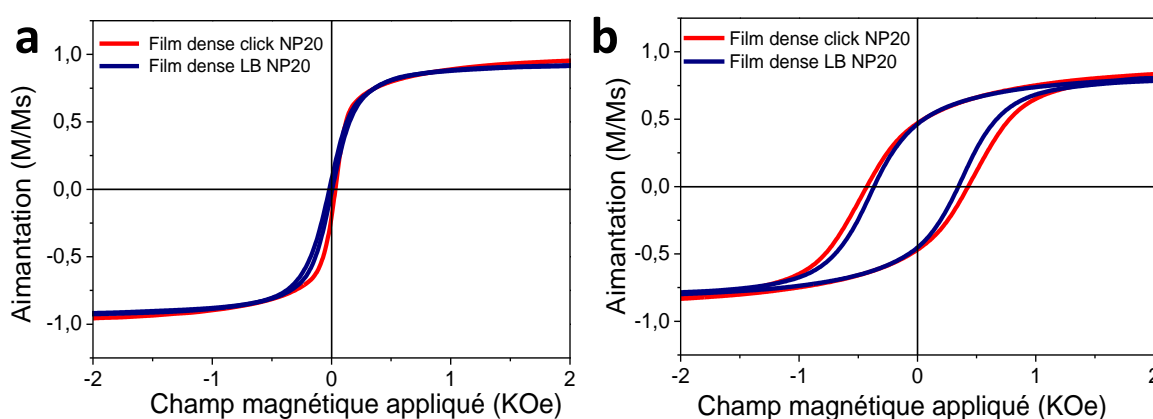


Figure 105: Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (a) à 300 K (b) à 5 K du Film dense click NP20 (courbe rouge) et du Film dense LB NP20 (courbe bleu foncé).

A 300K, les courbes d'aimantations des deux films ne présentent pas de cycles d'hystérèse donc les NPs sont superparamagnétiques dans le film pour les deux méthodes d'assemblage. De plus l'allure des courbes d'aimantation est quasiment identique entre les différentes méthodes d'assemblages.

De même à 5K, les cycles d'aimantation des films denses de NP20 assemblés par chimie click ou par la technique de Langmuir Blodgett ont une allure très similaire. Le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente relative M_r/M_s des deux films sont présentés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour des films denses de NP20 assemblés par chimie click ou par la technique de Langmuir Blodgett.

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|-----------------------|--------------|-----------------|
| Film dense click NP20 | 434 ± 30 | 0.47 ± 0.05 |
| Film dense LB NP20 | 347 ± 30 | 0.47 ± 0.05 |
| Poudre NP20 | 309 ± 30 | 0.35 ± 0.05 |

Le champ coercitif du film dense LB NP20 ($H_c = 347$ Oe) est 20 % plus faible que celui du Film dense click NP20 ($H_c = 434$ Oe). L'aimantation rémanente relative M_r/M_s est la même pour les deux films ($M_r/M_s = 0.47$).

Le M_r/M_s ne semble pas modifié par l'existence ou non d'une organisation locale, mais est supérieur pour les deux films au M_r/M_s de la poudre. Le M_r/M_s augmente avec la force des ID.

Pour le champ coercitif : $(H_c)_{\text{poudre}} < (H_c)_{\text{film dense LB}} < (H_c)_{\text{film dense click}}$. Le H_c augmente avec la force des ID comme le montre le champ coercitif plus faible avec la poudre par rapport aux films. La différence de H_c entre les deux films suggère une anisotropie plus élevée dans le film obtenu par click que dans celui obtenu par LB.

L'aimantation en fonction de la température est étudiée pour le film dense click NP20 et le film dense LB NP20 (Figure 106).

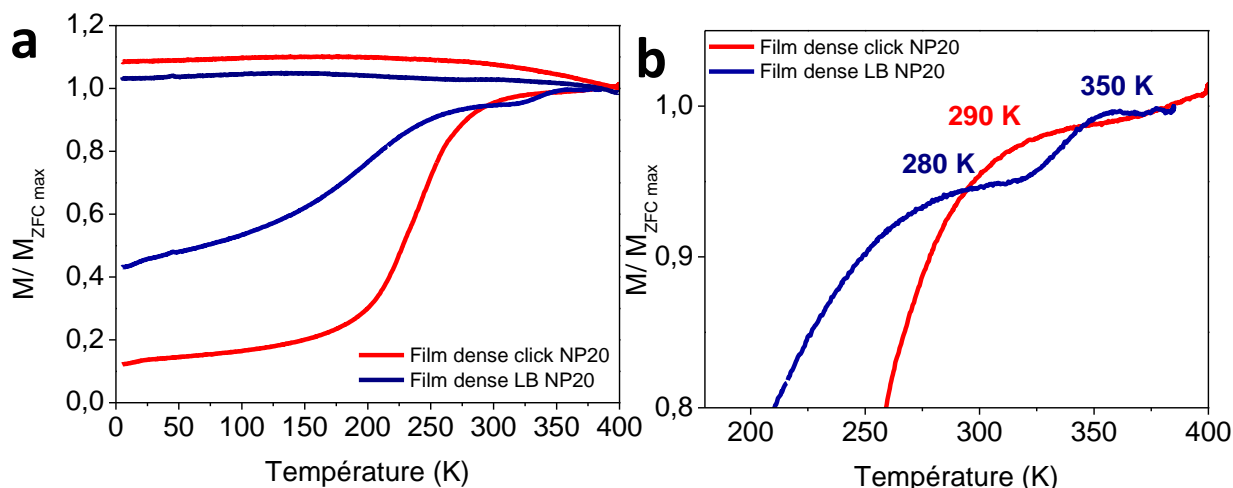


Figure 106: aimantation ZFC/FC en fonction de la température du Film dense click NP20 (courbe rouge) et du Film dense LB NP20 (courbe bleu foncé). (b) Détail des courbes ZFC au maximum de l'aimantation.

L'allure de la ZFC/FC du film dense LB NP20 est très similaire à celle obtenue par Mathias Pauly avec des NP16 par LB (Figure 36) attribué au phénomène de superferromagnétisme. Un pic très large avait été observé à 215 K sur la ZFC et un second pic à 350 K. La FC était constante sur toute la gamme de température (5-400 K). Dans le cas du film dense LB obtenu avec les NP20, la FC présente aussi un

plateau sur toute la gamme de température. La ZFC présente un premier pic à 280 K et un second pic à 350 K. Le plateau de la FC indique que les moments sont gelés, même à 400 K. Ce comportement spécifique pourrait être attribué au phénomène de superferromagnétisme dû aux fortes interactions entre NP20. Dans ce cas, des domaines de NPs ayant leurs aimantations plus ou moins parallèles vont apparaître (figure 33). On peut faire l'analogie entre cet état et ce qui se passe dans un matériau ferromagnétique, à la différence que l'on considère ici l'aimantation d'une NP et non plus des moments atomiques. On parle alors de superferromagnétisme²³, et on peut définir une température de Curie superferromagnétique, ainsi que des parois entre des domaines dont les aimantations sont parallèles. Dans ce cas, le pic à 350 K observé sur la ZFC du film LB NP20 correspondrait à la température de curie superferromagnétique, le premier pic observé sur la ZFC (à 280 K) correspondant à la température de blocage.

Pour le film dense de NP20 obtenu par click, nous n'observons pas de pic à 350 K, et il est difficile d'effectuer des mesures au-delà de 400 K pour conclure sans ambiguïté. Cependant, l'allure de la ZFC montre une faible distribution de T_B par rapport au film LB, ce qui indique des ID plus fortes dans le cas du film obtenu par click, la température de Curie superferromagnétique pourrait être située à plus haute température et non observable dans la gamme de température étudiée.

II.3.2 Comparaison des films obtenus par click ou par LB

Le Tableau 39 récapitule les valeurs du champ coercitif H_c , aimantation rémanente relative M_R/M_S et température de blocage T_B pour des poudres, des films par chimie click ou par la technique de Langmuir Blodgett.

Tableau 38 : Récapitulatif du champ coercitif H_c , aimantation rémanente relative M_R/M_S et température de blocage T_B pour des poudres, des films par chimie click ou par la technique de Langmuir Blodgett.

| échantillon | | H_c (Oe) | M_R/M_S | T_B (K) | ΔT_B (film –poudre) (K) |
|-------------|----------------------------------|-----------------|--------------------|--------------|------------------------------------|
| NP9 | poudre | 560 ± 30 | 0.29 ± 0.05 | 115 | - |
| | film dense LB <i>PARA</i> | 500 ± 30 | 0.36 ± 0.05 | 127 | 12 |
| | film dense LB <i>PERP</i> | 370 ± 30 | 0.34 ± 0.05 | - | - |
| NP11 | Poudre | 386 ± 30 | 0.31 ± 0.05 | 104 | - |
| | Film dense click <i>PARA</i> | 586 ± 30 | 0.31 ± 0.05 | 150 | 46 |
| | Film dense click <i>PERP</i> | 332 ± 30 | 0.17 ± 0.05 | - | - |
| | Film non dense click <i>PARA</i> | 375 ± 30 | 0.26 ± 0.05 | 79 | - |
| | Film non dense click <i>PERP</i> | 248 ± 30 | 0.24 ± 0.05 | - | - |
| NP16 | poudre | 250 ± 30 | 0.39 ± 0.05 | 201 | - |
| | film dense LB <i>PARA</i> | 325 ± 30 | 0.58 ± 0.05 | 215 | 14 |
| NP20 | Poudre | 309 ± 30 | 0.35 ± 0.05 | 250 | - |
| | Film dense click <i>PARA</i> | 434 ± 30 | 0.47 ± 0.05 | 290 | 40 |
| | Film dense click <i>PERP</i> | 382 ± 30 | 0.28 ± 0.05 | - | - |
| | Film non dense click <i>PARA</i> | 283 ± 30 | 0.19 ± 0.05 | 250 | - |
| | Film non dense click <i>PERP</i> | 165 ± 30 | 0.10 ± 0.05 | - | - |
| | Film dense LB NP20 | 347 ± 30 | 0.47 ± 0.05 | 280 | 30 |

La température de blocage du film dense est supérieure à celle de la poudre pour tous les types de NPs quelle que soit la méthode d'assemblage. Cependant, cet effet est beaucoup plus marqué dans les films obtenus par click. La différence de température de blocage $\Delta T_B = T_{B \text{ film dense}} - T_{B \text{ poudre}}$ est plus faible dans le cas du LB ($\Delta T_B = 12 \text{ K}$ pour les NP9, $\Delta T_B = 14 \text{ K}$ pour les NP16 et $\Delta T_B = 30 \text{ K}$ pour les NP20) que dans le cas de la click ($\Delta T_B = 46 \text{ K}$ pour les NP11 et $\Delta T_B = 40 \text{ K}$ pour les NP20).

Dans le cas des films denses obtenus par click (en *PARA*), le champ coercitif est supérieur à celui de la poudre quelle que soit la taille des NPs. Dans le cas des films élaborés par LB, des tendances contradictoires sont observées ($(H_C)_{\text{poudre}} < (H_C)_{\text{film dense LB}}$ pour les NP16 et NP20 et $(H_C)_{\text{poudre}} > (H_C)_{\text{film dense LB}}$ pour les NP9).

Concernant le M_R/M_S , quelle que soit la méthode d'assemblage, le $(M_R/M_S)_{\text{film dense PARA}} \geq (M_R/M_S)_{\text{poudre}}$, mais cet effet est beaucoup plus marqué pour les NPs de grande taille (NP16 et NP20) que pour les NPs plus petites (NP9 et NP11), ce qui suggère des ID plus fortes dans les films denses constituées de NPs de grande taille quelle que soit la méthode d'assemblage.

II.4 Conclusion

L'ensemble des résultats de ce chapitre montre que l'assemblage de NPs par réaction de chimie click conduit à des films denses présentant de fortes interactions dipolaires et une anisotropie supplémentaire due à la mise en forme.

Les films non denses de NP11 sont constituées de NPs ne présentant quasiment pas d'interaction dipolaire, en revanche dans le film non dense de NP20, les NPs présentent des interactions dipolaires mais nous n'observons pas d'anisotropie de mise en forme.

De plus, nous avons comparé les valeurs d'aimantation rémanente M_R/M_S , de champ coercitif H_C et de température de blocage de films denses obtenu par click ou par LB (et comparé à la poudre).

D'après la littérature M_R/M_S augmente avec la force des interactions dipolaires (en *PARA*) et $(M_R/M_S)_{\text{film dense PERP}} < (M_R/M_S)_{\text{film dense PARA}}$.^{40, 57, 145, 150, 151} Nos résultats sont en accord avec cette tendance, quelle que soit la taille des NPs.

Concernant le champ coercitif H_C , il est rapporté comme constant ou diminuant quand les interactions dipolaires augmentent et $(H_C)_{\text{film PERP}} < (H_C)_{\text{film PARA}}$.^{40, 57, 145, 150, 151} Dans notre cas, nous observons bien une diminution du H_C lorsque le champ est appliqué en PERP : $(H_C)_{\text{film PERP}} < (H_C)_{\text{film PARA}}$ mais nous observons une augmentation du H_C dans le film par rapport à la poudre ce qui est en accord avec une augmentation de l'anisotropie due à la mise en forme. Dans le cas des films obtenus par LB cet effet de l'anisotropie de mise en forme est beaucoup moins marqué ($\Delta H_C = H_{C \text{ film dense}} - H_{C \text{ poudre}} = 125 \text{ Oe}$ pour le film dense click NP20 et $\Delta H_C = 38 \text{ Oe}$ pour le film dense LB NP20).

De plus, la différence de température de blocage $\Delta T_B = T_{B \text{ film dense}} - T_{B \text{ poudre}}$ est plus élevée dans les films obtenus par click que dans le cas du LB, et ce quelle que soit la taille des NPs.

Ces résultats suggèrent fortement que les interactions dipolaires sont importantes dans les films obtenus par click et qu'un effet de l'anisotropie de mise en forme plus important semble être obtenu dans les films obtenus par click. Le film NP20 par click présente une organisation 1D qui induit une

anisotropie plus forte qu'un arrangement 2D hcp. Cela pourrait aussi expliquer que les interactions dipolaires sont plus fortes, et ceci même si les chaînes 1D sont orientées aléatoirement dans le film.

III) Caractérisation magnétique d'un système anisotrope : Cas des chaînes de NPs de 20 nm de diamètre (NP20)

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les interactions dipolaires entre NP20 sont intenses et que leur assemblage en films conduit à de fortes interactions magnétiques entre NPs qui tendent à diriger leur assemblage en chaînes dans le film dense. En appliquant un champ magnétique extérieur pendant l'assemblage de NPs sur le substrat, les NPs s'assemblent en chaînes alignées à très longue échelle (plusieurs centaines de micromètres). Ce type d'assemblage présentant une très forte anisotropie spatiale constitue un système modèle pour l'étude des propriétés magnétiques.

Dans ce cas, la nanostructure est complexe. Il faut tenir compte des interactions dipolaires (ID) entre NPs alignées formant chaque chaîne (couplage intra-chaîne) mais aussi des ID entre les chaînes (couplage inter-chaîne)

Le film de NPs constitué de chaînes alignées de NPs est complexe car il présente un ordre à plusieurs échelles : au sein d'une chaîne les NPs sont alignées et les chaînes sont alignées entre elles.

Les propriétés magnétiques du film ont été étudiées localement par microscopie à force magnétique (MFM) et par holographie électronique et à l'échelle macroscopique par magnétométrie SQUID. La MFM apporte une information sur les propriétés magnétiques des NPs au niveau local et permet donc d'étudier précisément le lien entre la nanostructure et les propriétés magnétiques. Les mesures de MFM ont été effectuées par Mircea Rastei, chercheur du DMO de l'IPCMS. L'étude des échantillons en holographie a été menée par Corinne Ulhaq et Véronique Pierron Bohnes du département DMONS.

III.1 Techniques utilisées

III.1.1 Le microscope à force magnétique (MFM)

Le microscope à force magnétique (MFM) est un microscope à force atomique (AFM) qui utilise une pointe recouverte d'une fine couche d'un matériau magnétique. Comme tous les microscopes à champ proche ou microscope à sonde locale, l'AFM consiste à acquérir une image en 3 dimensions où x et y correspondent aux dimensions spatiales de l'échantillon tandis que la direction z dépend de la force exercée par l'échantillon sur la pointe qui est détectée en utilisant le signal réfléchi d'un faisceau laser envoyé sur le levier sur lequel est fixée la pointe.

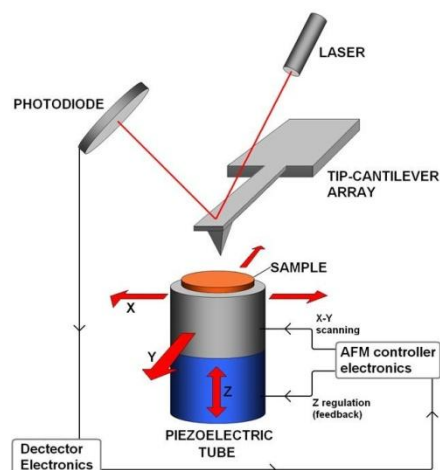


Figure 107 : Principe de la microscopie à force atomique (AFM) ou à force magnétique (MFM).
 Source : <http://pharm.virginia.edu>

Dans le cas de la MFM, la force agissant sur la pointe dépend du moment magnétique de la pointe et du champ de fuite de l'échantillon. Les interactions magnétiques entre la pointe et l'échantillon varient en $1/r^4$ tandis que les interactions de Van der Waals prédominent à courte distance (dépendance en $1/r^7$). Afin de distinguer le signal dû aux variations de la topographie de l'échantillon et celui dû aux propriétés magnétiques de l'échantillon, l'enregistrement d'une image MFM est effectué en deux temps : la pointe balaye une première fois l'échantillon à faible hauteur pour acquérir le signal topographique puis la pointe est rétractée de l'échantillon. Un second balayage est ensuite effectué à plus grande distance de l'échantillon, ce qui permet de mesurer le signal magnétique en s'affranchissant de la contribution de la topographie. Ces deux passages successifs permettent de constituer une ligne de l'image AFM et la ligne correspondante de l'image MFM. Puis la pointe est décalée pour mesurer la ligne suivante. Pour chaque mesure, on obtient donc une image topographique (AFM) et l'image magnétique correspondante (MFM).

En MFM les zones d'intensité (i.e. de couleur) identique correspondent à des zones ayant une réponse identique vis-à-vis de la pointe magnétique, c'est-à-dire ayant les mêmes caractéristiques magnétiques.

III.1.2 Holographie électronique

III.1.2.1 Préparation des échantillons

L'holographie électronique nécessite de travailler sur une grille de microscopie, composée d'une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Dans ce cas les NPs sont déposées sans réaction de click mais par simple évaporation du solvant d'une suspension de NPs.

Une solution de NP20 très diluée (0.05 mg/ml) est préparée dans un mélange de tétrahydrofurane et de triéthylamine (9/1 en volume). Un volume précis est déposé sur la grille de microscopie en présence d'un champ magnétique et le solvant est évaporé totalement sans modifier cette disposition. La Figure 108 représente schématiquement les configurations utilisées pour déposer des chaînes de NPs sur une grille de MET et les images MET des échantillons obtenus.

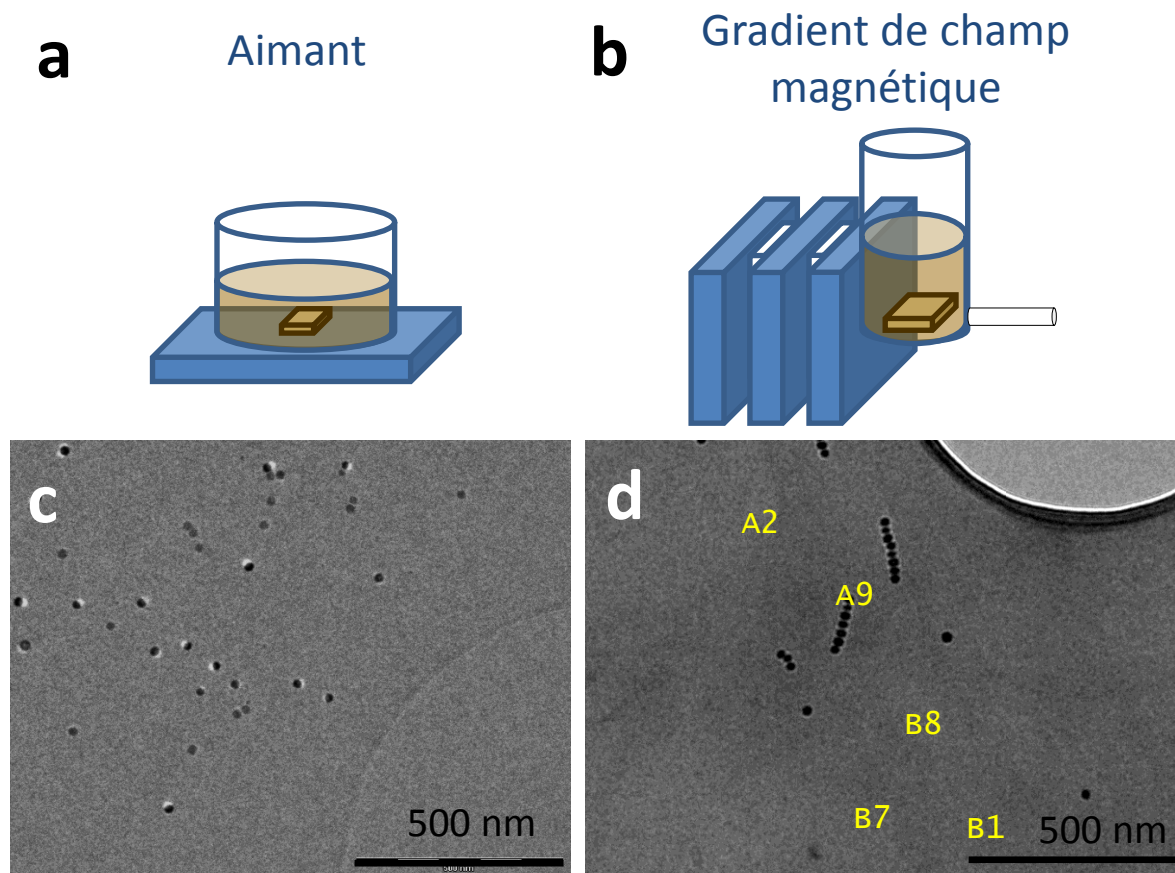


Figure 108 : (a, b) Représentations schématiques des configurations utilisées pour déposer des chaînes de NPs sur une membrane de MET et (c, d) Image MET des échantillons obtenus avec les configurations décrites ci-dessus à partir de 800 μ l de suspension de NP20 dans le THF/ Et₃N (9/1).

Dans les mêmes conditions, en laissant évaporer 800 μ l de suspension de NP20, des NPs isolées sont obtenues avec l'aimant utilisé pour le début de cette thèse. En remplaçant l'aimant par un dispositif permettant de créer un gradient de champ magnétique (Trois aimants d'un côté du pilulier et une pièce métallique de l'autre côté) des chaînes de NPs de 8-9 NPs de longueur sont obtenues. En modulant le volume de solvant utilisé, il est possible de contrôler la longueur des chaînes. Une chaîne de NP20 composée de 38 NPs a été obtenue en déposant 2 ml de suspension sur une grille de microscopie et sera étudiée en holographie électronique.

III.1.2.2 Principe

L'holographie électronique effectuée par un microscope électronique à transmission (MET) permet d'obtenir un contraste de phase et donc de cartographier l'aimantation. En effet, un désavantage du MET est que l'information du décalage de phase est perdue lorsque le faisceau d'électrons traverse l'échantillon ce qui ne permet pas d'enregistrer la phase d'un échantillon^{184, 185}.

Le principe avancé par le Physicien Dennis Gabor consiste à imager sans lentille un échantillon en faisant se propager une onde dans l'espace selon une équation d'onde connue. S'il est possible d'enregistrer la totalité de l'onde (amplitude et phase) par un détecteur à une certaine distance, l'onde peut être re-propagée selon la même équation d'onde. La détection totale de l'onde (amplitude et phase) est effectuée en faisant interférer l'onde propagée avec une onde cohérente de

référence. Les franges d'interférences ainsi créées peuvent être modulées en contraste et en position en modulant respectivement l'amplitude et la phase de l'onde. L'onde ainsi enregistrée totalement est un réseau d'interférences appelé hologramme.

A partir de cet hologramme l'image peut être reconstruite en une image d'amplitude et une image de phase. A partir de l'image de phase, les champs électriques et magnétiques peuvent être déterminés quantitativement,¹⁸⁵ le décalage de phase étant sensible à la composante dans le plan de l'induction magnétique et le potentiel électrostatique de l'échantillon.¹⁸⁴ La résolution latérale est de l'ordre de quelques nanomètres.

III.1.2.3 Protocole expérimental

En pratique l'échantillon étudié en holographie est caractérisé sur les deux faces de la membrane pour obtenir deux hologrammes de la zone étudiée afin de s'affranchir de la contribution électrique de l'échantillon en effectuant la soustraction de ces deux hologrammes. Afin de s'affranchir des effets de bruit dus à la membrane et aux franges d'interférence, une zone de référence est aussi caractérisée sur les deux faces.

Un fil d'oxyde d'aluminium recouvert de platine polarisé est introduit dans le faisceau d'électrons du microscope ce qui dévie les électrons en deux faisceaux de part et d'autre du fil. Ces deux faisceaux se superposent le long d'une bande dont la largeur augmente avec le potentiel appliqué au câble. Les deux images initialement des deux côtés du fil se superposent. Les positions du câble et de l'échantillon sont choisies de telle sorte que l'objet à étudier soit situé dans une des images et que l'autre image contienne le moins de matière possible. Dans le meilleur des cas la seconde image correspond à un trou de la membrane de la grille MET mais le plus souvent la seule possibilité est de se placer à un endroit vide de la membrane. Après avoir enregistré les hologrammes sur les deux faces de la grille MET, la reconstruction de phase conduit à la caractérisation complète de l'onde d'électron. Les contributions dans le plan du potentiel électrostatique et des variations locales de l'aimantation sont déduites de l'image d'amplitude et de phase respectivement.

III.2 Caractérisation d'une chaîne unique

III.2.1 Observation du couplage intra-chaîne par MFM

Le film de NPs assemblées en chaînes par chimie click a été caractérisé par AFM et MFM sur une zone de densité modérée où les chaînes sont relativement éloignées les unes des autres et où certaines particules sont isolées (Figure 109). Les NPs sont bien visibles sur l'image AFM, des chaînes de NPs isolées et des NPs seules sont observées (Figure 109a). L'image de structure magnétique (Figure 109b) ne présente pas de contraste magnétique dans les zones correspondant à des NPs isolées ou à de petits groupes de NPs, marquées par des cercles notés 1 sur la Figure 109. Cette image confirme que les NP20 sont superparamagnétiques lorsqu'elles sont isolées.

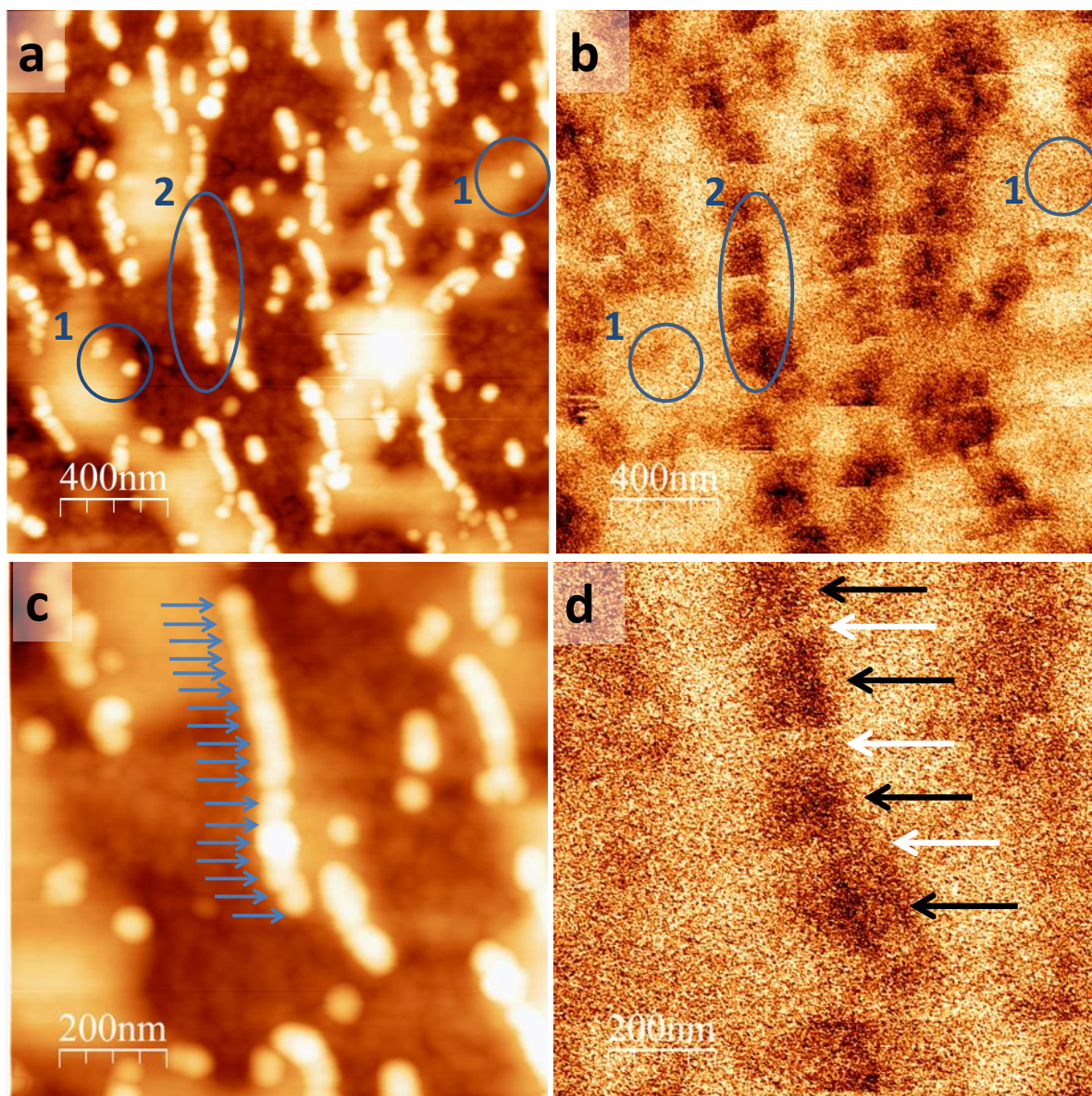


Figure 109 :(a,c) images topographiques (AFM) et (b,d) structure magnétique (MFM) du film de NPs assemblées sous forme de chaînes. Les zones 1 correspondent à des NPs isolées ou à un petit nombre de NPs, la zone 2 correspond à une chaîne de NPs qui est présentée à plus grande échelle sur les images (c) et (d). Les flèches bleues sur l'image (c) donnent une indication de la position des NPs dans la chaîne. Les flèches représentées sur l'image (d) indiquent les zones de contraste clair (flèches blanches) et foncé (flèches noires).

Les chaînes de NPs sont visibles en MFM (Figure 109b et d) ce qui indique qu'elles interagissent plus fortement avec la pointe MFM que les NPs isolées. De plus dans les chaînes de NPs des zones de contraste clair et foncé apparaissent. Ces zones s'étendent sur plusieurs NPs comme le montre la comparaison des images AFM et MFM (Figure 109c et d). Elles sont donc constituées de pseudo domaines dans lesquels les NPs sont corrélées et ont un comportement magnétique collectif. Cependant comme le MFM mesure uniquement les champs de fuite hors du plan, différentes configurations des aimantations peuvent correspondre à ce type de contraste MFM (Figure 110).

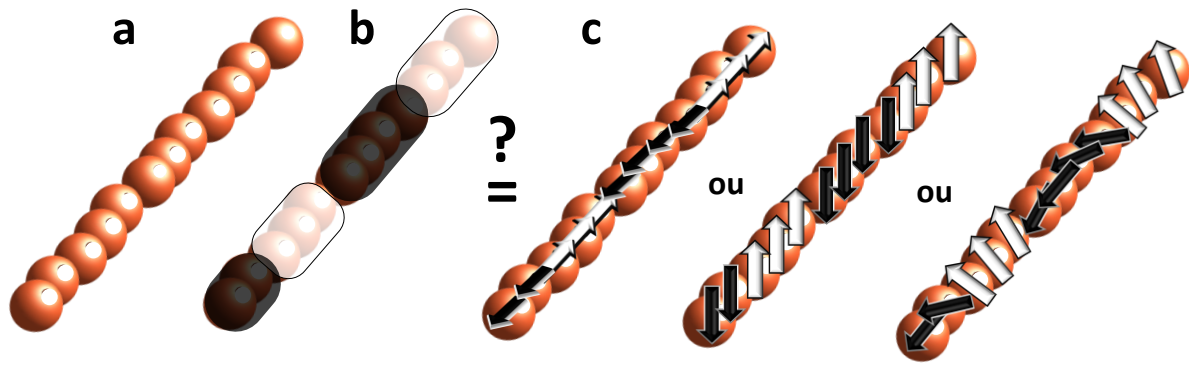


Figure 110 : représentations schématiques (a) d'une chaîne de NPs (b) des zones de contrastes clair et foncé observés sur la chaîne de NPs correspondante et (c) exemples de configurations possibles correspondant à ce type de contraste.

En effet les aimantations pourraient se trouver dans la direction des chaînes ou perpendiculaires à l'axe des chaînes ou dans un cas intermédiaire.

La présence de zones visibles en MFM ayant des contrastes similaires contenant plusieurs NPs indique qu'il existe un couplage intra-chaînes à l'échelle de quelques NPs et que ces NPs ont un comportement collectif car le signal MFM est supérieur à celui des NPs isolées (non visible en MFM).

Afin d'identifier la configuration magnétique des NPs de façon plus précise, des mesures d'holographie électronique ont été effectuées.

III.2.2 Holographie électronique

Une chaîne de NP20 (dont l'image MET est présentée sur la Figure 111) composée de 28 NPs est étudiée en holographie électronique.

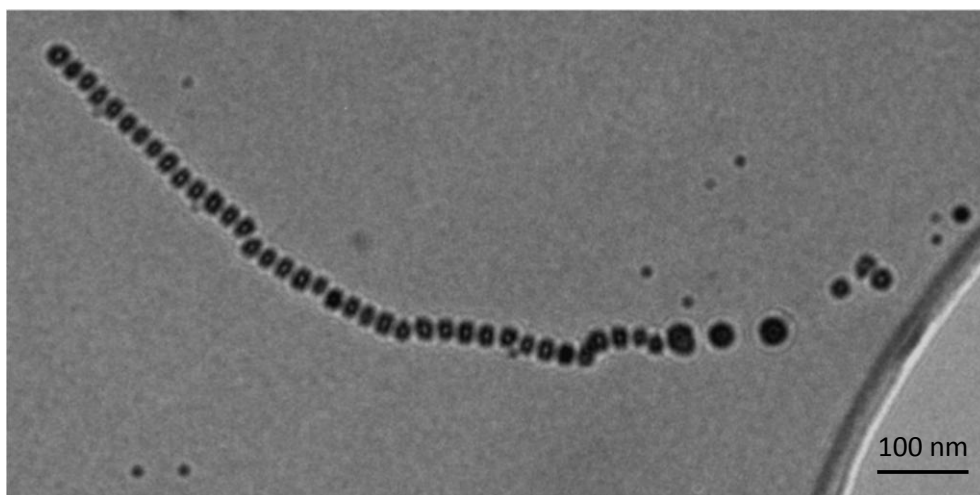


Figure 111 : Image MET de l'échantillon étudié en holographie électronique.

La chaîne de NPs étant trop longue pour être étudiée en holographie dans son intégralité, l'étude a été réalisée sur deux zones constituant la chaîne. La Figure 112 présente (a) les images d'amplitude et (b) de phase des deux zones constituant la chaîne isolée de NP20.

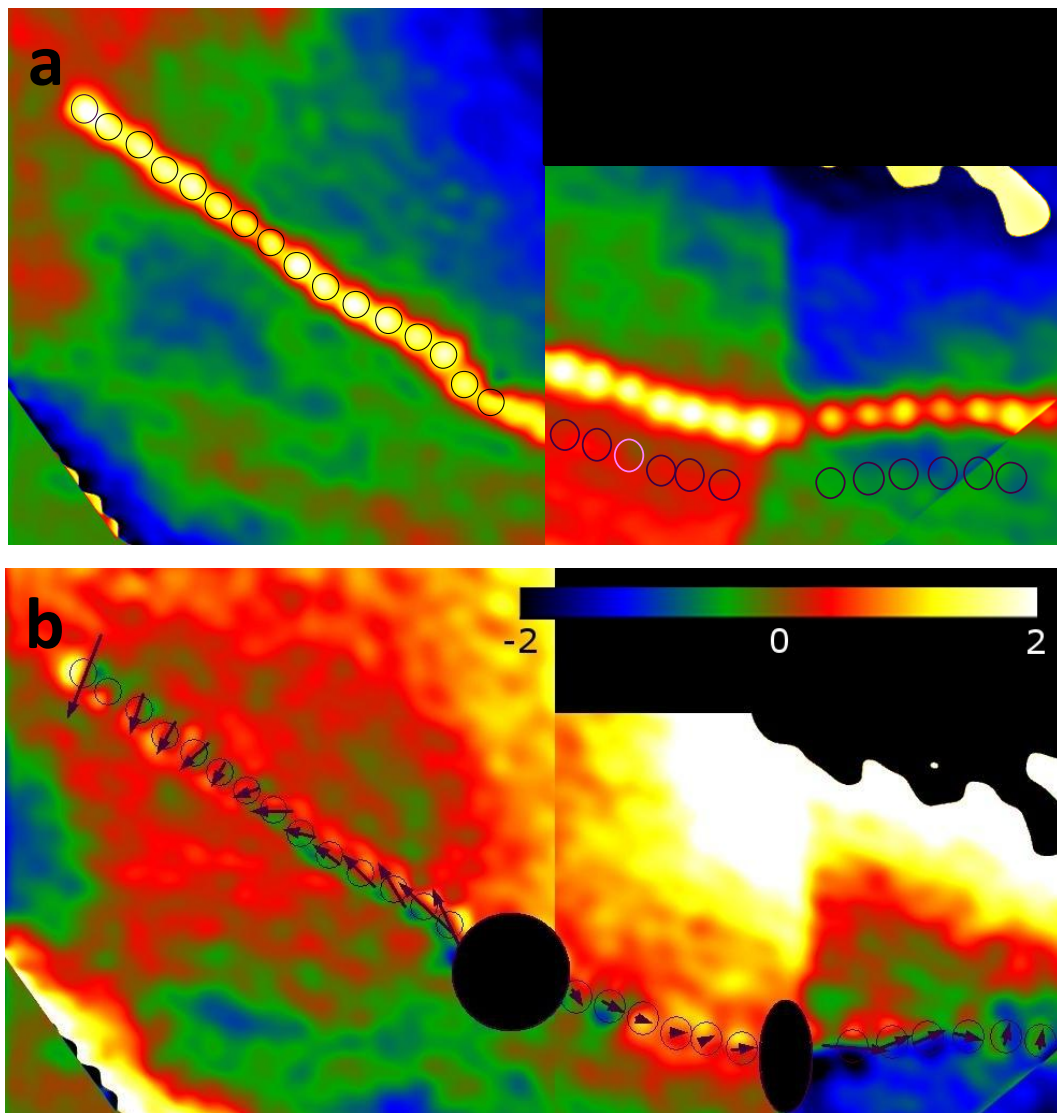


Figure 112 : (a) Image d'amplitude et (b) image de phase d'une chaîne isolée de NPs déposée sur une grille de microscopie. Les zones noires correspondent à des zones de défauts de l'hologramme.

L'image d'amplitude (Figure 112a) permet de vérifier que les images prises sur l'envers et l'endroit de l'échantillon sont bien superposées et que la membrane ne crée pas de défauts. La zone noire présente sur la droite des images est due à un bord d'un trou de la membrane sur la zone de référence. L'image de phase (Figure 112b) donne une information sur la composante planaire de l'aimantation.

Pour une NP isolée la phase magnétique peut être simulée comme présentée sur la Figure 113.

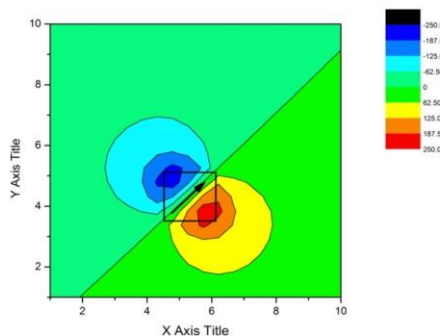


Figure 113 : Simulation de la phase magnétique d'une NP isolée avec l'aimantation selon la flèche.

Pour une NP isolée, la phase magnétique présente deux lobes dont la séparation est la zone où se trouve l'aimantation de la NP. Lorsque les NPs sont proches les unes des autres, ces lobes se superposent et l'image de phase magnétique est plus compliquée.

Les flèches représentées sur la Figure 112b indiquent de façon indicative la direction de la composante planaire de l'échantillon. L'image de phase indique que les NPs ont des aimantations qui ne sont pas dans l'axe de la chaîne comme ce qui est observé dans la littérature¹⁸⁶ et que la composante planaire des NPs varie d'une NP à l'autre dans la chaîne.

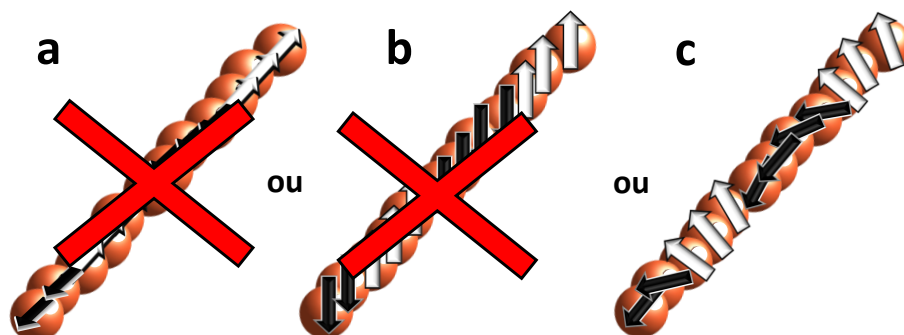


Figure 114 : représentations schématiques de configurations possibles des aimantation des NP20 dans une chaîne de NPs (a) moments alignés le long de la chaîne (b) moments alignés verticalement (c) moments alignés selon une hélice.

La répartition de l'aimantation planaire des NP20 dans la chaîne donnée par holographie permet d'écarter l'hypothèse où tous les spins sont alignés le long de la chaîne (Figure 114a) et celle où les spins sont alignés verticalement (Figure 114b). La MFM révèle que la composition hors du plan de l'aimantation varie dans la chaîne avec l'observation de domaines. La combinaison de l'holographie électronique et du MFM suggèrent que les aimantations suivent une configuration plus complexe (telle que une configuration en hélice Figure 114c). Des mesures MFM sur la même chaîne de NP20 et des modélisations numériques sont en cours pour confirmer cette hypothèse.

III.2.3 Conclusion

Un comportement magnétique collectif des NP20 dans la chaîne (couplage intra-chaîne) a été observé par MFM.

La microscopie à force magnétique et l'holographie électronique ont permis de mettre en évidence une configuration complexe des aimantations des NP20 au sein d'une chaîne isolée de NPs. Les aimantations des NP20 dans la chaîne semblent suivre une structure en hélice mais des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

L'étude des cycles d'aimantation permettra de déterminer si ce couplage intra-chaîne induit une anisotropie des propriétés magnétiques de l'échantillon.

III.3 Caractérisation d'une zone dense

III.3.1 Observation du couplage inter-chaîne par MFM

Nous avons vus par MFM que les NPs étaient couplées au sein d'une même chaîne selon une structure en domaines. Dans le cas où les chaînes de NPs sont suffisamment proches les unes des autres la structure magnétique devient plus complexe.

Le même échantillon a été étudié par MFM dans une zone où les chaînes de NPs sont plus proches les unes des autres pour voir si les chaînes présentaient un couplage inter-chaîne.

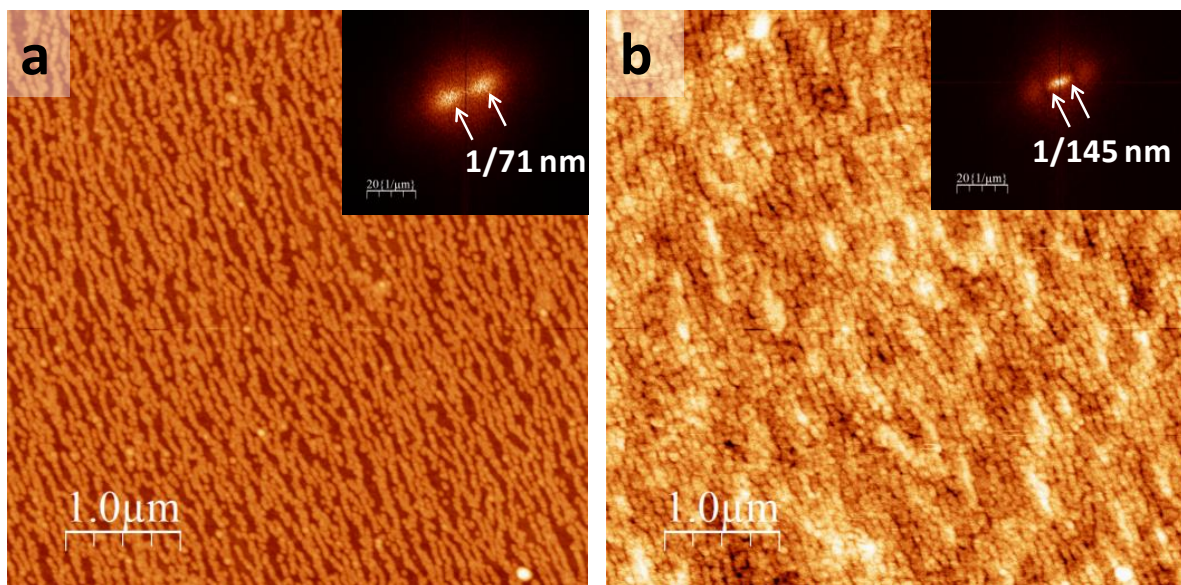


Figure 115 : (a) image topographique (AFM) et (b) structure magnétique (MFM) du film de NPs assemblées sous forme de chaînes. En insert transformée de Fourier de l'image correspondante.

Les chaînes de NPs sont parallèles entre elles et réparties de façon relativement régulière sur la surface. La transformée de Fourier de l'image AFM à faible grandissement présente deux taches dans la direction perpendiculaire aux chaînes et distantes de $1/71 \text{ nm}^{-1}$ ce qui indique une période spatiale de 71 nm entre les chaînes. La transformée de Fourier de l'image MFM correspondant à la même zone présente deux taches perpendiculaires aux chaînes distantes de $1/145 \text{ nm}^{-1}$, soit une périodicité spatiale du contraste magnétique de 145 nm. Cette valeur correspond au double de la période spatiale observée sur l'image AFM. Ceci indique que les chaînes de NPs se couplent deux à deux.

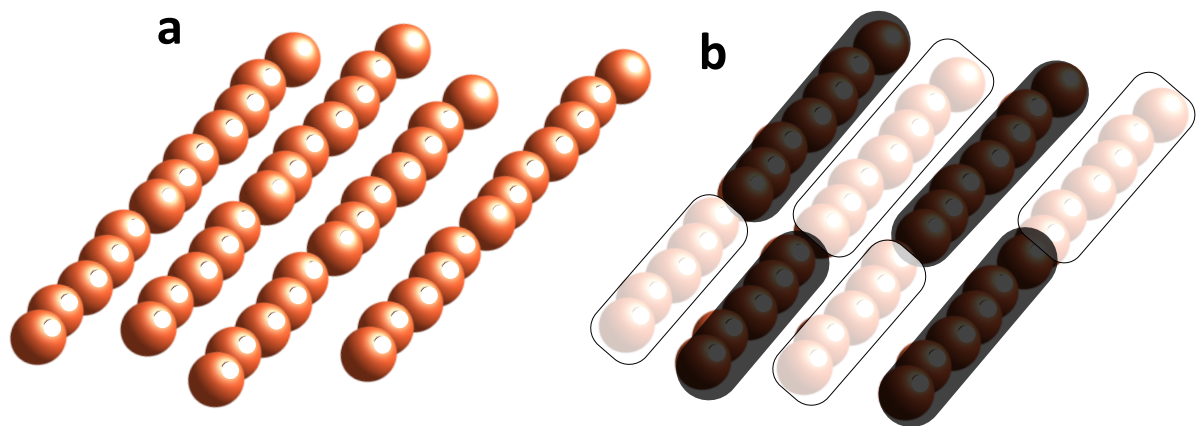


Figure 116 : représentations schématiques (a) de chaînes de NPs (b) des zones de contrastes clair et foncé observés sur les chaînes de NPs correspondantes.

Il semblerait que les zones de corrélations observées dans les chaînes isolées de NPs soient conservées lorsque les chaînes sont proches les unes des autres. Toutefois les zones de corrélation de NPs (zone claire ou foncée) incluent un plus grand nombre de NPs (une dizaine de NPs) que dans les chaînes isolées où ces domaines comprenaient 3-4 NPs. En effet l'image MFM présente une alternance de longues zones claires et foncées au sein d'une chaîne ainsi que d'une chaîne à l'autre (Figure 116) correspondant aux zones de corrélation ou pseudo domaines magnétiques de NPs.

Les NPs semblent donc couplées d'une chaîne à l'autre. L'étude des propriétés magnétiques macroscopiques permettra de déterminer si ce couplage inter-chaîne induit une anisotropie des propriétés magnétiques de l'échantillon.

III.4 Propriétés magnétiques macroscopiques

Afin d'étudier l'effet de l'anisotropie spatiale de la nanostructure du film, les propriétés magnétiques macroscopiques du film ont été étudiées en appliquant le champ magnétique dans le plan du film selon les directions parallèle et perpendiculaire aux chaînes (Figure 117).

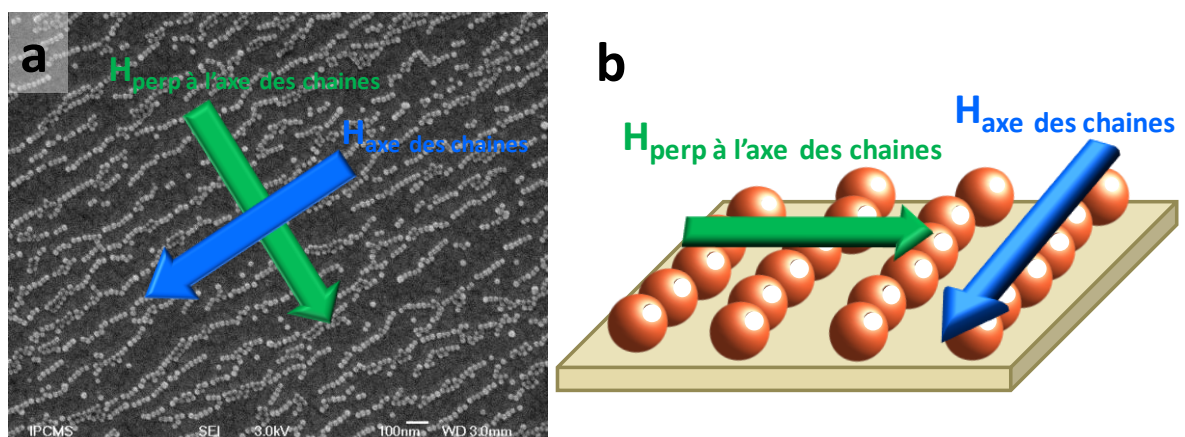


Figure 117 : (a) cliché MEB et (b) représentation schématique du film de NPs de 20 nm assemblées en présence d'un champ magnétique. Les flèches représentent la direction du champ magnétique appliqué.

III.4.1 Cycles d'aimantations

L'aimantation du film de NPs en fonction du champ magnétique été étudié en appliquant le champ magnétique dans la direction des chaînes et perpendiculaire aux chaînes (Figure 118).

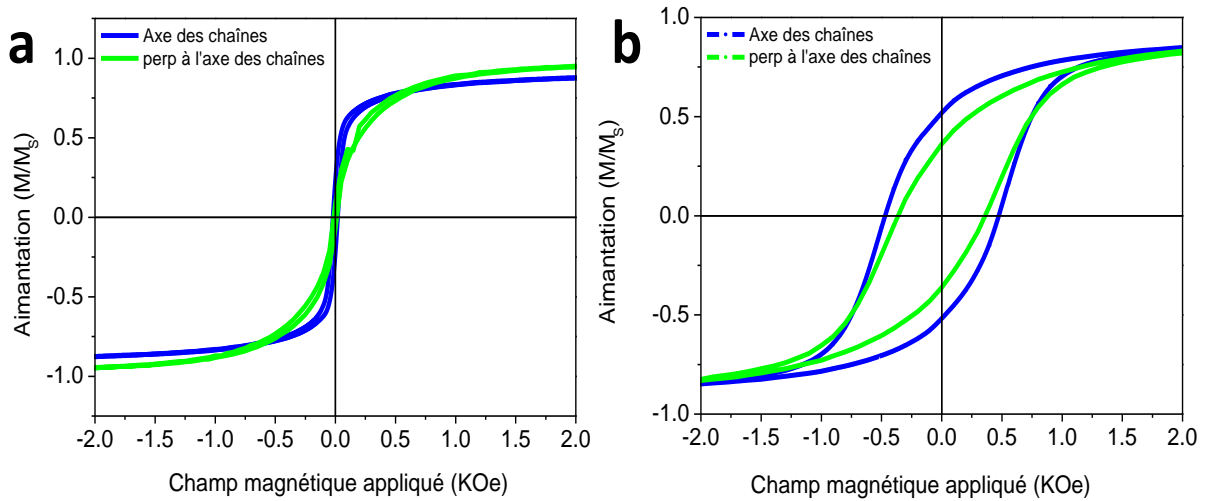


Figure 118 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (a) à 300 K (b) à 5 K du film de NPS assemblées sous forme de chaînes en appliquant le champ magnétique dans l'axe des chaînes de NPs (courbes bleues) ou perpendiculairement aux chaînes (courbes vertes)

Le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente relative M_r/M_s pour les deux configurations sont présentés dans le Tableau 39.

Tableau 39 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s du film contenant les chaînes de NPs selon la direction du champ magnétique appliqué

| Configuration | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|--|--------------|-----------------|
| Champ appliqué dans l'axe des chaînes | 481 ± 30 | 0.52 ± 0.05 |
| Champ appliqué en perpendiculaire de l'axe des chaînes | 357 ± 30 | 0.36 ± 0.05 |
| Film dense NP20 | 434 ± 30 | 0.47 ± 0.05 |
| Film non dense NP20 | 283 ± 30 | 0.19 ± 0.05 |

Lorsque le champ magnétique est appliqué dans l'axe des chaînes, l'aimantation arrive plus rapidement à saturation à 300K. De même à 5 K le cycle d'hystérèse est plus ouvert lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle aux chaînes. Lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction des chaînes l'aimantation à saturation ($M_r/M_s = 0.52$) et le champ coercitif ($H_c = 481$ Oe) sont supérieurs à ceux observés lorsque le champ appliqué perpendiculairement à la direction des chaînes, ($M_r/M_s = 0.36$) et ($H_c = 357$ Oe).

Cette évolution montre une orientation préférentielle des aimantations suivant l'axe des chaînes et est similaire à celle observée dans les films 2D où l'aimantation était préférentiellement contenue dans le plan de l'échantillon. De plus, l'effet collectif des NPs dans l'axe de la chaîne et même supérieur à celui observé dans le film dense 2D de NP20 ($M_r/M_s = 0.47$, $H_c=434$ Oe).

Nous avons vu par MFM, qu'en l'absence de champ magnétique extérieur, il existait des zones de corrélations entre NPs au sein d'une chaîne. Les NPs ont donc dans les chaînes un comportement collectif, ce qui confirme la plus facile aimantation des NPs le long des chaînes.

Lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon mais perpendiculairement à la direction des chaînes, ($M_R/M_S = 0.36$ et $H_c = 357$ Oe) les NPs ont un comportement moins collectif que lorsque le champ est appliqué selon la direction des chaînes. Cependant les NPs ne sont pas indépendantes d'une chaîne à l'autre car les NPs ne présentent pas les caractéristiques des NPs isolées observées dans le film non dense de NP20 (Tableau 39). Ceci est en accord avec le couplage inter chaîne observé en MFM.

Il existe donc à l'échelle macroscopique un couplage inter-chaîne et un couplage intra-chaîne et la nanostructuration 1D de l'assemblage entraîne une plus facile aimantation dans l'axe des chaînes de NPs.

III.4.2 Aimantation en fonction de la température

L'aimantation en fonction de la température a été étudiée en appliquant le champ magnétique dans la direction des chaînes et perpendiculaire aux chaînes (Figure 119).

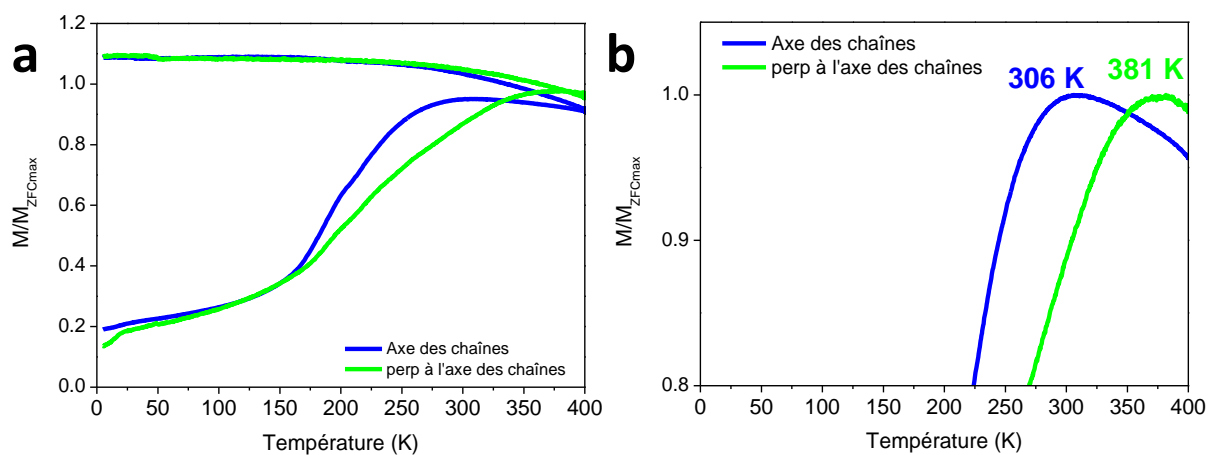


Figure 119 : (a) aimantation ZFC/FC en fonction de la température du film de NPs assemblées sous forme de chaînes en appliquant le champ magnétique dans l'axe des chaînes de NPs (courbe bleue) ou perpendiculairement aux chaînes (courbe verte) (b) Détail des courbes ZFC au maximum de l'aimantation.

La courbe FC présente un quasi plateau sur toute la gamme de température étudiée pour les deux configurations ce qui est caractéristique d'interactions dipolaires fortes comme ce qui a été observé pour le film dense de NP20. Ceci indique que les NPs interagissent fortement entre elles quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué. Cependant, la T_{max} et donc la température de blocage est décalée vers une température plus élevée lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux chaînes ($T_B = 381$ K) que dans la direction des chaînes ($T_B = 306$ K). Ceci indique que l'énergie à apporter pour désaligner les spins est plus importante lorsque l'on applique le champ dans la direction perpendiculaire.

Cette étude de l'aimantation indiquerait que les interactions sont donc plus importantes dans la direction perpendiculaire aux chaînes que dans l'axe des chaînes, ce qui est contradictoire avec ce qui a été observé sur les cycles d'aimantation.

III.5 Conclusion de l'étude des chaînes de NP20 alignées

Les NPs ont été assemblées en chaînes alignées à longue distance. Cette anisotropie spatiale confère à l'échantillon une anisotropie de ses propriétés magnétiques. Au sein d'une chaîne isolée de NPs, des domaines de 3 ou 4 NPs sont observés en MFM ce qui témoigne d'effets collectifs résultant d'interactions dipolaires. Ce comportement augmente la température de blocage qui devient comparable voire supérieure à la température ambiante et l'observation de pseudo domaines MFM semble indiquer que du superferromagnétisme est présent dans les films de NPs assemblées en chaînes. A contrario les NPs isolées ne sont pas visibles en MFM ce qui confirme leur comportement superparamagnétique.

Dans le cas de chaînes proches les unes des autres, le système est beaucoup plus complexe. Les NPs interagissent entre elles au sein d'une chaîne. L'étude des cycles d'aimantation indique que le couplage intra chaîne favorise un alignement des spins dans les chaînes. Outre ce couplage intra chaîne, les chaînes de NPs se couplent entre elles et ce couplage inter chaînes est visible par MFM au niveau local et à l'échelle globale par magnétométrie SQUID. En effet, le contraste MFM présente une période égale au double de la période spatiale de l'échantillon. De plus, la température de blocage de l'échantillon est supérieure, lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire aux chaînes, à la température de blocage lorsque le champ magnétique est appliqué le long des chaînes.

Les NPs sont donc corrélées au sein d'une chaîne et entre les chaînes. Cependant la complexité du système ne permet pas de conclure sur les intensités relatives de ces couplages. Des études complémentaires sont en cours.

IV) Propriétés magnétiques de films de NPs superparamagnétiques : cas des films de tétrapodes NT24

L'objectif de cette partie est l'étude d'un film de NPs morphologie tétrapode et la comparaison avec la poudre de NPs correspondante (assemblage 3D de NPs) afin d'évaluer l'effet du type de NPs et de la mise en forme des NPs en films sur les propriétés magnétiques.

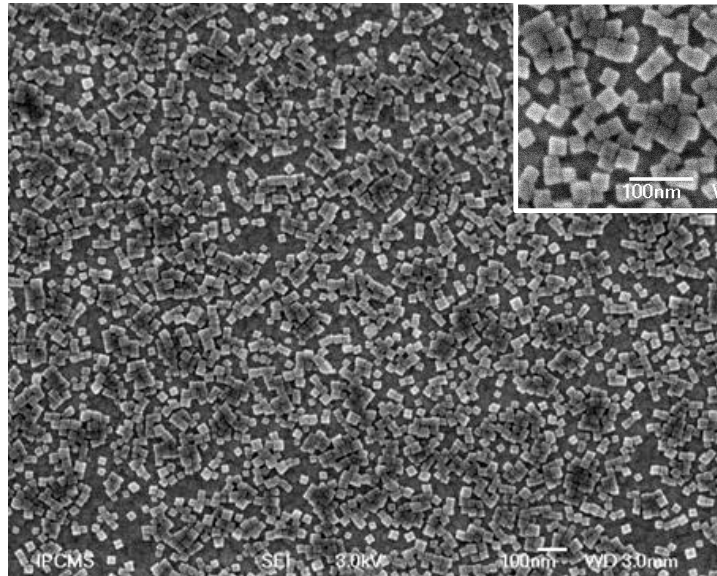


Figure 120 : Clichés MEB du film de NPs tétrapodes utilisé pour l'étude du magnétisme.

Le film étudié est constitué de NT24 composées d'un cœur de wüstite antiferromagnétique et d'une coquille de spinelle ferrimagnétique et la densité de NPs dans l'assemblage est de $854 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$, Figure 120) ce qui correspond à 58 % de la densité théorique maximale (qui est de $1480 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$).

IV.1 Cycles d'aimantation

L'aimantation a été mesurée en fonction du champ magnétique appliqué (Figure 121).

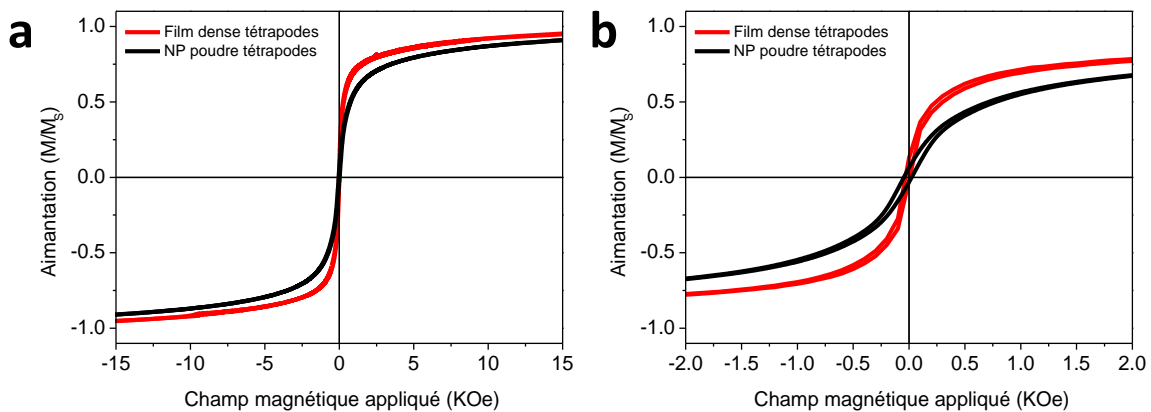


Figure 121 : Aimantation à 300 K du film dense et de la poudre de NT24 mesurée en fonction du champ magnétique appliqué de -15 KOe à 15 KOe (b) zoom sur le comportement à faible champ de -2 KOe à 2 KOe.

A 300 K le film et la poudre de NPs ne présentent pas de cycle d'hystérèse (mise à part l'ouverture du cycle inférieure à 20 Oe due à l'artefact de mesure) ce qui est caractéristique d'un comportement superparamagnétique. De plus, à 300K l'aimantation arrive à saturation pour un champ plus faible pour le film de NT24 que pour la poudre de NT24 ce qui pourrait être dû au fait que les moments magnétiques des NPs sont majoritairement orientés dans le plan de l'échantillon. Il en résulte donc

l'orientation préférentielle des interactions dipolaires dans le plan de l'assemblage de NPs. Dans le cas de la poudre les spins n'ont pas d'interaction préférentielle aussi marquée du fait de la répartition isotrope des NPs dans la poudre. Donc, même si les NT24 sont de composition cœur coquille, l'effet de la mise en forme des NPs en film 2D est similaire à celui observé pour les NPs de composition homogène.

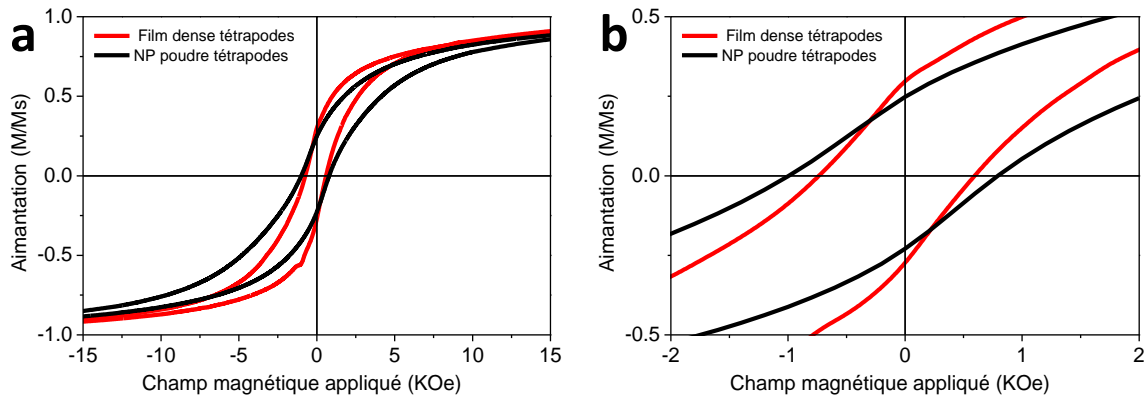


Figure 122 : Aimantation à 5 K du film dense et de la poudre de NT24 mesurée en fonction du champ magnétique appliqué de -15 KOe à 15 KOe (b) zoom sur le comportement à faible champ de -2 KOe à 2 KOe.

A 5K, le film et la poudre de NT24 ont un comportement ferrimagnétique. Le Tableau 40 présente le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente relative M_r/M_s pour la poudre et le film de NT24.

Tableau 40 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s pour la poudre et le film de NT24.

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|-----------------------|--------------|-----------------|
| Film tétrapodes | 664 ± 30 | 0.29 ± 0.05 |
| NPs Poudre tétrapodes | 895 ± 30 | 0.24 ± 0.05 |

L'aimantation rémanente relative du film de tétrapodes ($M_r/M_s = 0.29$) est supérieure à celle de la poudre de NPs ($M_r/M_s = 0.24$). Nous avons vu que le M_r/M_s augmente lorsque la force des ID augmente. Ce qui indique que les interactions dipolaires sont plus fortes dans le film que dans la poudre de NT24.

A 5K, de forts champs coercitifs sont observés, et ces H_c sont supérieurs à ceux observés pour les NPs sphériques ce qui est en accord avec le caractère cœur coquille des NT24.¹⁶¹ Le champ coercitif du film de tétrapodes ($H_c = 664$ Oe) est inférieur à celui de la poudre ($H_c = 895$ Oe) ce qui est contraire à ce qui a été observé pour les NPs sphériques. L'effet de l'anisotropie de mise en forme sur le H_c mis en évidence dans les films de NPs sphériques n'est pas observé dans le cas des NT24. Les NT24 étant cœur coquille, les phénomènes sont plus compliqués que dans les NPs sphériques.

IV.2 Aimantation en fonction de la température

L'aimantation a été mesurée en fonction de la température pour le film et la poudre de NT24.

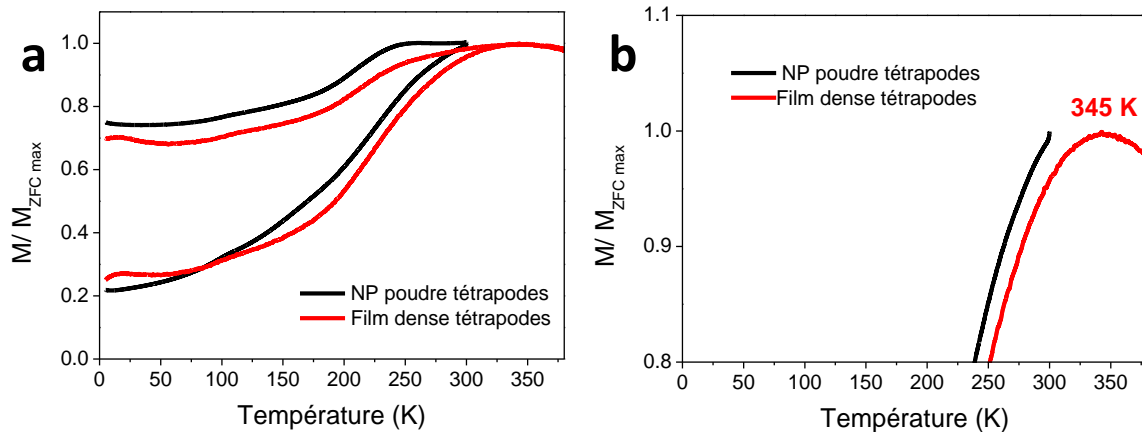


Figure 123 : aimantation ZFC/FC en fonction de la température de poudres de NPs (a) sphériques NP11 et NP20 et (b) cubiques et tétrapodes.

Les FC du film et de la poudre de NT24 ont une aimantation relative (M/M_{ZFCmax}) inférieure à 1 à basse température ce qui est caractéristique de NPs cœur coquille.^{30, 38} Le maximum de la ZFC semble être supérieur pour le film que pour la poudre, mais il est difficile de conclure car la ZFC de la poudre de NPs a été uniquement mesurée jusqu'à 300K, température inférieure à T_{max} .

Les mesures d'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC) du film et de la poudre confirment que les NPs ont un caractère cœur coquille conformément à ce qui a été décrit dans le chapitre II. En effet l'aimantation FC du film et des NPs diminue quand la température diminue ce qui est caractéristique de NPs cœur coquille.^{30, 38} Il n'est pas possible de conclure sur l'effet de la mise en forme des NPs tétrapodes en film sur la température de blocage (par rapport à la T_B de la poudre de NPs) car le maximum de la ZFC de la poudre est situé au-dessus de la température maximum où nous avons effectué la mesure.

Des mesures complémentaires seront nécessaires pour déterminer précisément l'effet de la structure cœur coquille sur les interactions dipolaires. En particulier des mesures de cycles d'aimantation après refroidissement sous champ sont en cours.

IV.3 Conclusion de l'assemblage des NT24 cœur coquille

Le film et la poudre de NT24 présentent des propriétés magnétiques caractéristiques de NPs cœur coquille de type AFM/FiM. En effet, de forts champ coercitifs (et supérieurs à ceux observés pour les NPs sphériques) sont observés. De plus, les FC du film et de la poudre de NT24 ont une aimantation relative (M/M_{ZFCmax}) inférieure à 1 à basse température

A 300K, pour les NT24, l'aimantation arrive à saturation pour un champ plus faible dans le film que dans la poudre de NT24. De plus, à 5 K, le M_R/M_S augmente entre le film et la poudre de NT24. Cependant, l'effet de l'anisotropie de mise en forme sur le H_C mis en évidence dans les films de NPs sphériques n'est pas observé dans le cas des NT24. Les NT24 étant cœur coquille, les phénomènes sont plus compliqués que dans les NPs sphériques.

Il n'est pas possible de conclure sur l'effet de la mise en forme des NT24 en film sur la température de blocage et des mesures complémentaires seront nécessaires.

V) Conclusion sur les propriétés magnétiques des films de NPs

Les propriétés magnétiques de films de NPs sphériques NP11 et NP20 ont été étudiées et comparées aux propriétés de la poudre de NPs correspondante.

L'assemblage de NPs par réaction de chimie click permet d'obtenir des films denses présentant de fortes interactions dipolaires et une anisotropie supplémentaire due à la mise en forme. Les interactions dipolaires sont d'autant plus fortes que la taille des NPs est grande.

Dans le cas des NP11 des films non denses où les NPs ne présentent quasiment pas d'interaction dipolaire ont été obtenus, tandis que, dans le film non dense de NP20, les NPs présentent des interactions dipolaires mais l'effet d'une anisotropie de mise en forme n'est pas observé.

D'après la littérature M_R/M_S augmente avec la force des interactions dipolaires (en PARA) et $(M_R/M_S)_{\text{film dense PERP}} < (M_R/M_S)_{\text{film dense PARA}}$.^{40, 57, 145, 150, 151} Nos résultats sont en accord avec cette tendance, quelle que soit la taille des NPs.

De plus, nous avons comparé les valeurs d'aimantation rémanente M_R/M_S , de champ coercitif H_c et de température de blocage de films denses obtenu par click ou par LB (et comparé à la poudre).

Concernant le champ coercitif H_c , il est rapporté comme constant ou diminuant quand les interactions dipolaires augmentent et $(H_c)_{\text{film PERP}} < (H_c)_{\text{film PARA}}$.^{40, 57, 145, 150, 151} Dans notre cas, nous observons bien une diminution du H_c lorsque le champ est appliqué en PERP : $(H_c)_{\text{film PERP}} < (H_c)_{\text{film PARA}}$ mais nous observons aussi une **augmentation de l'anisotropie due à la mise en forme** car un champ coercitif supérieur pour le film dense que pour la poudre a été observé ($\Delta H_c = H_{c \text{ film dense}} - H_{c \text{ poudre}} > 0$) quelle que soit la taille des NPs. Dans le cas des films obtenus par LB cet effet de l'anisotropie de mise en forme est beaucoup moins marqué.

De plus, la différence de température de blocage $\Delta T_B = T_{B \text{ film dense}} - T_{B \text{ poudre}}$ est plus élevée dans les films obtenus par click que dans le cas du LB, et ce quelle que soit la taille des NPs.

Ces résultats suggèrent fortement que les interactions dipolaires sont importantes dans les films obtenus par click et qu'un effet de l'anisotropie de mise en forme plus important est obtenu dans les films obtenus par click que dans ceux obtenus par LB, mais il n'est pas à exclure un effet de la présence de l'aimant dans le bain d'huile lors de l'assemblage par click.

Des films constitués de chaînes de NP20 alignées à très longue distance, donc présentant une forte anisotropie spatiale obtenus en appliquant un champ magnétique pendant l'assemblage, ont été étudiés. Ces films présentent des propriétés magnétiques anisotropes. En effet, la température de blocage n'est pas la même selon la direction du champ magnétique appliqué (le long des chaînes ou perpendiculaire aux chaînes). Un couplage intra chaîne confère aux NPs un comportement collectif dans les chaînes et des zones de corrélations (pseudo domaines) apparaissent dans les chaînes de NPs. Lorsque le champ est appliqué le long des chaînes, le champ coercitif et l'aimantation rémanente des chaînes de NPs sont supérieurs à ceux observés pour le film dense de NP20 car une anisotropie supplémentaire est induite en diminuant la dimensionnalité de l'assemblage.

De plus, un couplage inter-chaîne décale la température de blocage vers les hautes valeurs lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire aux chaînes. Les NPs sont donc corrélées au sein d'une chaîne et entre les chaînes. Cependant la complexité du système ne permet pas de conclure sur les intensités relatives de ces couplages.

Ainsi, contrôler l'arrangement spatial des NPs dans les films permet de moduler les interactions dipolaires et donc les propriétés magnétiques collectives des assemblages.

Chapitre V :

Assemblage de NPs par réaction de chimie

click contrôlée par microonde

ou par application d'un potentiel électrique

Nous avons vu dans le chapitre III qu'il était possible d'assembler des NPs sur un substrat par réaction de chimie click. Cependant la cinétique de la réaction est lente et 48 heures de réaction sont souvent nécessaires pour obtenir un assemblage de NPs. La cinétique lente de la réaction réduit aussi la versatilité de notre technique d'assemblage car les NPs doivent rester stables en solution dans les conditions de chimie click (reflux, présence de triéthylamine) pendant tout le temps nécessaire à l'assemblage ce qui limite notre technique d'assemblage aux NPs les plus stables en suspension, et ne permet pas d'envisager un dépôt multicouche de NPs par notre technique. Ce chapitre porte sur l'activation de chimie click par un stimulus extérieur. Deux types de stimuli ont été étudiés : l'énergie microonde et l'application d'un potentiel électrochimique.

Dans un premier temps nous présenterons l'assemblage de NPs par chimie click assistée par énergie microonde. Puis l'assemblage de NPs par chimie click contrôlée par l'application d'un potentiel électrochimique fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

I) Assemblage de NPs par réaction de chimie click assistée par énergie microonde (click MW)

La réaction de chimie click assistée par énergie microonde (click MW) est une technique très récente qui présente un intérêt certain pour l'assemblage de NPs sur une surface pour laquelle elle n'a encore jamais été utilisée.

Cette méthode de click MW a été développée au cours des dernières années initialement pour des réactions de couplage entre molécules organiques^{128, 187, 188} puis pour la fonctionnalisation de NPs d'or¹⁷⁹ et d'oxydes de fer.¹⁸⁹ La réaction de click MW a ensuite été adaptée à l'assemblage de molécules sur des surfaces par la fonctionnalisation de polymères^{190, 191} ou de SAMs.^{126, 192, 193} Cette approche présente l'avantage de diminuer les cinétiques de réaction, d'améliorer les rendements et d'être reproductible. Ces études ont mis en évidence une accélération de la réaction de click après exposition aux microondes pendant des temps allant de quelques heures à quelques minutes. Des puissances relativement faibles ont été utilisées (40-100 W) ce qui correspond à des élévations de température variables (70-150°C). Dans ces cas décrits dans la littérature, au moins un des réactifs est une molécule présentant une grande mobilité en solution, contrairement au substrat ou à la NP qui se déplace peu (ou pas du tout dans le cas des substrats) en solution.

En outre, ces études ont été effectuées dans les conditions de chimie click définies par Sharpless, en présence de cuivre II et d'un agent réducteur en milieu aqueux ou dans des solvants organiques polaires. L'approche alternative de la chimie click consistant à travailler en présence de cuivre I et d'une base dans un solvant organique est cependant plus appropriée pour notre étude car les NPs recouvertes de ligands hydrophobes s'agrègent en milieu aqueux.

Cette réaction de chimie click assistée par microondes n'a jamais été rapportée dans la littérature pour l'assemblage de NPs sur des surfaces.

I.1 Principe et mode opératoire de l'assemblage de NPs par click MW

I.1.1 Principe de l'activation par énergie microondes

Dans un chauffage traditionnel, l'élévation de température d'un liquide se fait en apportant de l'énergie au récipient et le flux de chaleur s'établit ainsi du récipient vers le liquide. A contrario, dans le cas du chauffage par énergie microondes (MW) le liquide s'échauffe directement, et l'échauffement du récipient n'est qu'une conséquence du chauffage du liquide. Le gradient de température est donc dirigé de l'intérieur du liquide réactionnel vers l'extérieur (le récipient).¹⁹⁴⁻¹⁹⁶

La gamme de fréquence du chauffage par microondes est comprise entre 300 MHz et 30 GHz. Les fours à microondes domestiques et les appareils utilisés en laboratoire fonctionnent généralement à une fréquence de 2.45 GHz. Le principe du chauffage par microondes repose sur deux mécanismes.^{194, 195, 197}

- La réorientation dipolaire : Lorsque les microondes traversent un matériau, les molécules ayant un moment dipolaire vont osciller pour tenter de s'aligner dans la direction du champ électrique.^{195, 198} Cette oscillation entraîne un mouvement moléculaire générant une friction entre elles et donc une augmentation de température.
- La conductance ionique : Les molécules qui présentent une structure ionique (comme les sels) s'alignent dans le champ électromagnétique. Cet alignement entraîne également un mouvement moléculaire générant une friction et donc de la chaleur.^{194, 195, 197}

Contrairement au chauffage traditionnel, le chauffage microonde permet de chauffer un solvant au-dessus de sa température d'ébullition sans avoir d'évaporation.^{194-197, 199-201} En effet, la puissance microonde se dissipe sur tout le volume de liquide où les points de nucléation nécessaires au début d'une ébullition sont absents. L'évaporation du solvant n'a pas lieu car l'ébullition n'est pas amorcée. On parle alors de super-ébullition ou super-chauffage.^{194-197, 199-201} Ce phénomène est similaire au phénomène de surfusion de la glace.

I.1.2 Matériels et méthodes de l'assemblage de NPs par réaction de chimie click assistée par microondes (click MW).

I.1.2.1 NPs utilisées et préparation des SAMs

Des NPs sphériques de 8.6 ± 1.4 nm et 19.8 ± 1.6 nm de diamètre (respectivement notées NP9 et NP20) ainsi que des NPs de morphologie tétrapodes de 23.8 ± 6.8 nm d'arrête (notés NT24) ont été assemblées par click MW. Les NP20 et les NT24 sont identiques à celles décrites dans les chapitres II à IV.

Les NP9 ont été synthétisées selon la procédure décrite dans le chapitre II (I.1.1). Les NPs obtenues présentent une distribution en taille étroite et sont stables en milieu organique après purification (Annexe 5). Leurs propriétés structurales et magnétiques sont proches de celles des NP11. En effet les NP9 sont superparamagnétiques à 300 K et ferrimagnétiques à 5 K. Leur température de blocage

$T_b = 84$ K est inférieure à celle des NP11 $T_b = 104$ K ce qui indique que les interactions dipolaires entre NP9 sont inférieures à celles entre NP11 (Annexe 5).

Les NP9 ont été fonctionnalisées par l'acide 12-azido-dodecyl-phosphonique ($H_2PO_3(CH_2)_{12}N_3$ noté AP12N₃) selon la procédure définie pour les NP11. Les bandes caractéristiques du ligand AP12N₃ greffées sur les NPs sont observées en spectroscopie infrarouge. La DLS met en évidence que les NPs obtenues sont stables en suspension dans le tétrahydrofurane (Annexe 5).

Pour les NP20 et NT24, les NPs fonctionnalisées par l'AP12N₃ sont celles décrites dans le chapitre II.

Les substrats d'or ont été fonctionnalisés par une couche auto-assemblée de mercaptoundécyne selon la procédure décrite dans le paragraphe III.2.1 du chapitre II. Les substrats ainsi fonctionnalisés sont notés SAM-CC.

I.1.2.2 Mode opératoire de l'assemblage de NPs par réaction de chimie click assistée par microondes (click MW).

L'assemblage des NPs a été effectué dans les conditions de chimie click définies dans le chapitre III, mais en travaillant dans un milieu plus dilué afin de limiter l'agrégation des NPs due aux microondes. Les SAM-CC ont été mises en contact avec une suspension de NP@AP12N₃ dans le THF (5 ml, C = 0.7 mg/ml). La réaction est effectuée en présence d'un catalyseur au cuivre (I) $CuBr(PPh_3)_3$ (7 mmol) et d'une base, la triéthylamine pour activer la réaction (10% en volume). La réaction de click MW a été effectuée en fixant la température maximum à 100°C dans un tube de verre fermé hermétiquement. La température est contrôlée par une sonde infrarouge placée sur la paroi du tube de verre utilisé pour la réaction et le tube est refroidi par flux d'air comprimé. Une puissance maximale de 50 W à une fréquence de 2.45 GHz a été appliquée au mélange réactionnel pendant un temps variant de 2 min à 1 heure. Les films de NPs obtenus après assemblage sont rincés abondamment au THF puis passés 10 secondes aux ultrasons afin d'éliminer les NPs qui pourraient être physisorbés sur la SAM ou sur les NPs assemblées par click. La puissance, la température et la pression sont enregistrées pendant la réaction d'assemblage (Figure 124).

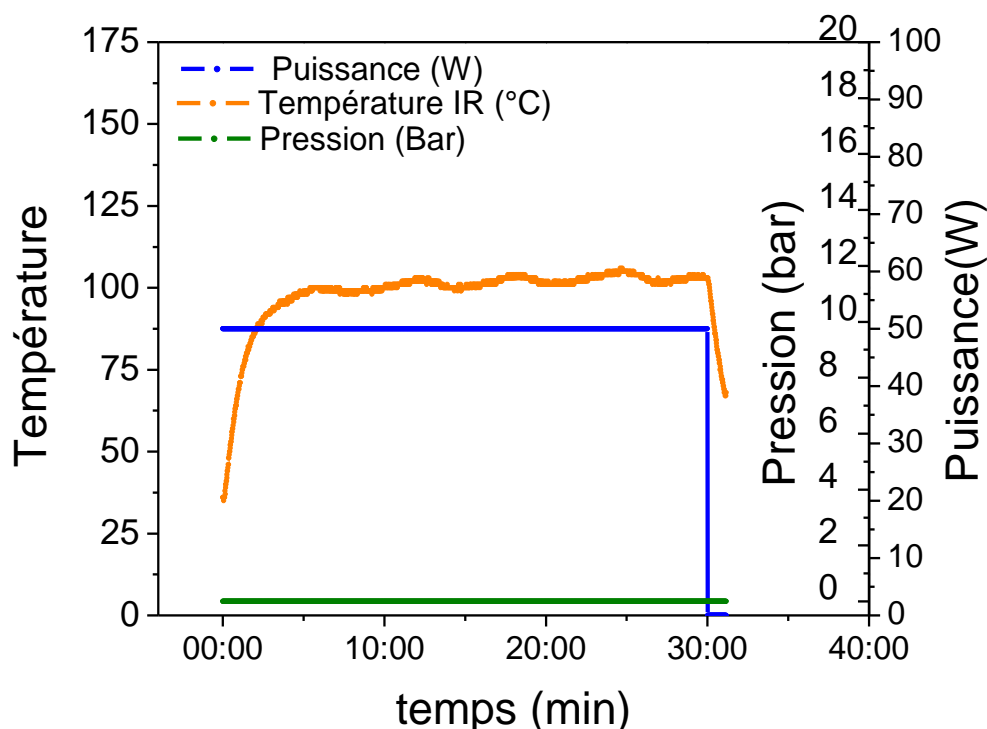


Figure 124 : Profils typiques de température, pression et puissance en fonction du temps d'assemblage des NPs par chimie click assistée par énergie microonde.

La Figure 124 présente les profils typiques de température, pression et puissance en fonction du temps de click MW. La température (courbe orange) atteint son maximum en moins de 5 minutes, ce qui est caractéristique d'un chauffage par microondes.^{177, 194} Le maximum de température est supérieur à la température d'ébullition du THF (65°C) et de la triéthylamine (89°C) mais la pression (courbe verte) n'augmente pas, ce qui est caractéristique du phénomène de super-ébullition décrit précédemment. La puissance appliquée est enregistrée comme continue par l'appareil (courbe bleue), cependant elle est appliquée de façon pulsée. Lorsque la puissance n'est plus appliquée, la température diminue car le tube de verre utilisé comme réacteur est refroidi par air comprimé.

I.1.3 Stabilité des SAMs et des NPs dans les conditions de chimie click assistée par microondes

L'assemblage de NPs sur des surfaces fonctionnalisées par des SAMs n'ayant jamais été étudié par click MW, il est nécessaire de vérifier que la SAM n'est pas dégradée par les microondes et que les NPs restent stables en suspension pendant la click MW.

I.1.3.1 Stabilité des SAMs

L'étude de la stabilité des SAMs dans les conditions de click assistée par microonde a été menée en caractérisant une SAM-CC par spectroscopie XPS⁷ avant l'assemblage et après exposition aux microondes. La SAM-CC a été placée dans les conditions de chimie click (décrites dans le paragraphe précédent) en l'absence de catalyseur et le rayonnement microonde a été appliqué selon le

⁷ Collaboration avec Spyridon Zafeiratos Vasiliki Papaefthimiou de l'ICPEES de Strasbourg

protocole utilisé pour l'assemblage de NPs. Les tests de stabilité des SAMs ont été faits en présence des NPs car ces dernières peuvent interagir avec les microondes. La spectroscopie XPS permet de caractériser les liaisons soufre-or ainsi que la signature des orbitales du carbone et renseigne donc sur la stabilité de la SAM, c'est-à-dire l'ancrage des molécules sur le substrat.

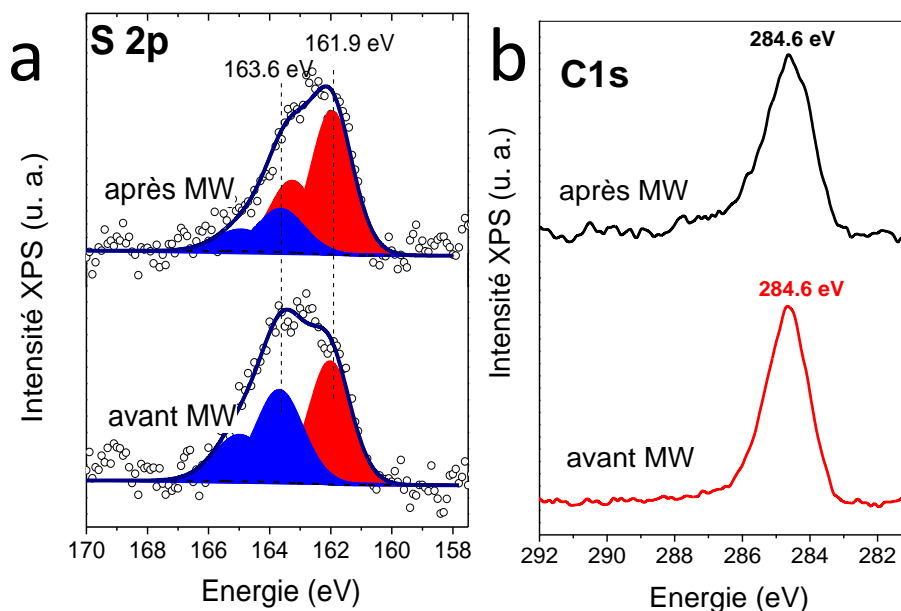


Figure 125 : Spectre XPS (a) S 2p et (b) C 1s d'une SAM de mercaptoundécyne (SAM-CC) avant et après exposition aux microondes dans les conditions de click.

Les spectres C 1s de la SAM-CC avant et après exposition aux MW sont similaires (Figure 125b) et présentent un pic à 284.6 eV correspondant aux chaînes aliphatiques.⁹³ Ce pic observé sur le spectre C 1s correspond à la contribution des carbones sp^3 et la légère asymétrie observée vers les hautes énergies, bien que difficilement discernable, correspond au carbone sp^1 des alcynes à 287 eV.²⁰²

Les spectres S 2p (Figure 125a) comportent deux contributions (bleue et rouge) qui ont été chacune déconvoluées par un doublet S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$. Pour chaque doublet S2p, une différence d'énergie de 1,3 eV et un ratio surfacique 2/1 entre le doublet $3/2$ et le doublet $1/2$ ont été utilisés pour affiner le pic.

La première contribution (doublet rouge) située à une énergie de 161.9 eV (pour le pic S $2p_{3/2}$) est attribuée aux groupements thiols liés au substrat d'or.⁹³ Le second doublet (courbe bleue) centré à 163.6 eV (pour le pic S $2p_{3/2}$) correspond aux thiols non liés au substrat d'or.²⁰³ Cette contribution des molécules libres n'augmente pas après exposition aux microondes ce qui indique que le procédé microonde ne dégrade pas la SAM-CC. De même, les ratios S/Au=0.09 ± 0.01 et S/C 0.1 ± 0.01 restent inchangés après l'exposition aux microondes.

Ainsi les SAM-CC utilisées sont stables dans les conditions d'assemblage par click assistée par microondes.

I.1.3.2 Stabilité des NPs

La stabilité en suspension des NP@AP12N₃ par énergie microondes a été étudiée par granulométrie (Figure 126). Le milieu réactionnel a été caractérisé par granulométrie (Figure 126) après la réaction d'assemblage par chimie click pour les différents types de NPs étudiées.

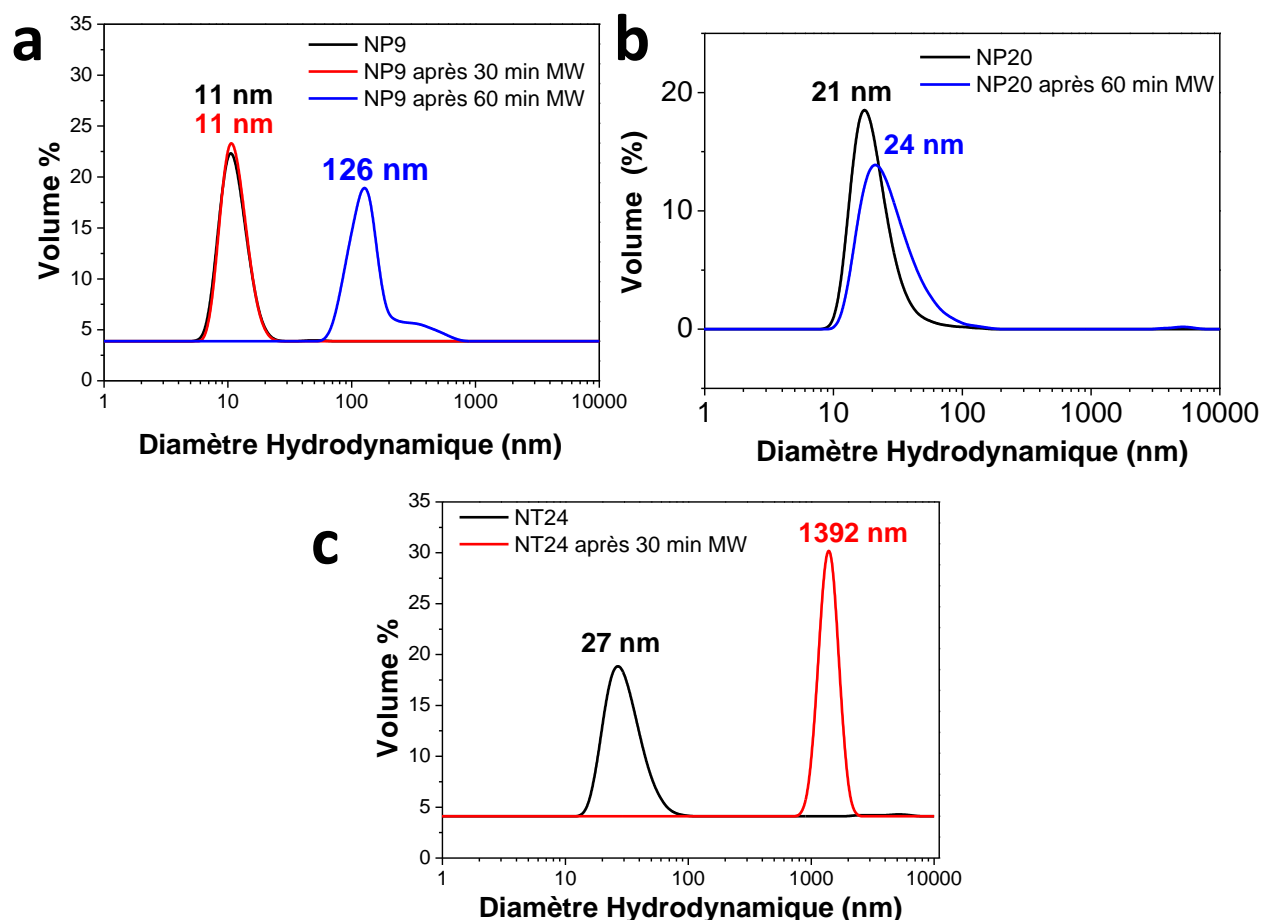


Figure 126 : Etude par granulométrie de la stabilité des NPs en suspension colloïdale dans le milieu réactionnel dans les conditions de click MW des (a) NP9, (b) NP20 et (c) NT24.

La Figure 126 présente la distribution en taille des NPs avant et après avoir été exposées aux radiations microondes. Les trois types de NPs étudiées (NP9, NP20 et NT24) ne se comportent pas de façon similaire.

Les NP20 restent stables dans les conditions de click MW même après une heure d'exposition aux microondes bien que le diamètre hydrodynamique soit légèrement décalé vers les plus hautes valeurs ce qui pourrait indiquer un début d'agrégation. Ces NPs pourront donc être assemblées par réaction de chimie click MW pendant des temps allant de quelques minutes à une heure.

Dans le cas des NP9, les NPs sont stables en suspension pendant au moins 30 minutes d'exposition aux microondes car la distribution du diamètre hydrodynamique est monomodale et reste centrée autour de la taille des NPs. Après une heure d'exposition aux microondes, les NPs sont agrégées et le diamètre hydrodynamique ne présente plus de pic situé aux alentours de la taille des NPs (9 nm)

mais suit une distribution monomodale centrée autour de 126 nm. LES NP9 s'agrègent donc entre 30 minutes et une heure de réaction.

Dans le cas des NT24 une couche importante de molécules est présente autour des NPs avant exposition aux microondes (comme décrit dans le paragraphe I.3.3 du chapitre II). Les NT24 s'agrègent encore plus vite que les NP9 car dès 30 minutes d'expositions aux microondes le diamètre hydrodynamique des NPs est décalé de 27 nm (NPs non agrégées) à plus de 1 392 nm.

Ce phénomène d'agrégation des NPs peut être attribué à la désorption des molécules AP12N₃ greffées sur la surface des NPs. La différence de comportement sous l'effet des microondes est étonnante. En effet les NP20@AP12N₃ restent stables en suspension bien que ce soit les NPs présentant le plus d'interactions dipolaires entre elles. Les molécules semblent donc plus solidement ancrées sur ce type de NPs que sur les autres.

Les NPs présentent un comportement différent vis-à-vis des microondes selon le type de NPs considéré. L'assemblage des NPs par réaction de chimie click MW sera donc limité aux temps où les NPs sont stables en suspension.

I.2 Cinétique d'assemblage de NPs par réaction de click MW

Les NPs@AP12N₃ ont été assemblées par réaction de chimie click MW à différents temps pour les NP9, les NP20 et les NT24.

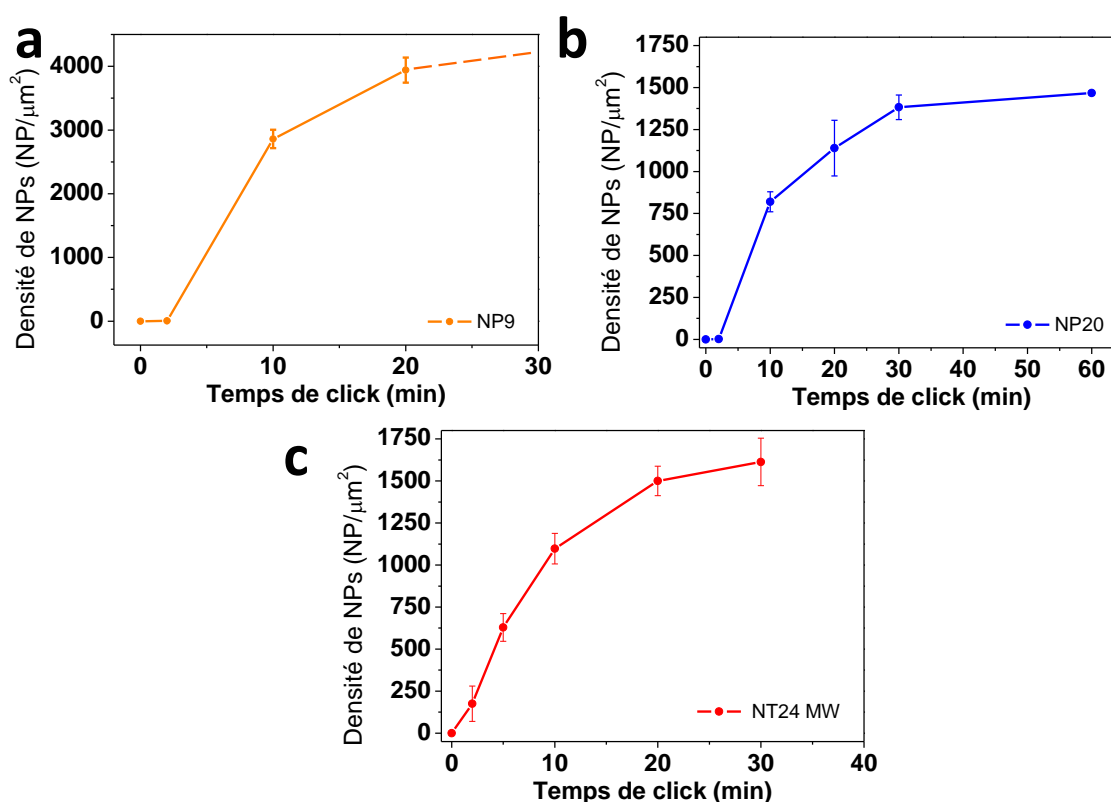


Figure 127 : Densité de NPs en fonction du temps d'assemblage calculée à partir des clichés MEB par chimie click MW pour les (a) NP9, (b) NP20, (c) NT24.

La densité de NPs dans le film en fonction du temps d'assemblage a été évaluée à partir des images MEB pour les trois types de NPs étudiés (NP9, NP20 et NT24). Les courbes obtenues présentées dans la Figure 127 suivent trois tendances. Pendant les deux premières minutes d'assemblage, la densité reste quasi nulle (pour les NP9 et les NP20). Puis la densité augmente très rapidement en fonction du temps de click MW. Enfin, elle augmente moins rapidement. La densité de NPs dans les films augmente donc de façon non linéaire en fonction du temps de réaction de chimie click MW.

La densité des NPs dans les films en fonction du temps d'assemblage par click MW est résumée dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Densité mesurée pour les films de NP9 en fonction du temps d'assemblage par click MW

| Temps de click | Densité de NP9 (NPs/ μm^2) | Densité de NP20 (NPs/ μm^2) | Densité de NT24 (NPs/ μm^2) |
|------------------|---|--|--|
| 2 min | 6 ± 1 | 3 ± 2 | 175 ± 105 |
| 5 min | - | - | 629 ± 82 |
| 10 min | 2860 ± 143 | 820 ± 60 | 1097 ± 91 |
| 20 min | 3940 ± 197 | 1139 ± 166 | 1500 ± 88 |
| 30 min | * | 1383 ± 73 | 1613 ± 141 |
| 60 min | */Ag. | 1468 ± 62 | Ag. |
| 10 min sans cat. | 181 ± 9 | 0 ± 1 | - |

* : qualité des images MEB insuffisante pour évaluer la densité de NPs

- : temps d'assemblage non étudié

Ag. : NPs agrégées

La densité après 2 min de réaction de click MW est très faible pour les NPs sphériques (6 ± 1 NPs/ μm^2 pour les NP9 et 3 ± 2 NPs/ μm^2 pour les NP20), ce qui indique que la réaction n'a pas lieu pendant les premières minutes. Un temps d'incubation est nécessaire pour que les NPs d'oxyde de fer et le substrat d'or accumulent de l'énergie et que la température du milieu augmente. Ce phénomène de temps d'incubation a été décrit dans la littérature¹⁹⁰ et est à corrélérer à la vitesse de montée en température observée sur la Figure 124.

Après 2 à 5 minutes, la réaction d'assemblage débute et la densité augmente rapidement. Après 10 minutes de réaction, une densité égale à 50% de la densité finale est déjà atteinte pour les NP20 et pour les NT24. Pour les NP9, la qualité des images MEB pour les temps longs (30 minutes et plus) est insuffisante pour évaluer quantitativement la densité de NPs mais l'analyse des images MEB suggère que la tendance est similaire à celle observée pour les NP20 et les NT24.

Pour les temps d'assemblage plus longs, la cinétique ralentit ce qui est à corrélérer à l'espace libre à la surface de la SAM-CC qui diminue au fur et à mesure que les NPs s'assemblent sur la SAM. De plus, les NPs en solution sont soumises au mouvement Brownien, ce qui fait que les NPs arrivent relativement rarement en contact avec la surface et doivent pouvoir s'assembler à ce moment et à cet endroit. Quand la densité est déjà importante, lorsque les NPs rencontrent la surface de la SAM, elles ont moins de chance de se trouver à un endroit de la SAM libre où elles peuvent encore s'assembler. En outre, le temps d'assemblage nécessaire pour obtenir une couche dense de NPs sur la SAM (1h pour les NP20) est relativement élevé par rapport aux temps caractéristiques

d'assemblage par click MW (quelques minutes) de molécules sur des SAMs rapportés dans la littérature.^{193, 204} Ceci confirme que la faible mobilité des NPs limite, dans notre cas, la cinétique d'assemblage des NPs. Une telle augmentation des temps de réaction à cause d'une gêne stérique sur la SAM a été décrite dans la littérature.¹⁹³ Quelle que soit l'efficacité de la click MW, la probabilité des NPs@AP12N₃ de s'assembler sur la SAM-CC diminue donc quand la densité de NPs déjà assemblées sur le film augmente.

De plus, la nature des matériaux est déterminante pour que l'activation de la réaction par microondes soit efficace. En effet, plus un matériau est conducteur plus l'absorption des microondes est importante et donc plus la température est élevée.²⁰⁵ Dans notre cas l'assemblage de NPs par réaction de click MW est effectué sur un substrat d'or. L'or étant un très bon conducteur il participe à l'efficacité de l'activation de la réaction par microondes. Un tel résultat a été décrit dans la littérature. He et al. ont effectué une réaction de couplage par microondes en utilisant un récipient recouvert ou non d'une fine couche d'or (10-15 nm). Le taux de conversion de la réaction activée par microondes est augmenté de 70% à 99% lorsque le récipient est recouvert de la couche d'or.²⁰⁵ Ainsi la présence d'or dans le milieu réactionnel augmente l'efficacité de l'activation MW. Dans notre cas, les substrats d'or utilisés pour l'assemblage sont de petite taille, mais la réaction se faisant à la surface du substrat, un échauffement local de la température à la surface de l'or est susceptible d'augmenter la cinétique de réaction.

De même, la présence de NPs d'oxyde de fer dans le milieu réactionnel a une importance dans l'activation de la réaction de click par énergie microonde. En effet, le solvant utilisé (THF) absorbe peu efficacement l'énergie microonde. L'aptitude d'un solvant à transformer l'énergie microondes en chaleur est déterminée par la tangente de perte ($\tan \delta$), défini comme $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$, avec ϵ'' le coefficient de pertes diélectriques, indicatif de l'efficacité avec laquelle les radiations microondes sont converties en chaleur, et ϵ' la constante diélectrique, décrivant la capacité des molécules à se polariser sous l'effet d'un champ électrique.²⁰¹ Le tétrahydrofurane (THF) a une tangente de perte inférieure à 0.1 ($\tan \delta = 0.047$ ¹⁹⁷), ce qui indique que le THF, absorbant peu les radiations microondes, n'est pas un solvant optimal pour les réactions chimiques activées par énergie microondes. Dans le cas d'un tel solvant, il est possible d'améliorer l'absorption des microondes par le solvant en introduisant un « élément chauffant » dans le milieu réactionnel. Cet élément chauffant doit être un matériau absorbant fortement l'énergie microondes (tel que le carbure de silicium). Il va absorber l'énergie MW et le transférer par conduction au milieu réactionnel.²⁰¹ L'oxyde de fer absorbant fortement l'énergie microondes¹⁹⁹, il peut jouer ce rôle d'élément chauffant et ainsi participer à l'efficacité de l'activation MW de la réaction de chimie click.

En outre, pour les trois types de NPs étudiés, la cinétique de la réaction de click est considérablement plus rapide lorsque la réaction est activée par microondes que lors de la click classique (décrite dans le chapitre III). En effet une monocouche de NP9 de densité importante est obtenue après 20 min de click MW (3940 ± 197 NPs/ μm^2) tandis que, d'après l'étude cinétique menée sur la click classique, 15h étaient nécessaires pour obtenir une monocouche de densité comparable (45 % de la densité maximale théorique). De même, une monocouche dense de NP20 est obtenue après 1h de réaction de click MW tandis que 48h étaient nécessaires sans activation MW. Pour les NT24, la densité de NPs obtenue après 10 min de réaction de click MW (1097 ± 91 NPs/ μm^2) est supérieure à celle obtenue en 24 h par click classique (834 ± 31 NPs/ μm^2). L'augmentation de la cinétique de réaction peut être attribuée à deux types d'effet. D'une part, les radiations microondes permettent de chauffer

rapidement le mélange réactionnel (effets thermiques). D'autre part, la présence d'un champ électromagnétique conduit à une diminution de l'énergie d'activation pour les réactions dont un ou plusieurs états de transition est polaire car la polarité est augmentée en passant de l'état fondamental à l'état de transition (effets non-thermiques).¹⁹⁴ Dans le cas de la réaction de chimie click qui est une cycloaddition entre une fonction alcyne et une fonction azoture, l'état de transition résulte de l'interaction du cuivre I du catalyseur avec la triple liaison carbone-carbone.^{129, 130}

Un test d'assemblage de NPs par click MW a été effectué en l'absence de catalyseur et une densité faible (181 ± 9 NPs/ μm^2) a été obtenue pour les NP9. Pour les NP20, la densité est inférieure à 1 NP/ μm^2 (Tableau 41). La présence du catalyseur est donc nécessaire à la réaction de click MW.

I.3 Nanostructure des films de NPS obtenus par réaction de click MW

L'utilisation de microondes permet d'augmenter considérablement la cinétique de la réaction de click. La nanostructure pouvant être fortement influencée par la cinétique d'assemblage, la répartition spatiale des NPs dans les films obtenus par click MW a été étudiée.

I.3.1 Films de NP9 assemblées par réaction de click MW

La répartition spatiale des NP9 dans le film en fonction du temps d'assemblage a été caractérisée par MEB. La Figure 128 présente les clichés MEB de films de NP9 par chimie click MW.

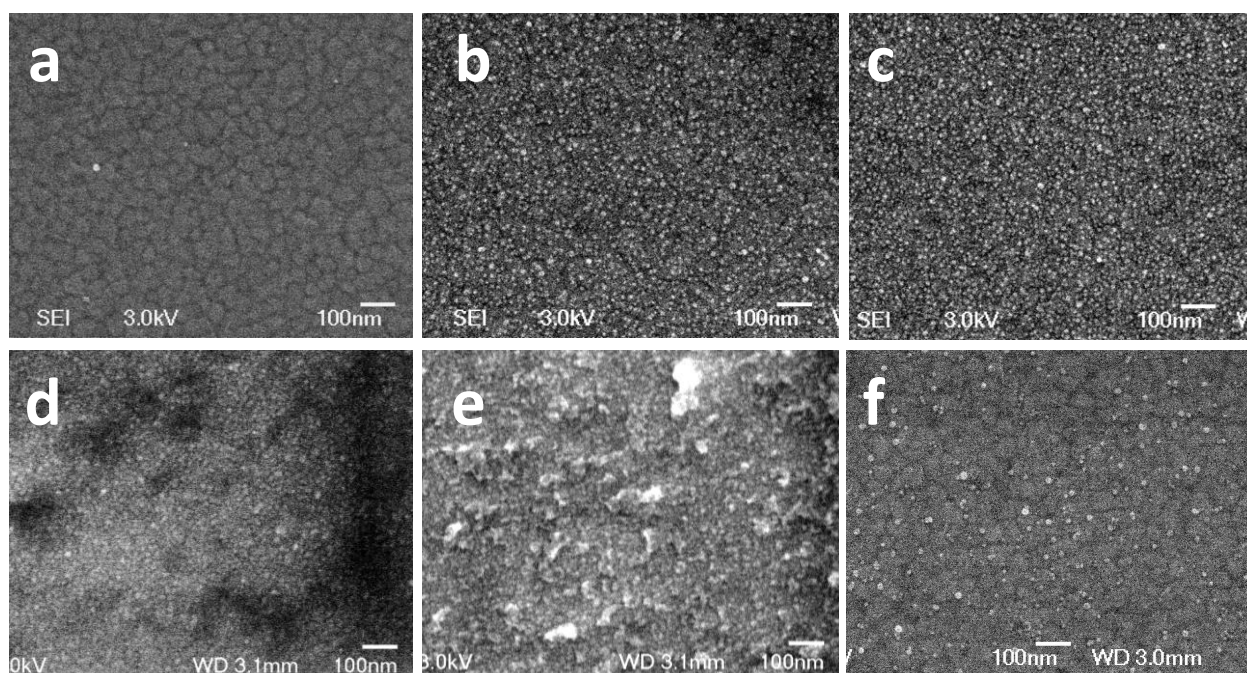


Figure 128 : clichés MEB à un grandissement de 50 000 de films de NP9 par chimie click assistée par microondes après (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 1h et (f) 10 min sans catalyseur.

Les NPs sont réparties de façon aléatoire et homogène dans le film de NPs, et ne s'assemblent pas en domaines. La densité en NPs augmente avec le temps d'assemblage de 2 à 30 minutes. Pour ces temps d'assemblage, le film est constitué d'une monocouche de NPs sans agrégats. Après 60 minutes d'assemblage, des agrégats sont présents sur le film (Figure 128e) ce qui est à corrélérer avec

l'agrégation des NP9 en solution après une heure dans les conditions de click MW (1.1.3.2). La qualité des images MEB et la petite taille des NP9 ne permet pas de caractériser clairement la répartition spatiale des NP9 dans le film dense obtenu après 30 min de réaction de click MW.

Dans le cas où l'assemblage de NPs par click MW a été effectué en l'absence de catalyseur, une densité faible de NPs est observée et les NPs sont réparties aléatoirement sur la surface de la SAM (Figure 128f). La réaction de click est donc réalisable pour les NP9 mais avec une cinétique plus longue ce qui limite l'intérêt de l'activation par MW.

I.3.2 Films de NP20 assemblées par réaction de click MW

La Figure 129 présente les clichés MEB de films de NP20 par chimie click MW.

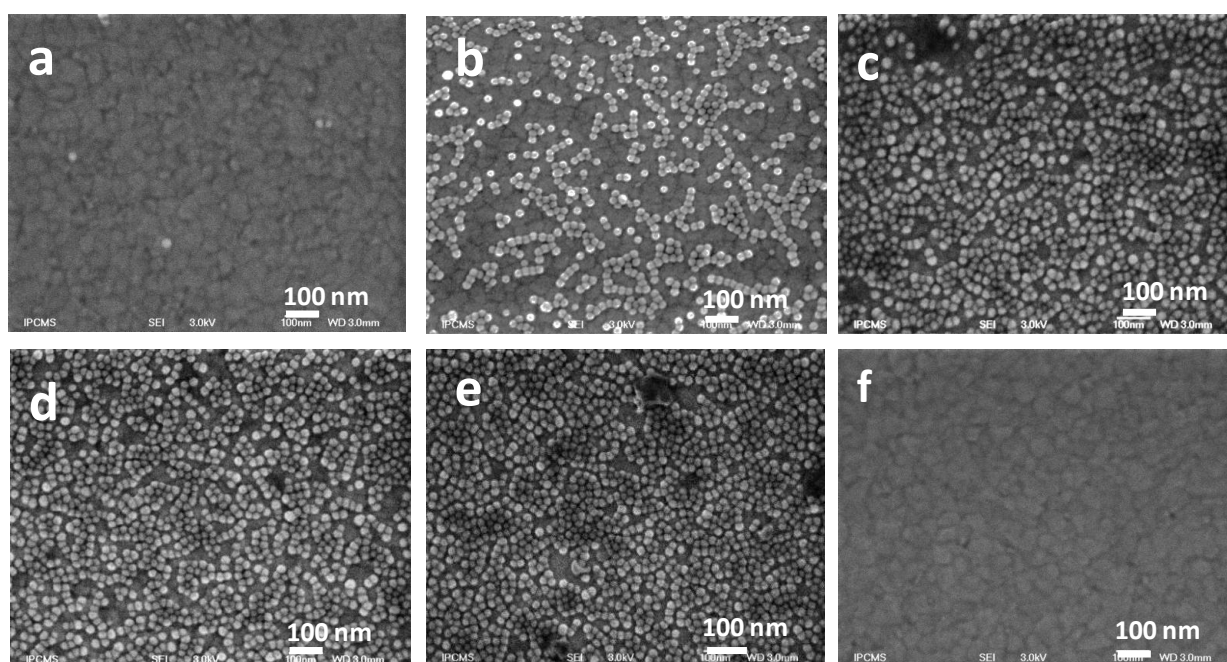


Figure 129 : clichés MEB à un grandissement de 50 000 de films de NP20 par chimie click assistée par microondes après (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 1h et (f) 10 min sans catalyseur.

Comme pour les NP9, la densité en NPs augmente avec le temps d'assemblage de 2 à 60 minutes et le film de NPs est constitué d'une monocouche sans agrégats. Cependant dans le cas des NP20, la nanostructure de l'assemblage est bien visible sur les images MEB. Après 10 minutes d'assemblage, les NP20 s'assemblent préférentiellement sur les joints de grains d'or puis les NPs s'assemblent en domaines dans lesquels les NPs sont réparties de façon isotrope.

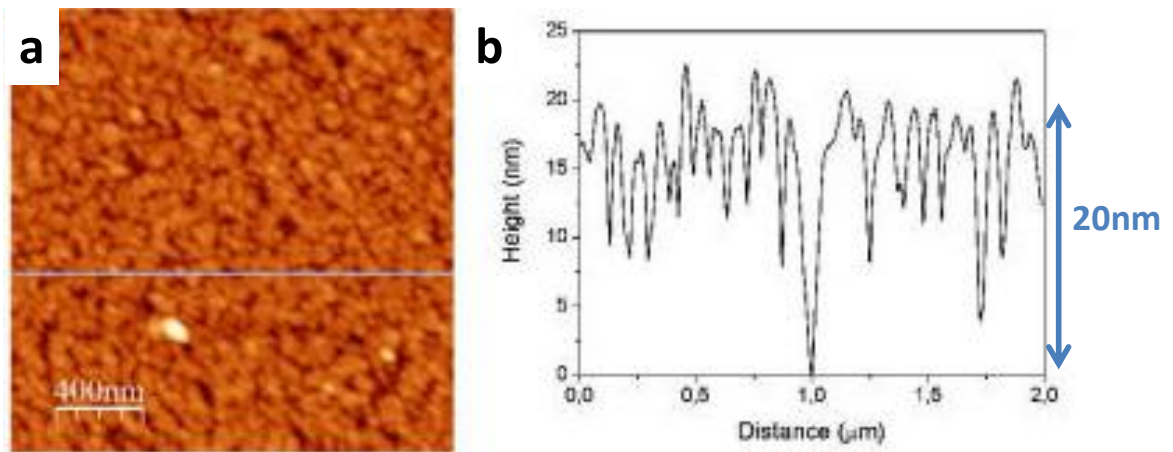


Figure 130 : (a) image AFM (b) section de l'image AFM d'un film dense de NP20 assemblé en 1h par chimie click MW.

Le film dense a été caractérisé par AFM et par le profil correspondant. Une monocouche dense de NPs sans agrégats de hauteur 20 nm est observée sur le substrat. Ceci est à corrélérer avec le fait que les NP20 restent stables en suspension sous exposition aux microondes.

La nanostructure du film dense sera comparée à celle d'un film obtenu par réaction de click sans activation MW dans le paragraphe I.4.2.

I.3.3 Films de NT24 assemblées par réaction de click MW

La Figure 140 présente les clichés MEB de films de NT24 par chimie click MW.

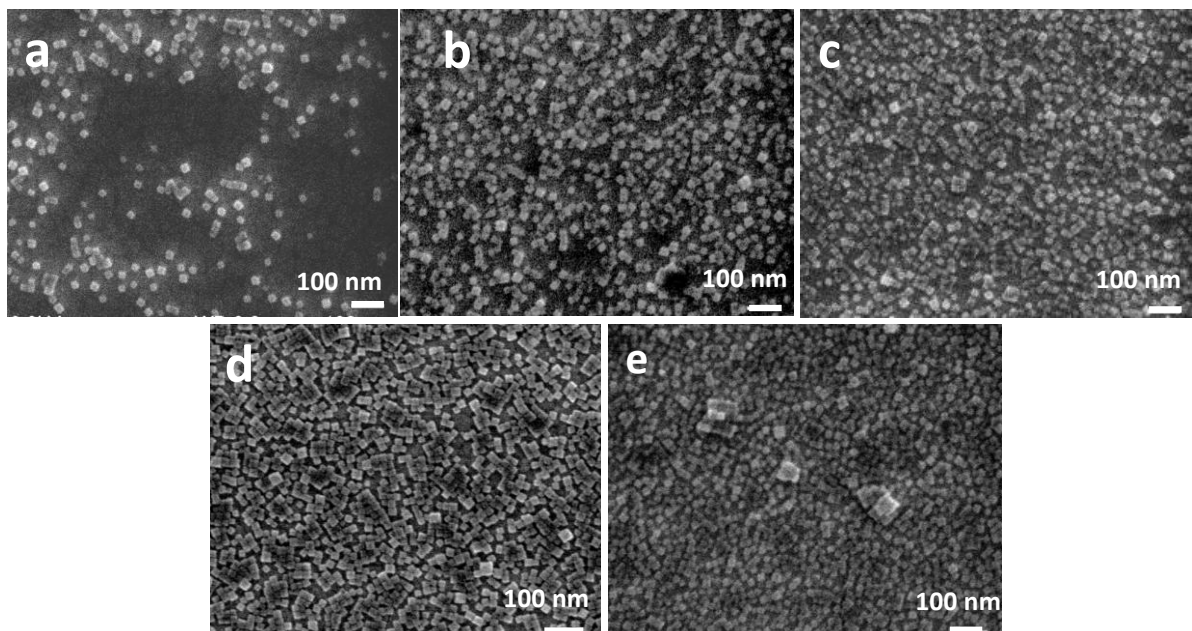


Figure 131 : clichés MEB à un grandissement de 50 000 de films de NT24 par chimie click assistée par microondes après (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min et (e) 30 min.

La densité des NT24 dans les films augmente avec le temps d'assemblage et les films sont constitués de monocouches jusqu'à 20 minutes d'assemblage puis d'une monocouche avec la présence de quelques agrégats après 30 minutes de chimie click MW, les NT24 étant agrégées après 30 minutes d'exposition aux microondes (Figure 126). De plus, les NT24 s'assemblent tout d'abord préférentiellement sur certaines zones du substrat lorsque le temps d'assemblage est très court (2 minutes), puis de façon isotrope sur la surface pour des temps d'assemblage supérieurs ou égaux à 5 minutes où les NPs recouvrent toute la surface du substrat de façon uniforme.

Ce qui est particulièrement remarquable dans le cas de l'assemblage des NPs de morphologie tétrapode NT24 est que l'assemblage rapide par click MW des NT24 permet d'éviter leur agrégation et donc d'assembler des films de plus grande densité que par click usuelle.

En effet, la densité maximale obtenue par click usuelle pour l'assemblage de NT24 en une monocouche est 854 ± 31 NPs/ μm^2 . En effet au-delà de 24 heures les tétrapodes s'agrègent et une multicouche est obtenue (Figure 95). Une densité supérieure à celle obtenue en 24h par click usuelle (854 ± 31 NPs/ μm^2) est atteinte en 10 min par réaction de click assistée par microondes (1097 ± 91 NPs/ μm^2). Cette densité augmente encore après 20 min de click MW (1500 ± 88 NPs/ μm^2) et un film dense est obtenu après 30 min de click MW (1613 ± 141 NPs/ μm^2). Dans le cas de la réaction de click activée par énergie microonde le chauffage est rapide et permet à la réaction de se faire en tout point sur la surface de la SAM en un temps très court (quelques minutes), ce qui permet d'obtenir un film dense contrairement à la click usuelle où la cinétique de réaction de click est beaucoup plus lente et où la densité est limitée par l'instabilité des NT24 en suspension dans le temps.

Dans le cas des NT24, l'assemblage rapide des NPs par réaction de click MW permet d'éviter leur agrégation et donc d'assembler des films de plus grande densité que par click usuelle.

I.4 Propriétés magnétiques des films de NPs obtenus par réaction de click MW

I.4.1 Films de NPs obtenus par réaction de click MW

Les propriétés des films obtenus par réaction de click MW ont été étudiées. La Figure 132 présente les clichés MEB et les caractéristiques des échantillons étudiés en magnétisme.

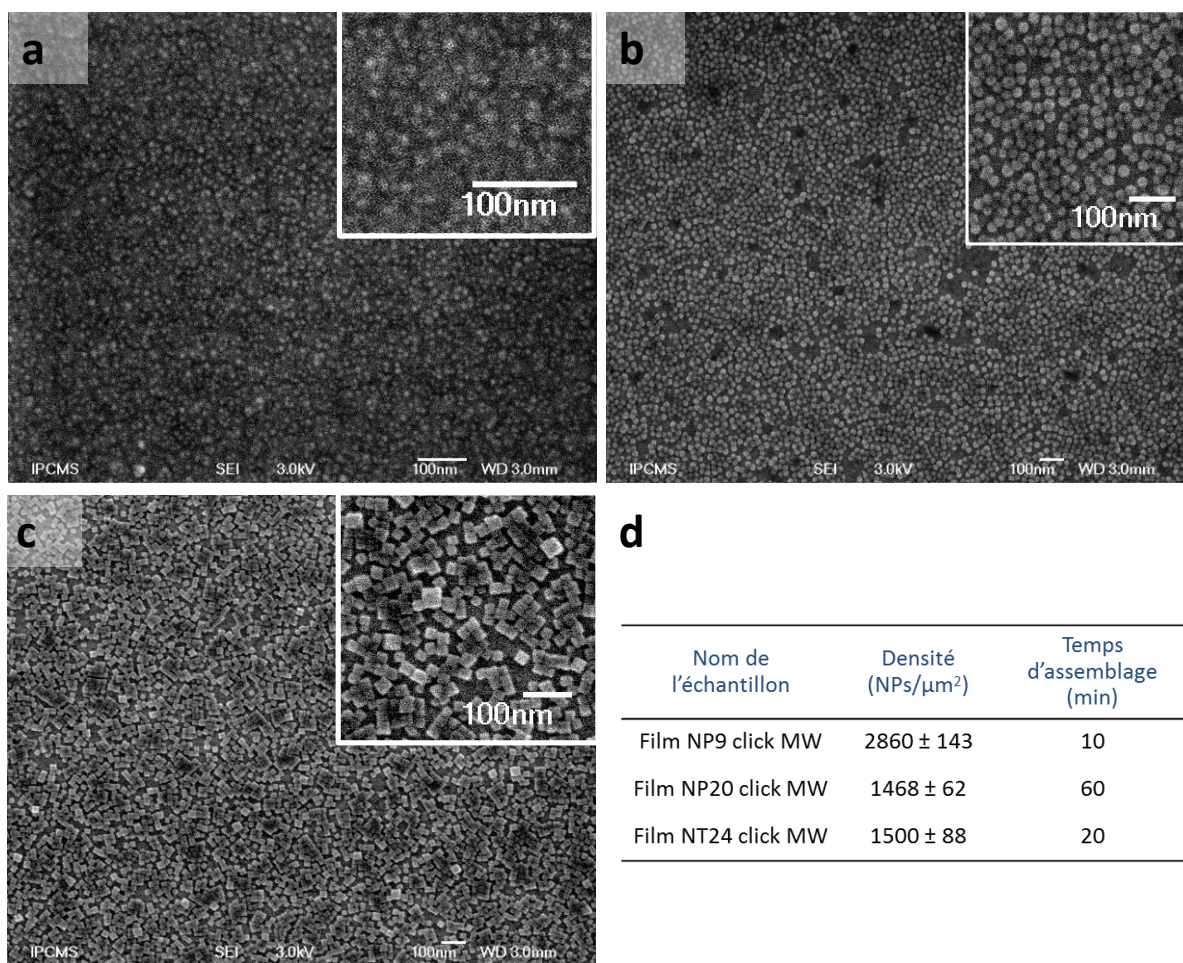


Figure 132 : (a, b, c) Clichés de microscopie électronique à balayage et (d) caractéristiques des échantillons étudiés en magnétisme (a) film NP9 click MW (b) film NP20 click MW et (c) Film NT24 click MW. En insert détail du cliché correspondant.

Le film de NP9 étudié en magnétisme présente une densité de 2860 ± 143 NPs/ μm^2 et a été assemblé par réaction click MW en 10 minutes. Pour les NP20, le film assemblé en 60 minutes présente une densité de 1468 ± 62 NPs/ μm^2 et le film étudié de NT24 dont la densité est 1500 ± 88 NPs/ μm^2 a été assemblé en 20 minutes.

L'aimantation a été étudiée à 300 K et à 5 K en fonction du champ magnétique appliqué (Figure 133).

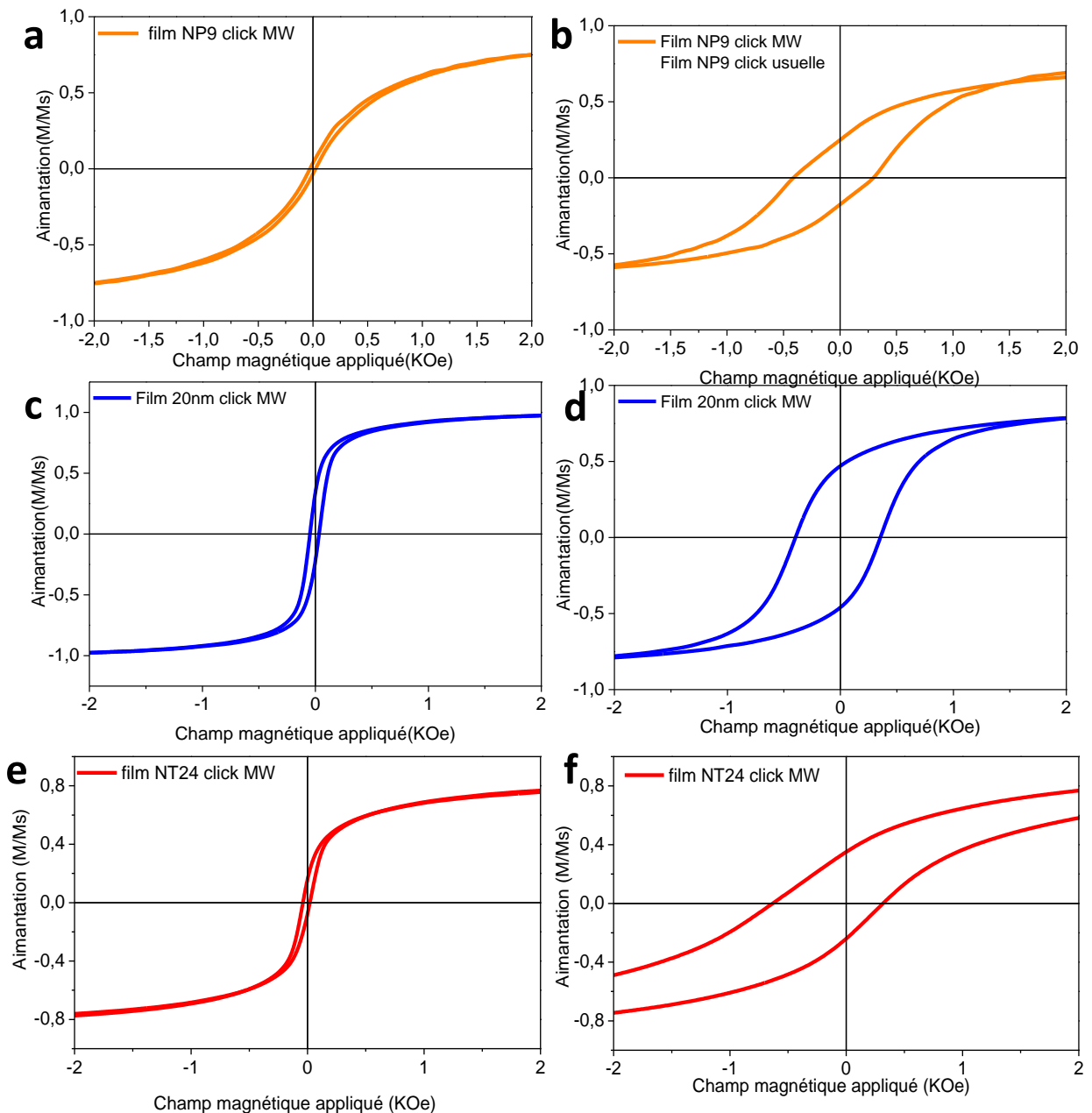


Figure 133 : Aimantation (a, c, e) à 300K et (b, d, f) à 5 K en fonction du champ magnétique appliqué de -2 KOe à 2 KOe (a, b) du film NP9 click MW, (c, d) du film NP20 click MW et (e, f) du film NT24 click MW.

Les courbes d'aimantation des NP9 et des NT24 à 300 K présentent une très faible ouverture de cycle ($H_c = 20$ Oe) qui est attribué à un artefact de mesure (présence d'un faible champ résiduel lors de la mesure). Les NP9 et les NT24 sont superparamagnétiques à 300K dans les films.

Pour les NP20 l'ouverture de cycle de $H_c = 40$ Oe est trop grande pour être attribuée uniquement à cet artefact de mesure. Le comportement des NP20 assemblées en film dense est proche à 300 K de la transition entre l'état superparamagnétique et l'état ferrimagnétique. Cette ouverture de cycle indique qu'une partie des NP20 est bloquée à 300 K. Ceci peut être dû aux très fortes interactions dipolaires entre NP20 dans le film.

De plus, l'aimantation arrive plus rapidement à saturation pour les NP20 que pour les NP9 car les interactions dipolaires entre les plus grandes NPs sont plus importantes et induisent un comportement collectif des NPs. Les NT24, bien qu'ayant un volume plus important, ont un comportement intermédiaire entre les NP9 et les NP20 du fait de leur structure cœur coquille.

Tableau 42 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s du film NP9 click MW, du film NP20 click MW et du film NT24 click MW.

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|--------------------|-----------------|--------------------|
| film NP9 click MW | 375 ± 30 | 0.21 ± 0.05 |
| Poudre NP9 | 365 ± 30 | 0.23 ± 0.05 |
| film NP20 click MW | 390 ± 30 | 0.48 ± 0.05 |
| Poudre NP20 | 309 ± 30 | 0.35 ± 0.05 |
| film NT24 click MW | 463 ± 30 | 0.30 ± 0.05 |
| Poudre NT24 | 870 ± 30 | 0.24 ± 0.05 |

A 5 K, les NPs sont ferrimagnétiques dans les trois films étudiés. Le Tableau 42 résume les champs coercitifs H_c et aimantations rémanentes relatives M_r/M_s des échantillons étudiés en magnétisme. Le film NP9 click MW présente un champ coercitif ($H_c = 375 \pm 30$ Oe) et une aimantation rémanente ($M_r/M_s = 0.21$) inférieurs à ceux du film NP20 click MW ($H_c = 390$ Oe et $M_r/M_s = 0.48$). Pour les NT24 l'allure du cycle d'hystérèse à 5 K a une allure caractéristique des NPs cœur coquille.

Les NP9 et les NT24 dans les films MW sont donc superparamagnétiques à 300 K et ferrimagnétiques à 5 K. Les propriétés magnétiques des films de NPs ne sont donc pas altérées par la méthode d'assemblage par réaction de click activée par énergie microonde.

Pour les NP9, les NPs présentent de faibles ID et le M_r/M_s et le H_c du film obtenu par click MW sont similaires à ceux de la poudre. Cependant le film de NP9 n'est pas très dense et les NPs présentent de faibles ID du fait de leur petite taille.

Pour les NT24, le M_r/M_s du film obtenu par click MW est supérieur à celui de la poudre ce qui confirme que les ID sont supérieures dans le film que dans la poudre. En revanche, le film de NT24 ne présente pas un large H_c caractéristique des systèmes AFM/FIM comme c'était les cas dans la poudre. Ceci suggère que les interactions dans les films de NPs cœur coquille sont plus complexes.

Pour les NP20, le comportement à 300 K est intermédiaire entre un comportement superparamagnétique et ferrimagnétique des NPs dans le film. Ceci indique qu'une partie des NPs est bloquée à 300 K à cause d'interactions dipolaires fortes. Pour les NP20, le M_r/M_s et le H_c du film obtenu par click MW sont supérieurs à ceux à celui de la poudre ce qui confirme que les ID sont importantes dans le film MW de NP20.

L'aimantation en fonction de la température a été étudiée pour les trois échantillons (Figure 134).

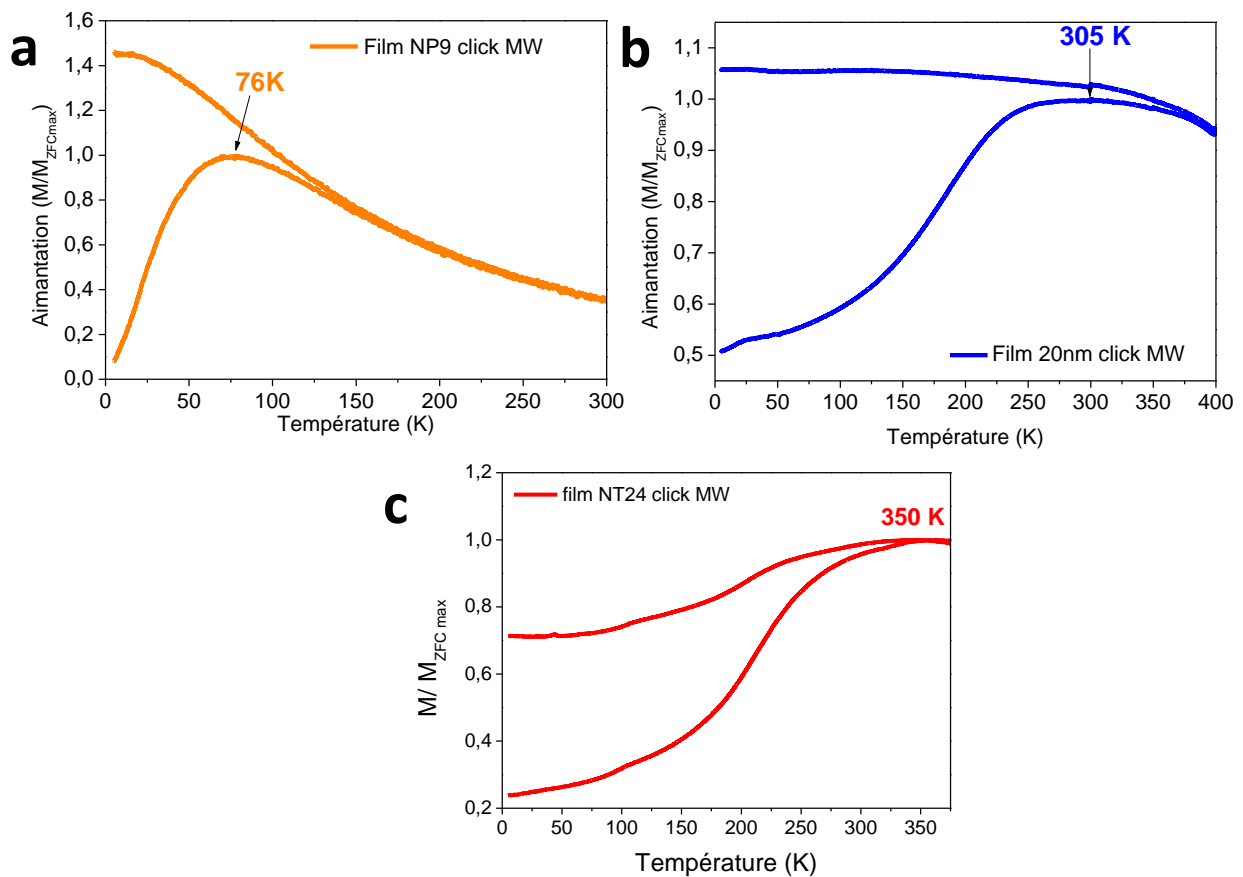


Figure 134 : Aimantation en fonction de la température (a) du film NP9 click MW, (b) du film NP20 click MW et (c) du film NT24 click MW.

La courbe FC du film de NP9 n'a pas d'allure en plateau aux basses températures. Ce type de comportement est normalement observé lorsque les NPs ne sont pas en forte interaction dipolaire et ne présentent pas de comportement magnétique collectif important. Ceci est à corrélérer avec l'augmentation douce de l'aimantation en fonction du champ magnétique et s'explique par la petite taille des NP9 qui implique des interactions dipolaires plus faibles entre NP9. Pour les NP9 la température de blocage du film ($T_B = 76$ K) est légèrement inférieure à la température de blocage de la poudre de NP9 ($T_B = 85$ K voir Annexe 5) ce qui est en accord avec ce qui a été observé pour des NP9 d'oxyde de fer.^{40, 57} La densité des NP9 n'étant pas maximale dans les films MW et l'aimantation étant plus faible, les interactions dipolaires ne sont pas plus importantes que dans la poudre.

Pour les NP20, la courbe FC présente une allure différente de celle des NP9 : l'aimantation reste constante lorsque la température augmente et diminue légèrement à haute température. La ZFC présente un pic large ce qui indique qu'il existe une distribution des températures de blocage pouvant correspondre à une distribution des interactions dipolaires due à une distribution des distances interparticules dans le film.

Dans le cas du film de NT24 assemblées par click MW, la FC a une aimantation relative (M/M_{ZFCmax}) inférieure à 1 à basse température ce qui est caractéristique de NPs cœur coquille.^{30, 38} La température de blocage semble être supérieure ou égale à 350 K mais des mesures à plus haute température seraient nécessaires pour avoir une indication plus précise de la T_B .

L'utilisation de l'énergie microondes pour l'assemblage de NPs magnétique ne dégrade pas les propriétés magnétiques des films de NPs obtenus. Cependant nous avons vu que la nanostructure des films était modifiée entre l'assemblage par réaction de click MW et de click usuelle. Afin d'étudier l'influence de cette différence, les propriétés magnétiques d'un film assemblé par MW et par click usuelle ont été étudiées.

1.4.2 Influence de la méthode d'assemblage, cas des films de NP20

Pour étudier l'effet de la méthode d'assemblage sur les propriétés magnétiques des films de NPs, il est nécessaire de comparer deux films élaborés à partir du même lot de NPs et présentant une densité similaire, car la taille des NPs et la densité ont une influence sur ces propriétés.

Un film dense de NP20 assemblées par réaction de click MW est comparé à un film obtenu par réaction de chimie click usuelle (sans activation microonde) préparé à partir du même lot de NP20.

Les échantillons seront notés respectivement « film NP20 click usuelle » et « film NP20 click MW ».

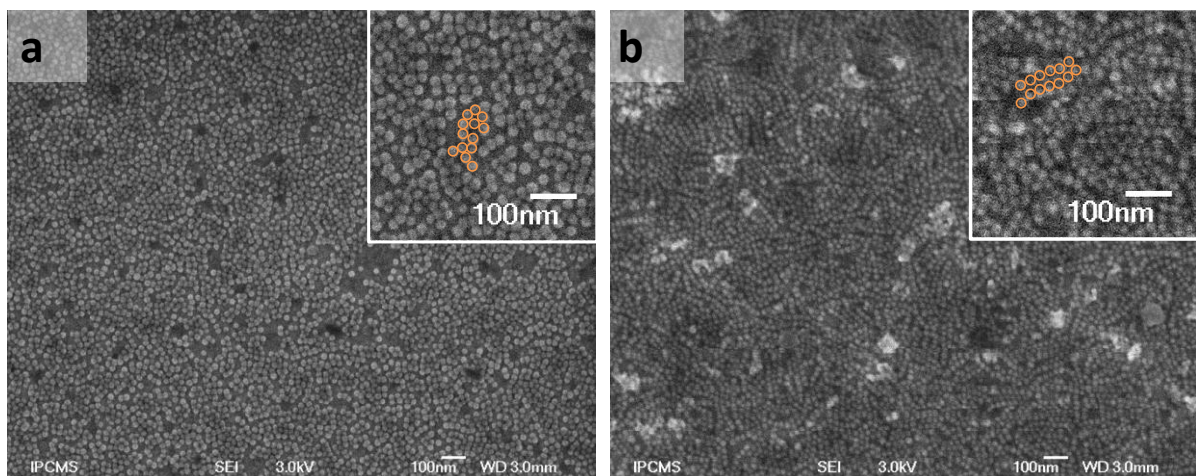


Figure 135 : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons étudiés en magnétisme (a) film NP20 click MW (b) film NP20 click usuelle. En insert détail du cliché correspondant.

La densité du film NP20 click usuelle ($1401 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$) est proche de celle du film NP20 click MW ($1468 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$). Cependant les nanostructures ne sont pas identiques. Le film déposé par click usuelle est composé de chaînes de NPs dans lesquelles les NPs sont proches les unes des autres tandis que le film déposé par click MW est constitué de NPs regroupées en domaines (Figure 135).

Cette différence de nanostructure peut s'expliquer par la différence de mode d'assemblage. En effet, le film dense de NP20 assemblées par click usuelle a été obtenu après 48 heures de réaction et l'assemblage a été obtenu dans un ballon placé dans un bain d'huile contenant un agitateur magnétique en rotation. Le champ magnétique appliqué et le temps long d'assemblage permet aux NPs de se réarranger pour adopter la répartition spatiale la plus stable qui pour des NPs magnétiques serait des colliers de NPs afin de refermer les lignes de champs. Dans ce cas, les interactions dipolaires assistées par l'aimant (présent dans le bain d'huile) participent à l'assemblage. Ceci explique les chaînes de NPs constituant le film dense NP20 click usuelle.

A l'inverse, la click MW est effectuée rapidement et la cinétique de la réaction est trop rapide pour que les interactions dipolaires puissent influencer l'assemblage. La configuration des NPs en solution est figée sur la surface lors de l'assemblage. Les NP20 sont donc proches les unes des autres mais sont distribuées de façon isotrope dans les domaines de NPs constituant le film dense NP20 click MW.

Les propriétés magnétiques d'un film NP20 click MW ont été comparées aux propriétés magnétiques d'un film NP20 click usuelle afin d'étudier l'influence de la différence de répartition spatiale des NP20 dans le film sur les propriétés magnétiques des assemblages.

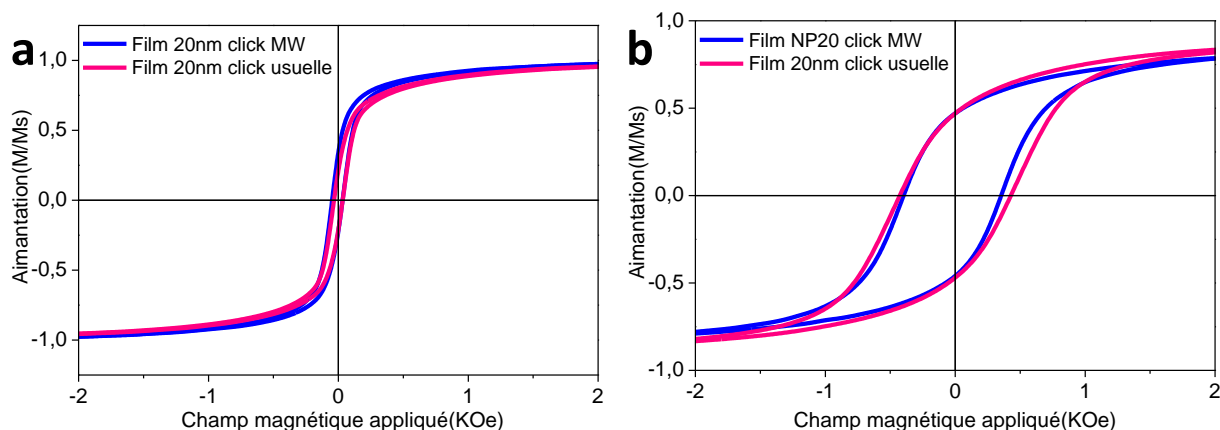


Figure 136 : Aimantation (a) à 300K et (b) à 5 K film NP20 click usuelle et du film NP20 click MW en fonction du champ magnétique appliqué de -2 KOe à 2 KOe.

Les cycles d'aimantation présentent une allure très similaire à 300 K. Le cycle est légèrement ouvert ($H_c = 40$ Oe) à cause d'une distribution des distances interparticule dans les deux films. Pour les deux nanostructures différentes, une partie des NPs est bloquée à 300 K.

Tableau 43 : champ coercitif H_c et aimantation rémanente relative M_r/M_s film NP20 click usuelle et du film NP20 click MW

| échantillon | H_c (Oe) | M_r/M_s |
|-------------------------|--------------|-----------------|
| film NP20 click usuelle | 434 ± 30 | 0.47 ± 0.05 |
| film NP20 click MW | 390 ± 30 | 0.48 ± 0.05 |
| Poudre NP20 | 309 ± 30 | 0.35 ± 0.05 |

A 5 K, les cycles d'aimantations sont ouverts, les NPs sont donc ferrimagnétiques dans les deux assemblages de NP20 (**Tableau 43**). Le champ coercitif du film NP20 click usuelle ($H_c = 434 \pm 30$ Oe) est légèrement supérieur à celui du film NP20 click MW ($H_c = 390 \pm 30$ Oe). Les aimantations rémanentes des deux échantillons sont similaires ($M_r/M_s = 0.47$). Ces valeurs sont supérieures à celles de la poudre. Ces mesures confirment de plus fortes ID dans les films que dans la poudre

La répartition spatiale des NPs est différente selon la méthode d'assemblage. Dans le cas de la click MW les NPs sont réparties en domaines, les NPs ne présentent donc pas d'anisotropie spatiale tandis que dans le cas de la click usuelle les NPs sont assemblées en chaînes ce qui crée une anisotropie

même si les chaînes de NPs sont non orientées, ce qui pourrait expliquer le plus fort effet de mise en forme observé sur le H_c .

L'aimantation en fonction de la température a été étudiée pour les deux films de NP20 (Figure 137).

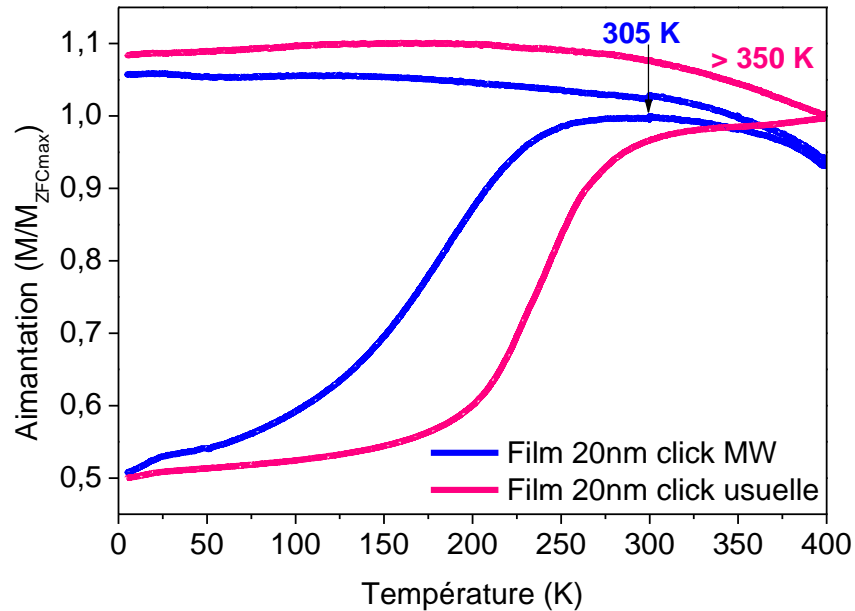


Figure 137 : Aimantation en fonction de la température du film NP20 click usuelle et du film NP20 click MW.

Les courbes FC présentent une allure similaire pour les deux échantillons. L'aimantation reste constante lorsque la température augmente et diminue légèrement à haute température. En revanche l'allure de la ZFC diffère entre les deux films de NPs. Les T_B sont supérieures à celle de la poudre, ce qui confirme de plus fortes ID dans les films de NP20 que dans la poudre ($T_B = 250$ K). La ZFC du film click MW ne présente pas de maximum bien défini mais un pic large ce qui indique qu'il existe une distribution des températures de blocage pouvant correspondre à une distribution de la distance interparticule des NPs dans le film. De plus, la ZFC du film click MW est plus large que celle du film NP20 click usuelle. Dans le cas de la click usuelle les NPs semblent avoir un comportement plus collectif que dans le cas de la click MW où les NP20 sont couplées dans des domaines de quelques NPs. Ceci pourrait être dû aux chaînes de NPs constituant le film obtenu par click usuelle.

La méthode d'assemblage a donc un effet sur les propriétés magnétiques des films de NPs car la répartition spatiale des NPs dans le film est modifiée par cette méthode d'assemblage.

1.5 Conclusion de l'assemblage par click activée par énergie microonde

Des NPs ont été assemblées sur des surfaces fonctionnalisées par réaction de chimie click activée par microondes. Les microondes augmentent considérablement la cinétique de la réaction de click, rendant possible l'assemblage de NPs à l'échelle d'une heure (au lieu de 48h). Cette méthode d'assemblage a été appliquée à des NPs sphériques de différentes tailles (9 et 20 nm de diamètre) et

à des NPs de morphologie tétrapodes de 24 nm d'arrête (NT24). Le caractère rapide de la réaction limite le risque d'agrégation des NPs pendant l'assemblage et permet d'assembler des NPs qui ne peuvent pas être assemblées dans les conditions usuelles de chimie click (sans activation microonde) à cause de problème de stabilité dans le temps.

Les propriétés structurales et magnétiques des assemblages ont été étudiées. Les films de NP20 assemblés par click assistée par microondes présentent une nanostructure composée de domaines de taille variable alors que les films assemblés par click usuelle sont constituées de chaînes de NPs. Les mesures d'aimantation en fonction du champ ne sont que peu modifiées par le mode d'assemblage. Une température de blocage plus haute a été observée pour les échantillons assemblés par click usuelle attribuée à la présence de chaînes dans le film.

L'activation par microondes de la réaction de chimie click permet donc d'améliorer à la fois la cinétique et la versatilité de notre méthode d'assemblage de NPs. La nanostructure des assemblages obtenus diffère de celle observée en click usuelle ce qui modifie les propriétés magnétiques des assemblages.

Cette méthode d'assemblage permet d'envisager d'assembler des NPs en multicouches, en alternant des couches de NPs fonctionnalisées par des groupements alcyne et des groupements azoture, ce qui n'était pas applicable par réaction de chimie click sans activation par énergie microonde.

II) Assemblage de NPs par réaction de chimie click contrôlée par application d'un potentiel électrique

Ce chapitre vise à développer une méthode d'assemblage rapide et contrôlée de NPs en films en trois dimensions (3D). L'approche de click usuelle décrite dans le chapitre III n'est pas adaptée à l'assemblage de films 3D à cause de la cinétique lente de l'assemblage. La réaction de click assistée par microondes permet d'accélérer de façon considérable la cinétique et permet donc d'envisager le dépôt de multicouche de NPs en déposant alternativement une couche de NPs fonctionnalisées par des fonctions azoture et une couche de NPs fonctionnalisées par des fonctions alcynes (méthode couche par couche). Cependant, cette méthode nécessite autant d'étapes que de couches déposées et peut donc être fastidieuse pour un grand nombre de couches à déposer.

L'idée ici est de développer une méthode permettant de **déposer en une seule étape un film 3D de NPs puis de réaliser par la suite des mesures de magnétorésistances.**

Cette étude a été menée en collaboration avec G. Rydzek, F. Boulmedais, L. Jierry et P. Schaaf de l'équipe IMI de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

II.1 Preuve du concept d'auto-construction

Le but de cette partie est de démontrer la faisabilité de l'assemblage de NPs par auto-construction sur un substrat en utilisant la réaction de chimie click.

II.1.1 Principe

L'approche retenue pour l'assemblage contrôlé de NPs est l'auto-construction de films, en une seule étape, avec tous les réactifs présents en solution. Dans ce cas, l'idéal est d'utiliser une réaction chimique catalysée ce qui est le cas de la réaction de chimie click. En contrôlant la quantité de catalyseur au voisinage de la surface, il est possible de contrôler spatialement la réaction chimique.

La méthode développée par Gauthier Rydzek au cours de sa thèse¹²⁷ consiste à générer le catalyseur, absent en solution, par réaction électrochimique à l'interface électrode/solution à partir d'un précurseur possédant un degré d'oxydation différent. La réaction catalysée doit être rapide afin d'être confinée. L'utilisation d'un catalyseur instable en solution permet aussi d'empêcher que la réaction ait lieu en solution.¹²⁷ Cette approche a été appliquée à la réaction de chimie click pour l'assemblage de polymères^{127, 206-208} et de molécules organiques et de polymères.^{206, 209, 210}

Afin d'assembler des NPs par cette méthode d'auto-construction, la réaction de chimie click CuAAC a été utilisée. Cette réaction entre les groupements azotures et alcynes est catalysée par le Cu(I) (Chapitre I). Les ions Cu^+ sont instables en solution aqueuse mais peuvent être générés par voie électrochimique à partir des ions Cu^{2+} . Le catalyseur est donc généré à l'interface électrode/solution et ne peut diffuser loin de l'électrode à cause de son instabilité. L'électrode est le substrat d'or sur lequel le film est déposé.

En fonctionnalisant des NPs par des ligands portant des fonctions alcynes et d'autres par des ligands portant des fonctions azotures, un dépôt de NPs peut être obtenu par réaction de chimie click

électro-contrôlée. Afin d'ancrer le dépôt sur la surface, une couche de polymère portant des fonctions azoture est préalablement déposée sur le substrat.

Le principe de l'assemblage de NPs par chimie click électro-contrôlée est représenté schématiquement sur la Figure 138.

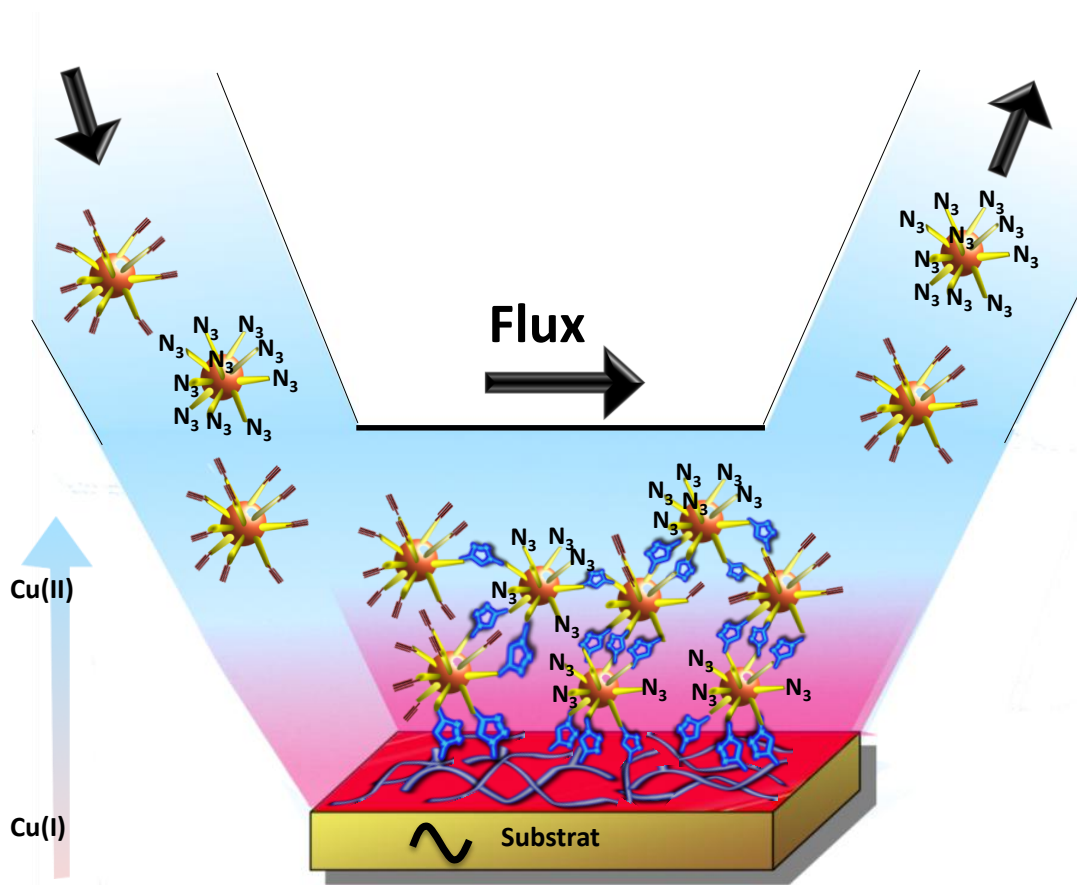


Figure 138 : Principe de l'assemblage de NPs fonctionnalisées par des groupes alcynes et azotures par réaction click en présence du catalyseur Cu(I) produit à partir de Cu(II) à la surface par électrochimie.

II.1.2 Méthode de construction

La voltammétrie cyclique (VC), aussi appelée voltampérométrie cyclique, a été utilisée comme méthode de construction et de caractérisation des assemblages. Cette technique permet d'appliquer une différence de potentiel définie entre une électrode de travail et une électrode de référence, et de mesurer simultanément le courant électrique circulant entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire (contre-électrode). Lorsqu'une réaction électrochimique d'oxydation ou de réduction a lieu au voisinage d'une électrode, elle est directement caractérisée par l'apparition d'un courant dans le circuit. ¹²⁷

Pour caractériser l'assemblage de NPs, il est possible d'utiliser une microbalance à cristal de Quartz (ou QCM-D *Quartz Crystal Microbalance with Dissipation*). Cette méthode permet de suivre in situ la construction du film et en appliquant des modèles de calcul de déterminer l'épaisseur du film déposé.

Les mesures effectuées par la microbalance à cristal de quartz ont été réalisées sur une QCM-D (*E1 Qsense*) équipée d'un cristal de quartz recouvert d'électrodes en or. Le principe de la QCM repose sur les propriétés piézo-électriques du quartz. La fréquence d'oscillation fondamentale du quartz se situe autour de 5 MHz (harmonique fondamental). Comme tous les matériaux piézo-électriques le quartz génère une tension quand une force lui est appliquée et inversement. La variation de masse adsorbée sur le cristal est directement reliée à la variation de la fréquence de résonance du cristal. Par application d'une tension électrique, le cristal oscille à sa fréquence de résonance. L'appareil utilisé permet de mesurer la fréquence fondamentale (F1) et les harmoniques (F3, F5 et F7) ce qui correspond respectivement aux fréquences de 5, 15, 25 et 35 MHz. L'amortissement du signal (la relaxation) correspond à la dissipation mesurée à toutes ces fréquences. Lorsque la masse du film déposée augmente, la fréquence de résonance du cristal diminue et l'amortissement augmente.

Dans ce travail nous avons utilisé une technique de microbalance à cristal de quartz couplée à l'électrochimie (EC-QCM) qui permet de construire et de caractériser in situ l'assemblage de NPs. Le cristal de quartz de la QCM-D étant recouvert d'un revêtement conducteur (l'or), il peut être utilisé comme électrode de travail dans un montage électrochimique. La surface du cristal joue alors à la fois le rôle de substrat et d'électrode de travail. Une électrode étanche basée sur le couple Ag/AgCl est utilisée comme électrode de référence et une plaque de platine placée en face du substrat joue le rôle d'électrode auxiliaire ou contre-électrode (Figure 139).

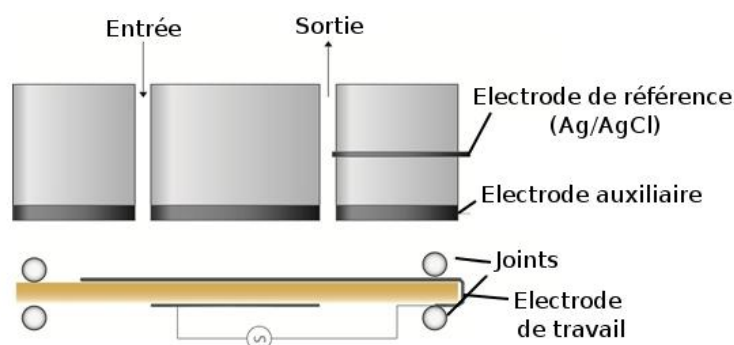


Figure 139 : Représentation schématique du montage électrochimique à trois électrodes de la EC-QCM-D. La surface du substrat conducteur est directement utilisée comme électrode de travail. ¹²⁷

Dans certains cas, le dépôt est effectué dans une cellule électrochimique « simple » (c'est-à-dire non couplée à la QCM). Dans ce cas, l'assemblage de NPs est effectué sur un substrat d'or (substrat d'or déposé sur un wafer de silicium par pulvérisation cathodique) et la contre électrode est constituée d'un fil de platine trempant dans la solution de NPs.

II.1.3 Fonctionnalisation des NPs

Le montage et la méthode utilisée nécessite de travailler en milieu aqueux (ou dans un milieu non agressif pour l'appareil utilisé). Les NPs sont donc fonctionnalisées par des ligands leur assurant une bonne stabilité colloïdale dans l'eau.

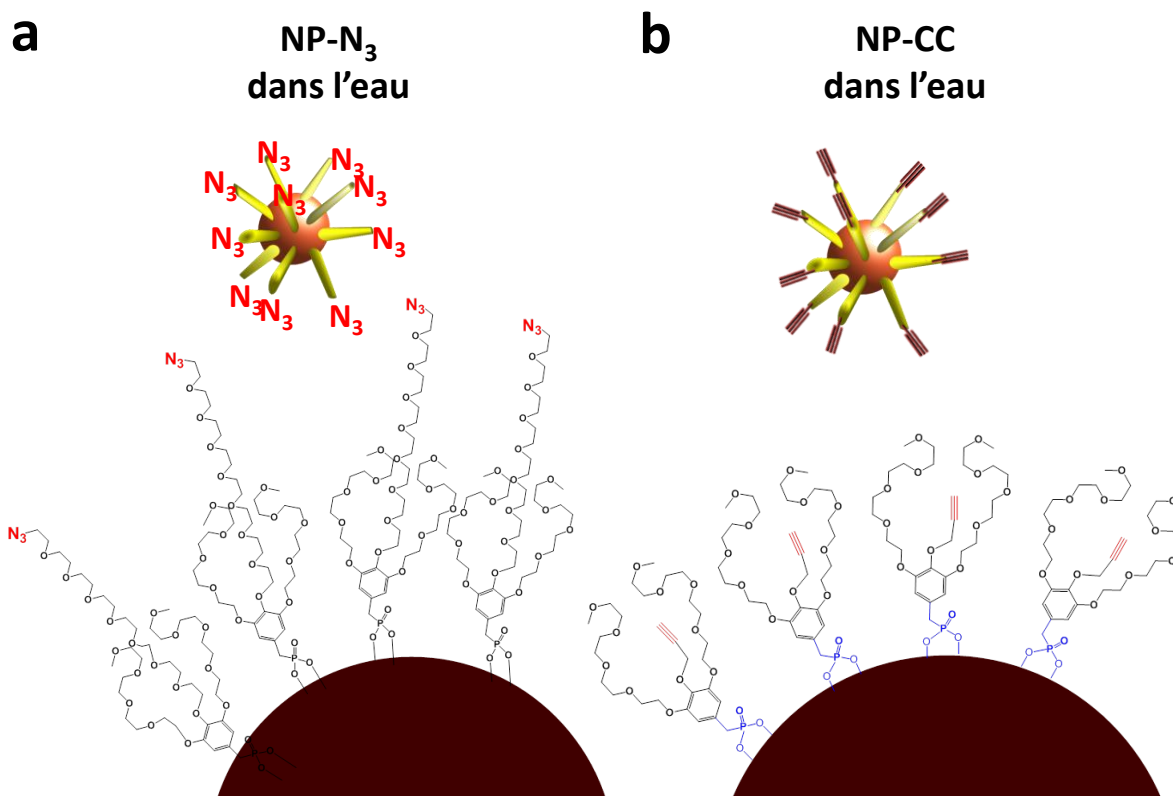


Figure 140 : Représentation schématique des NPs fonctionnalisées par des molécules leur conférant une bonne stabilité colloïdale en suspension dans l'eau et fonctionnalisées par (a) des fonctions azoture N_3 ou (b) des alcynes CC.

Les ligands utilisés ont été synthétisés par Antonio Garofalo au cours de son stage post doctoral sous la direction de Delphine Felder-Flesch à l'IPCMS (au département des matériaux organiques DMO). Ces molécules sont des dendrimères constitués de chaînes de polyéthylène glycol (PEG) qui ont la propriété d'être hydrophiles et confèrent aux NPs une bonne stabilité colloïdale en suspension dans l'eau. Les dendrimères contiennent une fonction azoture ou alcyne en groupement terminal ce qui permet la réaction de chimie click. Les NPs fonctionnalisées par les molécules présentées sur la Figure 140 seront notées respectivement NP- N_3 et NP-CC.

Les NPs utilisées pour cette étude sont des NPs de 9 nm de diamètre (notées NP9) identiques à celles utilisées pour l'étude par chimie click assistée par micro-ondes et des NPs de 20 nm de diamètre (notées NP20) identiques à celles utilisées pour l'étude d'assemblage par click usuelle (chapitre II, III et IV). La fonctionnalisation a été effectuée par échange de ligands selon le procédé défini dans le chapitre II (II.2). Les NPs obtenues présentent en spectroscopie IR, les bandes caractéristiques des groupements acides phosphoniques liés à l'oxyde de fer des NPs et des fonctions azotures pour les NP- N_3 . Les NP9 sont stables en suspension colloïdale dans l'eau après fonctionnalisation. Pour les NP20-CC, le diméthylformamide (DMF) a été utilisé comme solvant car les NPs de plus grande taille et présentant de plus fortes interactions dipolaires n'étaient pas stables en suspension dans l'eau et s'agrégeaient dans le temps. Cependant, le ligand portant les groupements azotures étant constitué de chaînes PEG plus longues, il permet aux NP20- N_3 d'être

stables en suspension dans l'eau ou dans le DMF, solvant qui n'est pas agressif pour le montage utilisé.

II.1.4 Construction du film

Afin de valider la méthode d'auto-assemblage par chimie click contrôlée par électrochimie, des NPs fonctionnalisées par les ligands portant des fonctions azoture N_3 ou alcyne CC ont été mises en contact avec le substrat d'or dans la cellule d'électrochimie couplée à la microbalance à cristal de quartz en présence de sulfate de cuivre.

Afin d'ancrer le dépôt de NPs sur le cristal de QCM une couche préalable de polymère (polyéthylène imine PEI) portant des groupements azoture (noté PEI- N_3) chargé positivement, a été adsorbée sur le substrat. Ce polycation ramifié a été employé pour garantir l'adhésion des films sur les substrats chargés négativement. Des NP9 fonctionnalisées par les ligands portant des fonctions azoture N_3 ou alcyne CC (notées respectivement NP9- N_3 et NP9-CC) ont été utilisées. Une solution aqueuse contenant simultanément les deux types de NPs à une concentration de 0.5 mg/ml à pH 6 et en présence de 1.2 mM de $CuSO_4$ est préparée afin d'être injectée dans le montage de QCM au contact du substrat. La production de catalyseur Cu(I) est assurée par électrochimie en appliquant une voltamétrie cyclique (VC) entre -350 mV et +600 mV (référence Ag/AgCl) au substrat (électrode de travail) à la vitesse de 50 mV/s.

La construction du film a été suivie par microbalance à cristal de quartz (Figure 141).

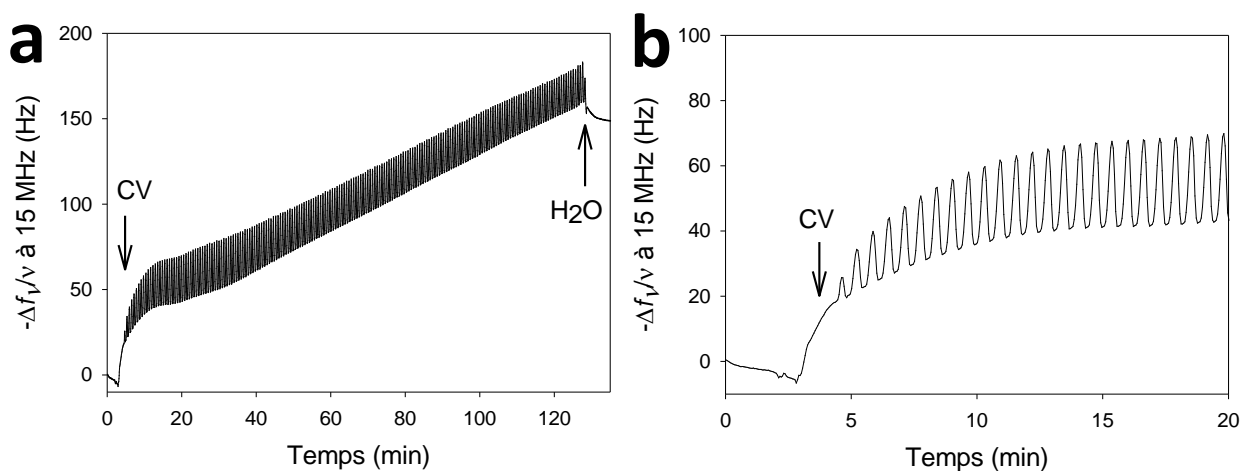


Figure 141 : (a) Evolution de la fréquence normalisée $-\Delta f/v$ notée $-Fv$ ($v = 3$, $F=15$ MHz), mesurée par QCM-D en fonction du temps, d'un cristal préalablement recouvert de PEI- N_3 au contact d'une solution contenant 1.2 mM de $CuSO_4$ et un mélange de 0,5 g/L de NP-CC et NP- N_3 (b) Détail de la courbe aux temps courts.

La Figure 141 présente l'évolution de la fréquence normalisée F_3 , mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, lors de la construction du film de NPs. La courbe de fréquence présente des oscillations comme présenté sur le détail de la courbe (Figure 141b). Les oscillations sont dues à la méthode de voltammétrie cyclique VC. A chaque application d'une ddp de -350 mV le cuivre (II) est réduit en Cu(0) avec la formation de cuivre (I).^{127, 206-208} Le dépôt de cuivre métallique sur le cristal se traduit par une augmentation du signal de fréquence. Une ddp de +600 mV est ensuite appliquée afin d'oxyder le cuivre métal Cu(0) en Cu(II).^{127, 206-208} Le cuivre est alors redissous dans la solution ce

qui induit une diminution de la masse, correspondant à une diminution du signal ($-\Delta f/\nu$). Le dépôt de NPs sur le cristal de QCM est traduit par l'augmentation de la ligne de base de la courbe mesurée en QCM, sans tenir compte des oscillations.

Ainsi, après 2h d'application de la VC, une différence de fréquence d'environ +150 Hz est observée qui est stable après étape de rinçage à l'eau (Figure 141a).

II.1.5 Expériences de contrôles

Afin de vérifier si l'augmentation de la masse est due à l'auto-assemblage de NPs par réaction de chimie click, des expériences de contrôle ont été effectuées dans les mêmes conditions en retirant un des réactifs nécessaires à la réaction de chimie click (c'est-à-dire un des deux types de NPs) et en effectuant l'expérience, afin d'éliminer l'hypothèse d'un dépôt de masse dû à une autre réaction.

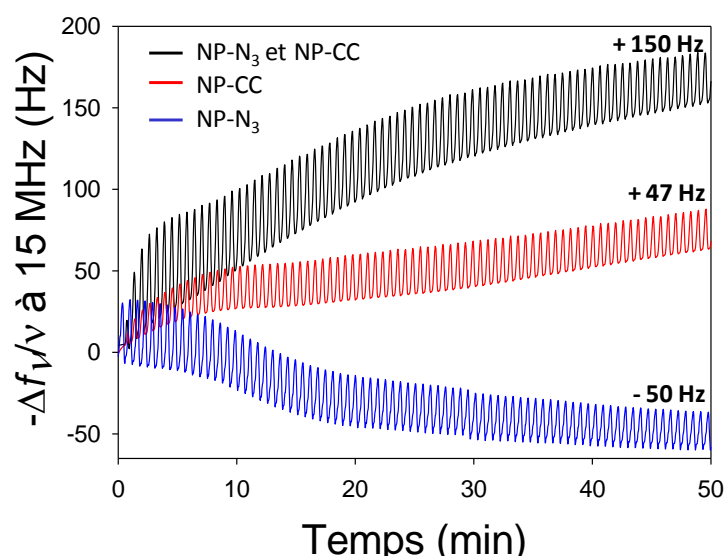


Figure 142 : Evolution de la fréquence normalisée $-\Delta f/\nu$ ($\nu = 3$), mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal préalablement recouvert de PEI-N₃ au contact d'une solution contenant 1.2 mM de CuSO₄ et (courbe noire) un mélange de 0,5 g/L de NP-CC et NP-N₃ ou (courbe rouge) seulement 0,5 g/L de NP-CC ou (courbe bleue) seulement 0,5 g/L de NP-N₃.

La Figure 142 présente le signal de QCM obtenu (courbe noire) lors de la construction du film obtenu lors de l'application de la VC à un cristal recouvert de PEI-N₃ au contact d'une solution contenant 1.2 mM de CuSO₄ et d'un mélange de 0,5 g/L de NP-CC et NP-N₃ et décrite dans le paragraphe précédent ainsi que le signal obtenu dans les mêmes conditions en remplaçant la solution de NPs par une solution contenant seulement les NP-CC (courbe rouge) ou seulement les NP-N₃ (courbe bleue) toutes conditions identiques par ailleurs.

Une diminution du signal de fréquence de 50 Hz est observée avec la solution contenant uniquement des NP-N₃ ce qui indique qu'aucun dépôt n'est effectué sur le cristal. Avec la solution contenant uniquement des NP-CC une augmentation du signal de 47 Hz est observée, correspondant à un dépôt par chimie click d'une couche de NP-CC sur le PEI-N₃. Ces observations sont en accord avec les mesures ayant été obtenues par microscopie à force atomique (

Annexe 7). En effet, les images AFM de l'expérience effectuée avec les NP-N₃ présentent uniquement un dépôt de faible épaisseur correspondant à la couche de PEI-N₃, tandis des NPs sont observées sur les images AFM sur le cristal ayant été mis en contact avec les NP-CC (

Annexe 7).

Ces expériences permettent de conclure que le dépôt des NPs sur le cristal n'est pas dû à une réaction non spécifique (comme le dépôt de cuivre métal Cu(0)) mais que tous les réactifs nécessaires à la réaction de chimie click sont nécessaires pour obtenir un dépôt important de NPs sur le substrat.

Le dépôt observé dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent semble donc correspondre à un film de NPs assemblées par réaction de chimie click à partir de NP-CC et de NP-N₃.

II.1.6 Caractérisation des films

Les films obtenus par auto-assemblage des NP-N₃ et NP-CC par chimie click contrôlée par électrochimie ont été caractérisés par microbalance à cristal de quartz (QCM), par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1.6.1 Caractérisation par QCM de l'épaisseur du dépôt

L'étude des différents harmoniques du signal étudié en QCM permet d'étudier la nature du film étudié. Les harmoniques 3, 5 et 7 de fréquence respectivement 15 MHz, 25 MHz et 35 MHz sont présentés sur la Figure 143.

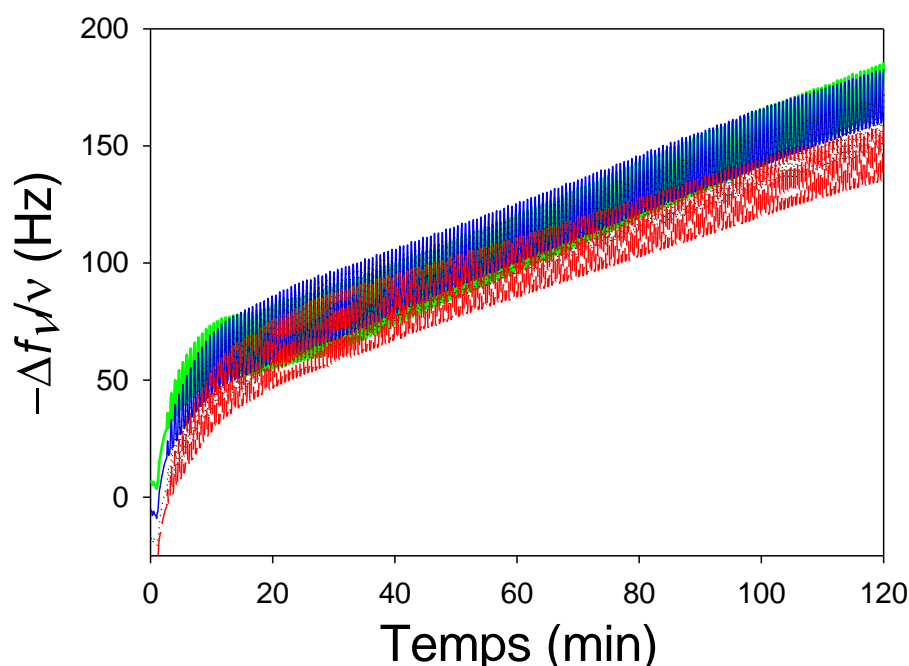


Figure 143 : Evolution de la fréquence normalisée ($-\Delta f_v/v$ notée $-Fv$), mesurée par QCM-D à 15 MHz, $v=3$ (courbe rouge) ; à 25 MHz, $v=5$ (courbe verte) et à 35 MHz, $v=7$ (courbe bleue) contenant 1.2 mM de CuSO₄ et un mélange de 0,5 g/L de NP-CC.

Les trois harmoniques se superposent ce qui est caractéristique d'un film rigide, peu hydraté.²¹¹ Ceci est en accord avec un dépôt inorganique de NPs constituant le film. De plus le caractère rigide et peu hydraté du film a été vérifié par AFM où les épaisseurs mesurées sont les mêmes en mode contact à sec ou en milieu liquide.

Dans ces conditions, à partir de la courbe de la fréquence normalisée ($-\Delta f_v/v$), mesurée par QCM à 15 MHz en fonction du temps (Figure 143), il est possible de calculer l'épaisseur grâce au modèle de Voigt-Voinova.

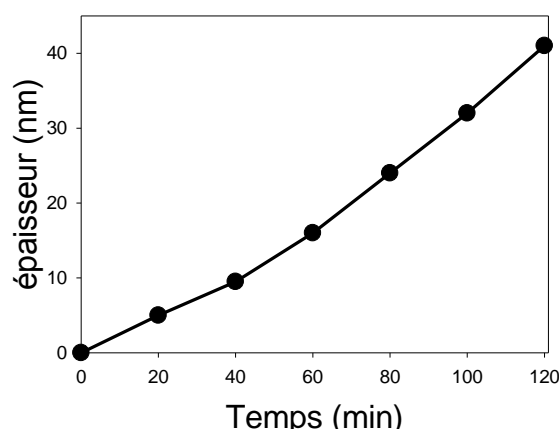


Figure 144 : Evolution de l'épaisseur calculée du film de NP-CC et NP-N3 sur un cristal de QCM recouvert de PEI-N₃ en fonction du temps d'application de VC. Les épaisseurs sont calculées à partir des données de QCM-D grâce au modèle de Voigt-Voinova.

Ce modèle décrit en annexe (Annexe 8) permet de calculer l'épaisseur d'un dépôt rigide ou hydraté à partir des variations de fréquence mesurées par QCM après avoir fait différentes hypothèses décrites en annexe. L'évolution de l'épaisseur du film construit par auto-assemblage par chimie click contrôlée par électrochimie en fonction du temps d'application de la VC est présentée sur la Figure 144. L'épaisseur de la couche de PEI-N₃ a été soustraite à celle du film. L'épaisseur du film augmente avec le temps de dépôt et ne sature pas après 2 h de construction ce qui indique que des films plus épais pourraient être obtenus par cette technique. Après 2 h d'application de la VC l'épaisseur calculée du film est d'environ 40 nm, ce qui correspond à une épaisseur de 4 NPs de 9 nm de diamètre (NP9).

II.1.6.2 Caractérisation de la topographie et épaisseur du film par AFM

La topographie et l'épaisseur du film obtenu ont été caractérisées par microscopie à force atomique (AFM) et les images sont présentées sur la Figure 145.

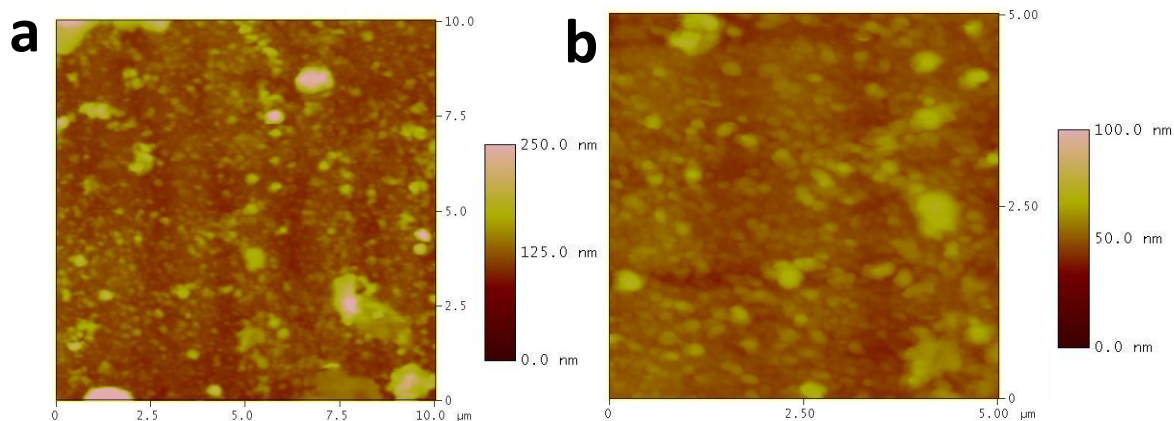


Figure 145 : Images AFM typiques du film de NP-CC et NP-N₃, sur un cristal de QCM recouvert de PEI-N₃, obtenu après 120 min de VC en présence de 1.2 mM de CuSO₄ dans l'eau. (a) image 10 x 10 μm et (b) images (5 x 5 μm).

Les images AFM du film présentent un dépôt recouvrant l'intégralité de la surface du substrat et constitué de groupes de NPs, ce qui est inhérent à la méthode de dépôt où les NPs s'assemblent les unes sur les autres. La topographie du film est homogène dans les différentes zones du substrat étudiées. Afin d'évaluer son épaisseur, le film a été rayé à l'aide d'un cône en plastique. Le profil de la rayure a été caractérisé par AFM (Figure 146). Cette méthode permet de mesurer l'intégralité de l'épaisseur du film sans rayer le substrat.^{206, 209, 210}

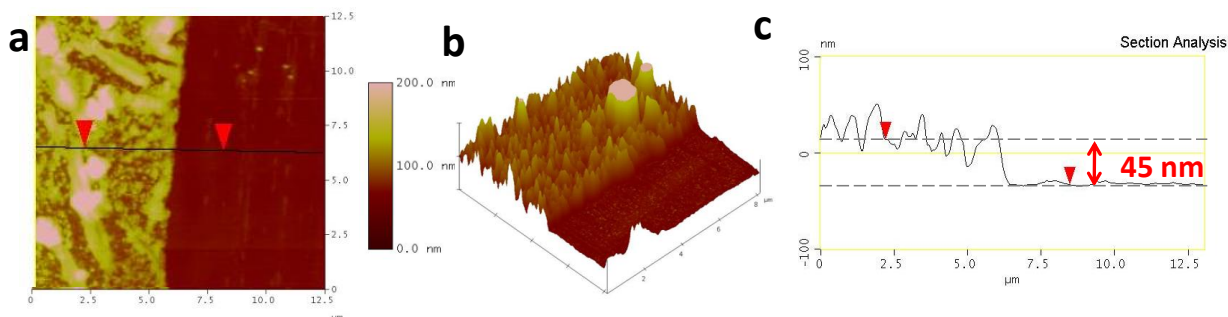


Figure 146 : Images AFM typiques du film de NP-CC et NP-N₃ préalablement rayé. (a) image AFM 12.5 x 12.5 μm (b) image 3D de 8 x 8 μm et (c) section correspondante.

L'épaisseur du film inclut la sous couche de PEI-N₃ dont l'épaisseur est de 1 ou 2 nm.^{127, 206-208} Les images et la section obtenue par AFM du film rayé indiquent une épaisseur moyenne de 45 nm ce qui est en accord avec l'épaisseur calculée par le modèle de Voigt Voinova à partir des données obtenues par QCM.

II.1.6.3 Caractérisation de la topographie du film par MEB

Les images de microscopie électronique à balayage du film obtenu après 2 h d'auto-assemblage sont présentées sur la Figure 147.

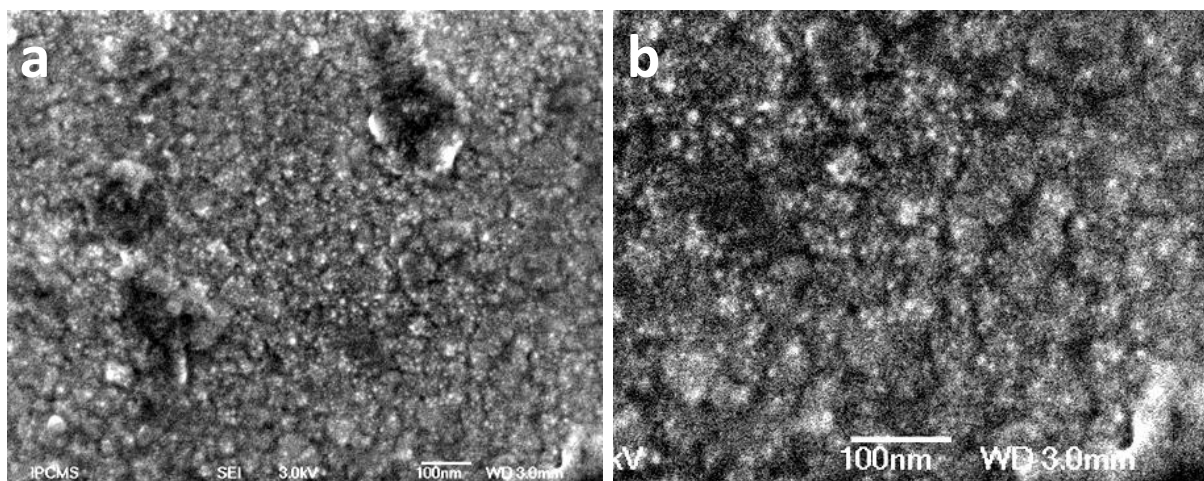


Figure 147 : images de microscopie électronique à balayage du film NP-CC et NP-N₃ obtenu après 2 h d'auto-assemblage sur un cristal de QCM recouvert de PEI-N₃, obtenu après 120 min de VC en présence de 1.2 mM deCuSO₄ dans l'eau. (a) image à un grandissement de 100 000, (b) image à un grandissement de 200 000.

Les images MEB présentent une topographie typique d'une multicouche de NPs avec la présence de craquelures dans le film. Des îlots d'agrégats de NPs sont présents à la surface du film.

Ainsi ces différentes techniques permettent de conclure qu'un film 3D de NP-CC et NP-N₃ a été obtenu après 2 h d'auto-assemblage sur un cristal de QCM recouvert de PEI-N₃, obtenu après 120 min de VC en présence de 1.2 mM deCuSO₄ dans l'eau. Le film est constitué de NPs agglomérées et l'épaisseur du film est d'environ 40-45 nm ce qui correspond à 4-5 NPs d'épaisseur pour les NP9.

II.1.7 Conclusion sur le concept d'auto-assemblage

L'approche d'auto-assemblage contrôlé par électrochimie permet de construire un film 3D de NPs en une seule étape par réaction de chimie click. Des NPs portant des groupements alcynes ou azotures notés respectivement NP-CC et NP-N₃ ont été assemblés en films 3D en contrôlant par électrochimie la génération du catalyseur de la réaction Cu(I). Après 2 h d'auto-assemblage sur un cristal de QCM recouvert de PEI-N₃, l'épaisseur du film est d'environ 40-45 nm ce qui correspond à 4-5 NPs d'épaisseur pour les NP9. Le film est constitué de NPs agglomérées et est rigide et peu hydraté.

II.2 Etude de la cinétique d'auto-assemblage

La cinétique d'auto-assemblage par chimie click contrôlée par électrochimie a été étudiée pour des NP9 en appliquant la VC pendant différents temps dans les conditions expérimentales de référence décrites dans le paragraphe II.1.4 de ce chapitre. Quatre films correspondant à quatre temps de constructions ont été obtenus.

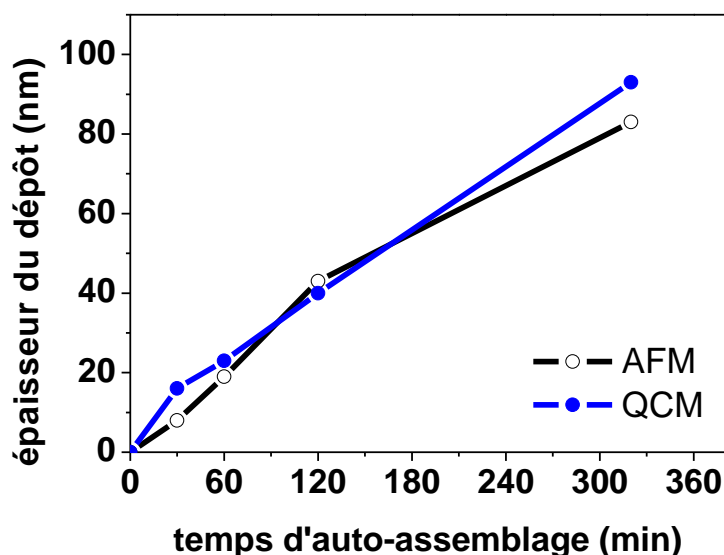


Figure 148 : Etude de l'épaisseur des films NP-CC et NP-N₃ en fonction du temps d'auto-assemblage (temps d'application de la VC) sur un cristal de QCM recouvert de PEI-N₃, en présence de 1.2 mM de CuSO₄ dans l'eau.

L'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'application de la VC est présentée sur la Figure 148. Chaque point de la courbe correspond à l'épaisseur finale d'un film de NPs auto-assemblées. L'épaisseur a été évaluée pour chaque échantillon par QCM (courbe bleue) et par AFM (courbe noire) en effectuant des sections sur les films préalablement rayés (Annexe 9).

L'épaisseur du film augmente de façon linéaire avec le temps d'application de la VC et ne sature pas jusqu'à 320 minutes de construction.

Tableau 44 : épaisseur des films NP-CC et NP-N₃ en fonction du temps d'auto-assemblage (temps d'application de la VC).

| Temps d'application de la VC | Epaisseur (AFM) | Epaisseur (QCM) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| 30 min | 8 nm | 16 nm |
| 60 min | 19 nm | 23 nm |
| 120 min | 43 nm | 40 nm |
| 320 min | 83 nm | 93 nm |

Le Tableau 44 résume les épaisseurs des films en fonction du temps d'application de la VC. Après 30 minutes d'auto-construction un film d'épaisseur comprise entre 8 et 16 nm est formé ce qui correspond à une ou deux couches de NP9. Il est aussi possible de construire des films épais par cette technique, le catalyseur étant totalement régénéré à chaque cycle de VC. L'épaisseur du film obtenu après 320 min de construction est comprise entre 83 et 93 nm, ce qui correspond à 9-10 NPs de NP9 d'épaisseur.

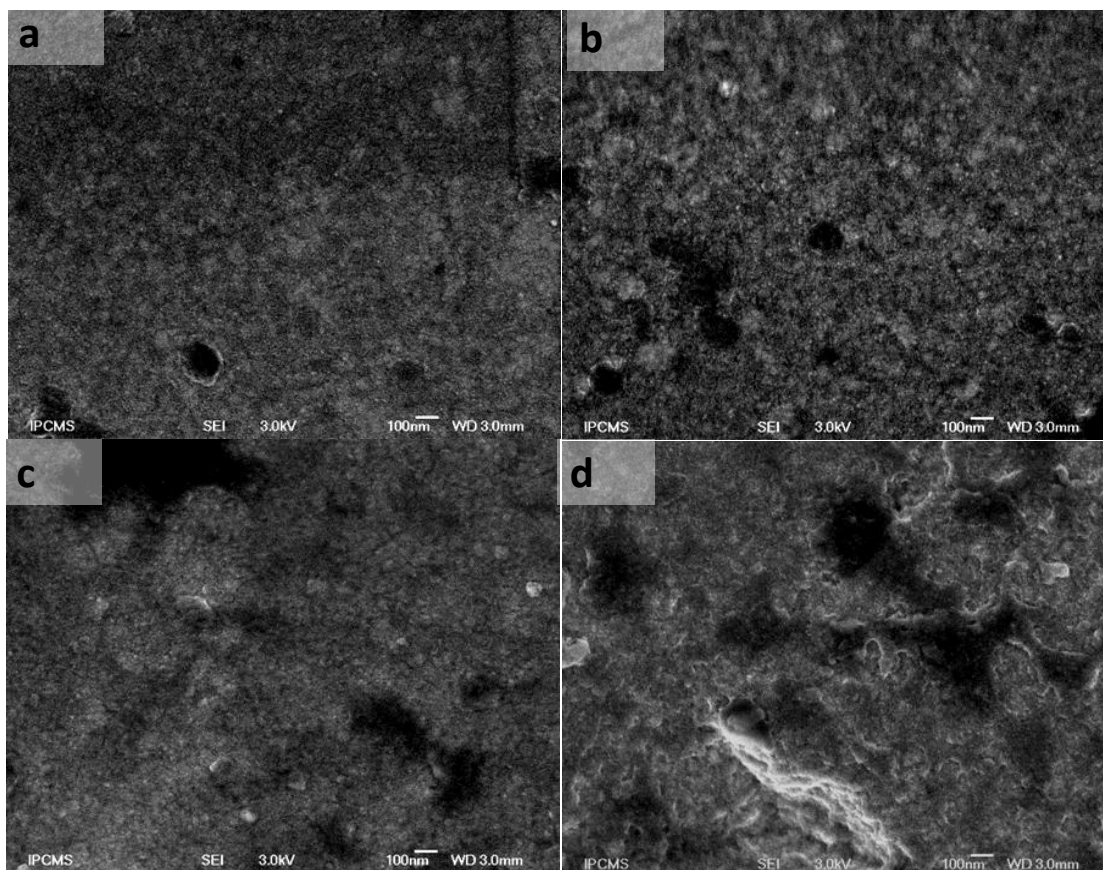


Figure 149 : images de microscopie électronique à balayage du film NP-CC et NP-N₃ obtenu après (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min et (d) 320 min d'auto-assemblage sur un cristal de QCM recouvert de PEI-N3, en présence de 1.2 mM deCuSO₄ dans l'eau.

La Figure 149 présente des images de MEB des films NP-CC et NP-N₃ obtenus après 30 min, 60 min, 120 min et 320 min d'application de la VC. Les films recouvrent le substrat d'or et des agrégats sont présents dans le film. Plus le temps d'auto-assemblage est important, plus la taille des agrégats augmente. Ceci est confirmé par l'étude des films en AFM (Annexe 9) qui indique que la rugosité des films augmente lorsque l'épaisseur des films augmente ce qui est dû à la taille des agrégats qui augmente.

Des films de 12 nm (monocouche) à 88 nm d'épaisseur (9-10 NP9 d'épaisseur) ont été obtenus par auto-assemblage de NP9 grâce à la réaction de chimie click contrôlée par électrochimie et cette épaisseur peut être contrôlée par modulation du temps d'application de la VC.

II.3 Assemblage sur des substrats de différentes morphologies

Afin d'étudier la versatilité de la méthode d'auto-assemblage de NPs par réaction de chimie click électro-contrôlée, l'assemblage de NPs a été effectué sur des substrats de différentes morphologies. Cette étude a été effectuée avec des NPs de 9 nm de diamètre (notées NP9) et avec des NPs de 20 nm de diamètre (notées NP20).

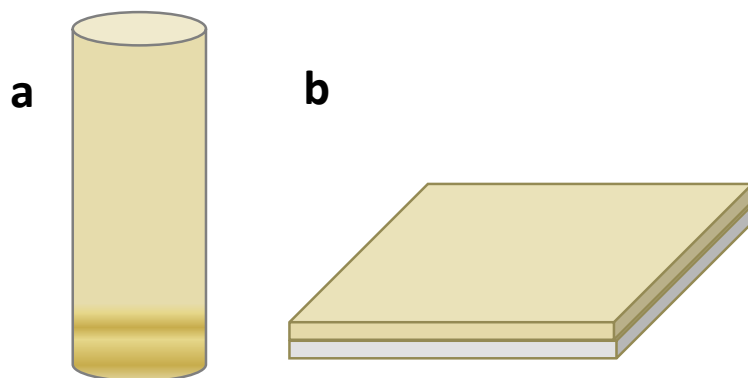


Figure 150 : Représentation Schématique des différents substrats utilisés pour l’auto-assemblage de NP9 par réaction de chimie click électro-contrôlée(a) fil d’or, (b) plaque d’or.

Les différents substrats utilisés pour l’auto-assemblage par réaction de chimie click électro-contrôlée sont présentés sur la Figure 150. L’auto-assemblage de NPs a été effectué sur un fil d’or de 0.5 mm de diamètre (Figure 150a) et sur un substrat d’or constitué d’une couche d’or de 20 nm d’épaisseur déposé sur un wafer de silicium et identique à ceux utilisés dans les chapitres II à IV de ce manuscrit (Figure 150b).

Dans ce cas, le dépôt est effectué dans une cellule électrochimique « simple » (c’est-à-dire non couplée à la QCM). Le substrat d’or (plaque ou fil d’or) constituant l’électrode de travail ainsi que l’électrode de référence (Ag/AgCl) et la contre électrode constituée d’un fil de platine sont placées dans la solution contenant les NP9 fonctionnalisées et le sulfate de cuivre. La solution de NPs et les paramètres de construction du film sont identiques à ceux du paragraphe II.1.4.

La Figure 151 présente les images MEB du substrat d’or nu, ainsi que des films de NP9 et NP20 obtenus après 120 min d’auto-assemblage sur un substrat d’or recouvert de PEI-N₃, en présence de 1.2 mM de CuSO₄ dans l’eau. Dans le cas des NP9, le film est composé d’une couche de NPs recouvrant l’intégralité du substrat et d’îlots de NPs d’une centaine de nanomètres (Figure 151 c, d). Dans le cas des NP20, le film de NPs ne recouvre pas complètement le substrat et les îlots sont de taille plus importante (plusieurs centaines de nanomètres). Les interactions dipolaires étant plus importantes entre NP20 qu’entre NP9, les NP20 s’assemblent plus favorablement sur les NPs déjà assemblées sur le film que sur les fonctions azoture du PEI-N₃. Les interactions dipolaires entre NP9 étant plus faibles, ces NPs s’assemblent sur le PEI-N₃ et sur les NP9 déjà assemblées ce qui explique que toute la surface du substrat est recouverte de NP9.

La nanostructure du film auto-assemblé de NP9 sur le substrat d’or est similaire à celle obtenue sur les cristaux de QCM. Ceci indique que les deux montages d’électrochimie (couplé à la QCM ou non) permettent d’obtenir des films similaires de NPs.

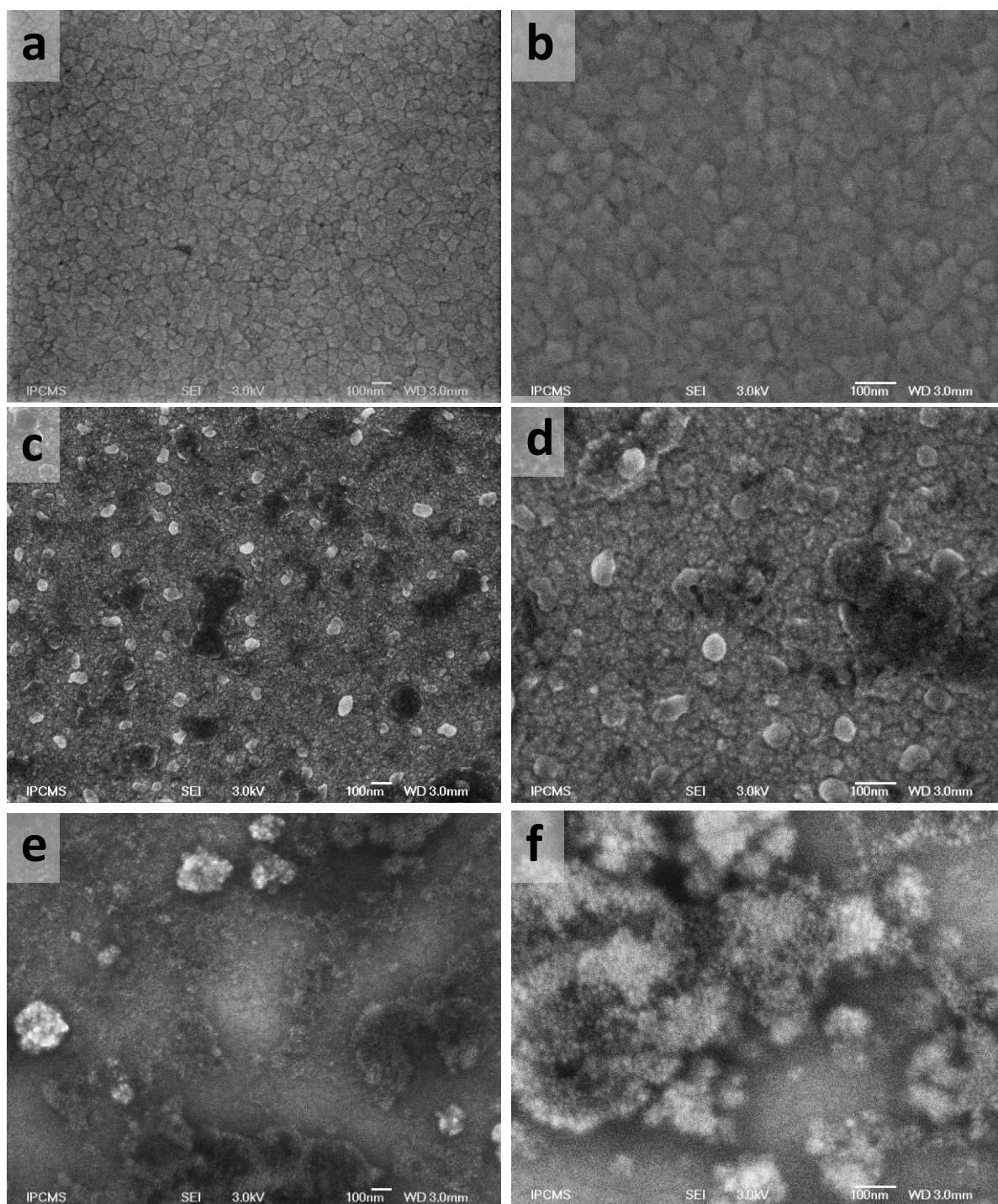


Figure 151 : images MEB à un grandissement (a, c, e) de 50 000 (b, d, f) de 100 000, (a, b) du substrat d'or nu, (c, d) du film NP9-CC et NP9-N₃, (e, f) du film NP20-CC et NP20-N₃ obtenus après 120 min d'auto-assemblage sur un substrat d'or recouvert de PEI-N₃, en présence de 1.2 mM de CuSO₄ dans l'eau.

L'auto-assemblage de NPs a ensuite été effectué sur un fil d'or en utilisant le montage expérimental et les conditions opératoires identiques à ceux utilisés pour le dépôt de NPs sur les plaques d'or. La Figure 152 présente des images MEB du fil d'or avant le dépôt, puis du fil recouvert de NP9 ou de NP20. Ces dépôts ont été obtenus après 120 min d'auto-assemblage sur un fil d'or recouvert de PEI-

N₃, en présence de 1.2 mM de CuSO₄ dans l'eau. Le fil d'or nu présente des rayures dues à l'usage du fil d'or obtenu par tréfilage.

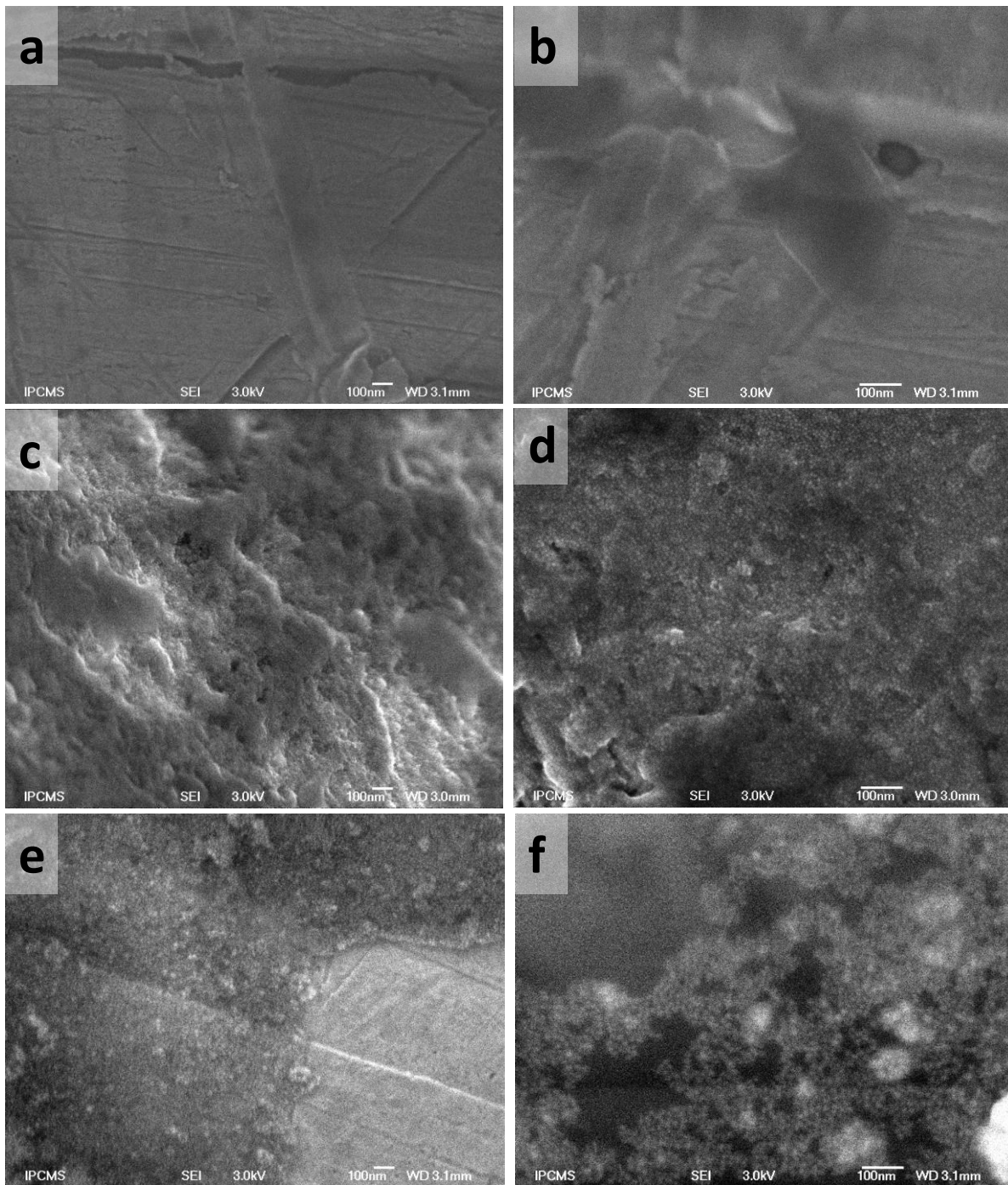


Figure 152 : images MEB à un grandissement (a, c, e) de 50 000 (b, d, f) de 100 000, (a, b) du fil d'or nu, (c, d) du film NP9-CC et NP9-N₃, (e, f) du film NP20-CC et NP20-N₃ obtenus après 120 min d'auto-assemblage sur un fil d'or recouvert de PEI-N₃, en présence de 1.2 mM de CuSO₄ dans l'eau.

Pour les NP9, la surface du fil d'or est entièrement recouverte après 120 minutes d'auto-assemblage. Un dépôt est constitué d'un film 3D de NPs. Le dépôt semble plus homogène que sur les substrats plans (plaque d'or ou cristal de QCM), cependant la morphologie du support ne permet pas d'effectuer de caractérisation par AFM pour mesurer la topographie du film. Pour les NP20, le film de

NPs ne recouvre pas entièrement la surface du fil d'or, ce qui est similaire à ce qui a été observé sur les substrats plans. La présence de zones non couvertes sur le film ne peut être attribuée à un mauvais dépôt de la sous couche de PEI-N₃ sur le fil ou le substrat d'or car, dans le cas des NP9, le dépôt recouvre toute la surface du substrat. Cette différence de répartition spatiale des NPs entre les NP9 et NP20 semble liée aux propriétés des NPs et en particulier aux interactions dipolaires qui favorisent les interactions entre NPs au détriment des interactions entre NP-CC et PEI-N₃.

La méthode d'assemblage de NPs par réaction de chimie click contrôlée par électrochimie est donc applicable à des substrats de différentes morphologies. La versatilité de la méthode permet donc d'envisager cette méthode d'assemblage pour l'intégration de NPs dans des dispositifs.

II.4 Assemblage sur des nano gaps

L'intégration de NPs magnétiques dans des dispositifs permet l'élaboration de capteurs magnéto-résistifs qui ont pour but de détecter des variations de champs magnétiques extérieurs.

II.4.1 Principe des capteurs magnéto-résistifs

Le principe de la magnétorésistance (MR) est basé sur le changement de résistance électrique d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué comme présenté sur la Figure 153.

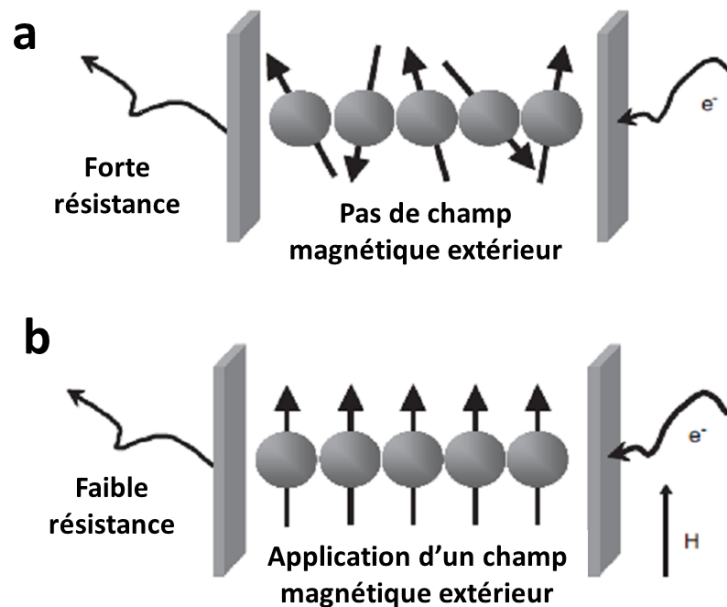


Figure 153 : représentation schématique de l'origine de la MR dans un réseau de NPs magnétiques : (a) sans champ magnétique extérieur, (b) Avec champ magnétique extérieur appliqué. D'après Taub *et al.*²¹²

En l'absence de champ magnétique extérieur, la direction de l'aimantation de chaque particule est aléatoire, ce qui conduit à une résistance élevée. A l'inverse, en présence d'un champ magnétique extérieur, le champ magnétique aligne les aimantations des particules, ce qui augmente la probabilité de l'effet tunnel entre les particules et abaisse la résistance.

Mathias Pauly a montré au cours de sa thèse que le transport électronique dans les réseaux de NPs est très résistif car les électrons doivent passer la barrière isolante entre les NPs (due à la présence d'une couche de magnétite oxydée et de l'acide oléique) et qu'il faut assurer un bon contact entre les électrodes et les NPs.^{40, 213, 214}

II.4.2 Description du dispositif utilisé

Afin de réduire la résistance totale du circuit, une solution consiste à mesurer le transport à travers un petit nombre de NPs, c'est-à-dire entre deux électrodes séparées par une faible distance, et à travers plusieurs chemins en parallèle, c'est-à-dire en utilisant des électrodes d'une grande longueur (dispositifs de type « long gaps »).^{213, 214} Des électrodes distantes de 100 nm et d'une centaine de micromètres de longueur ont été déposées par lithographie sur des wafers de silicium.^{213, 214} Ce dispositif présenté sur la Figure 154 a été conçu et réalisé par J.F. Dayen de l'IPCMS.^{213, 214}

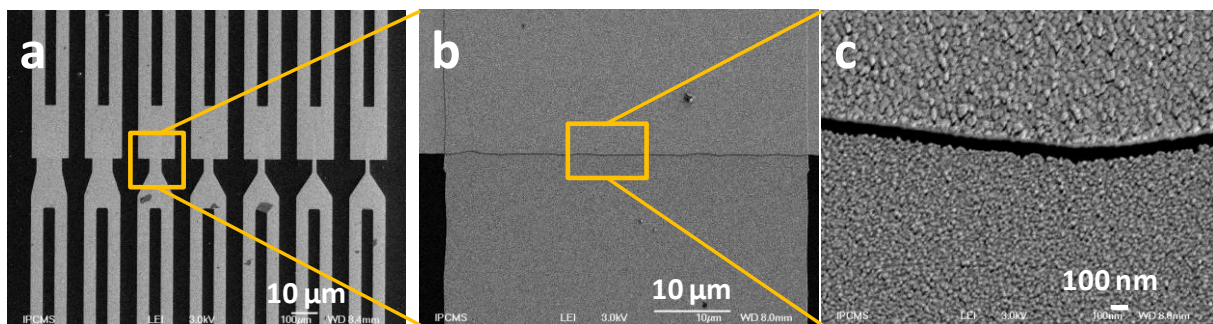


Figure 154 : Images de MEB des électrodes de type « long gap » (a) vue globale (b) vue d'un gap à un gap à un grandissement de 10 000 (c) détail sur le gap à un grandissement de 50 000.

II.4.3 Dépôt de NPs sur les électrodes

Cette étude a été menée uniquement sur les NP20 qui ont une composition beaucoup plus proche de la magnétite Fe_3O_4 que les NP9. En effet, la magnétite est conductrice et a une conductivité élevée attribuée à un saut d'électrons entre les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , contrairement à la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui est un semi-conducteur dopé n, avec un gap de 2,03 eV.¹⁶

Afin d'évaluer les propriétés de transport d'assemblages de NPs, des NP20 ont été déposées dans les gaps situés entre deux électrodes par notre méthode d'assemblage, en une seule étape, par réaction de chimie click assistée par électrochimie.

Le montage électrochimique est le même que celui utilisé pour le dépôt sur les plaques d'or ou le fil d'or, en utilisant le substrat contenant les gaps comme électrodes de travail. Pour cela toutes les électrodes constituant les gaps ont été soudées à un même fil d'or relié au montage d'électrochimie comme représenté sur la Figure 155a.

Le montage électrochimique utilisé pour effectuer l'assemblage par réaction de chimie click assistée par électrochimie est présenté sur la Figure 155b.

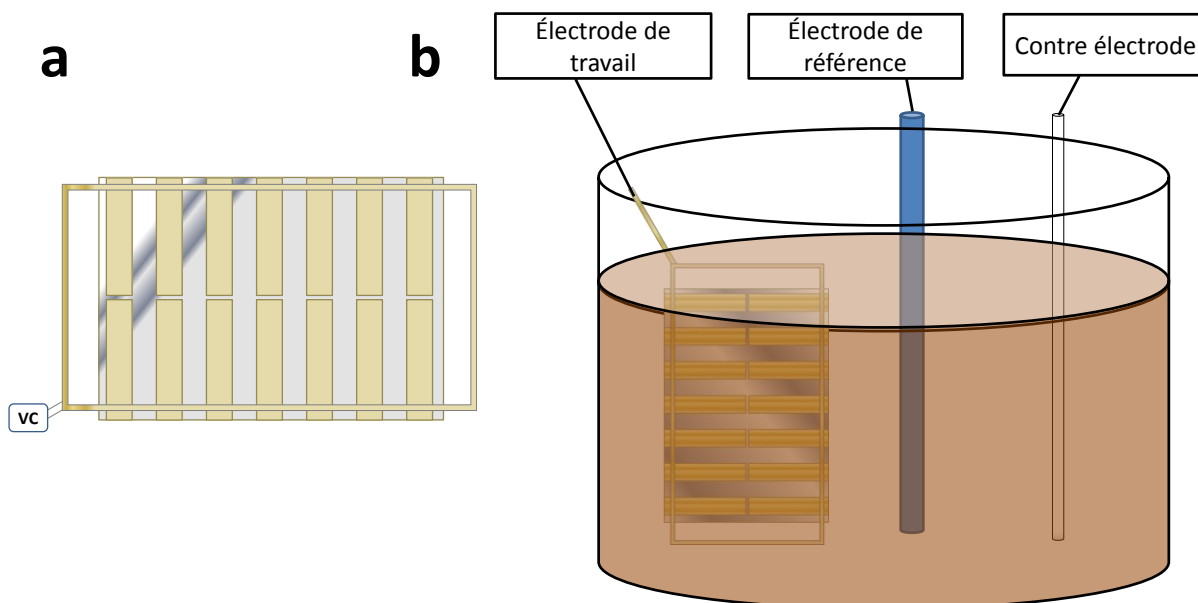


Figure 155 : Représentation schématique (a) du circuit réalisé pour relier les électrodes constituant le gap au montage d'électrochimie et (b) du montage électrochimique à trois électrodes. La surface des électrodes constituant les nano-gaps est directement utilisée comme électrode de travail. L'électrode de travail est constituée d'Ag/AgCl et la contre électrode est un fil de platine.

Les électrodes constituant les nano-gaps sont utilisées comme électrode de travail. Une électrode étanche basée sur le couple Ag/AgCl est utilisée comme électrode de référence et un fil de platine placée en face du substrat joue le rôle d'électrode auxiliaire ou contre-électrode.

La différence de potentiel cyclique (VC) est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant électrique circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est mesuré simultanément à l'application de la VC car, lorsqu'une réaction électrochimique d'oxydation ou de réduction a lieu au voisinage d'une électrode, elle est directement caractérisée par l'apparition d'un courant dans le circuit.

L'auto-assemblage de NPs a été effectué par application de la VC pendant 120 min à l'électrode de travail placée dans la suspension de NP-N₃ et NP-CC en présence de CuSO₄ dans les conditions décrites dans le paragraphe II.1.4. Dans ce cas la surface d'or n'est pas recouverte de PEI-N₃ car cette couche isolante peut augmenter la résistivité totale du dépôt de NPs dans le gap. L'initiation du dépôt est due aux interactions entre les fonctions azotures et les atomes d'or.

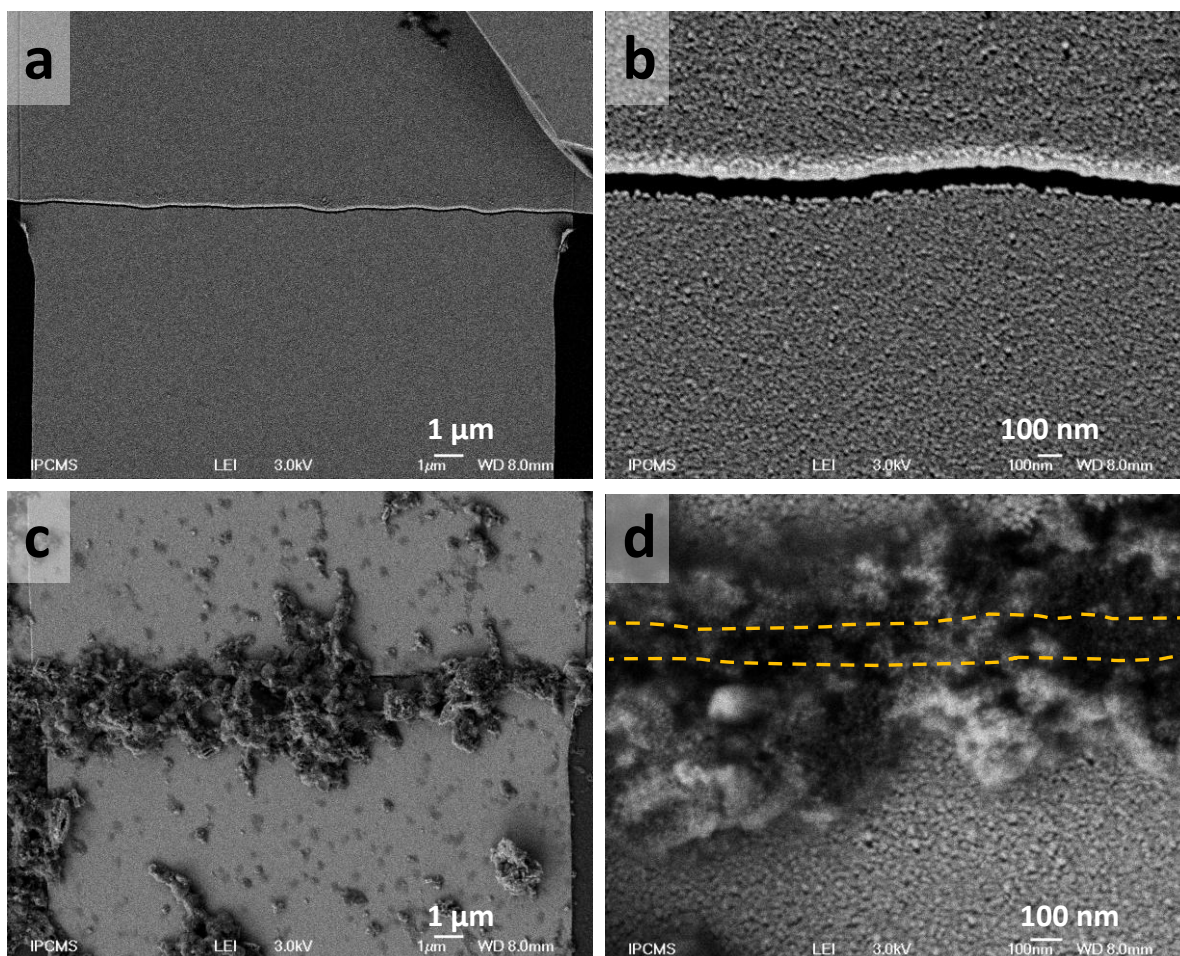


Figure 156: Images de MEB des électrodes de type « long gap » (a,b) avant dépôt des NPs, (c, d) après 120 min de dépôt des NPs (a,b) vue globale d'un des gaps à un grandissement de 10 000 (c, d) détail sur le gap à un grandissement de 50 000.

Le dépôt a été caractérisé par microscopie électronique à balayage. La Figure 156 présente les images de MEB d'un gap avant dépôt des NPs, et après 120 min d'auto-assemblage des NPs. Le gap de NPs est recouvert d'un dépôt de NPs de quelques centaines de nm de largeur et recouvrant toute la longueur du gap. De plus, les NPs sont déposées préférentiellement dans les gaps et sur les bords des électrodes. Or, la totalité de la surface des électrodes constituant le gap est soumise à la même différence de potentiel. Donc le catalyseur devrait être généré de façon homogène sur toute la surface d'or des électrodes constituant le gap. Plusieurs hypothèses sont possibles. Soit les NP-N₃ s'adsorbent préférentiellement sur les bords des électrodes et sur le gap et les NP-CC s'auto-assemblent sur ces NP-N₃. Soit le Cu²⁺ est réduit en Cu⁺ préférentiellement sur les bords des électrodes et sur le gap ce qui fait que la réaction de chimie click est confinée dans les gaps ou sur les bords des électrodes constituant les gaps. Ces deux phénomènes pourraient être dus à une accumulation des charges sur les bords des électrodes et dans le gap mais il est difficile de vérifier expérimentalement cette hypothèse.

II.4.4 Mesures de transport

La résistance du dépôt de NPs a été mesurée en fonction de la température en appliquant une tension constante. Après avoir contacté les électrodes, l'échantillon est placé dans un cryostat, une tension constante de 200 mV est appliquée et le vide est fait. Le courant est mesuré en fonction du temps.

La résistance augmente très fortement lorsque la température diminue. A 300 K ; une résistance de 680 G Ω est mesurée tandis que à 130 K, la résistance est de 40 M Ω . Ces valeurs de résistance sont inférieures à ce qui avait été obtenu avec des NP11 ce qui est en accord avec une composition des NP20 proche de la magnétite qui est conductrice et est prometteur pour les mesures de transport.

Des courbes d'intensité en fonction du courant (I/V) ont été effectuées à différentes températures.

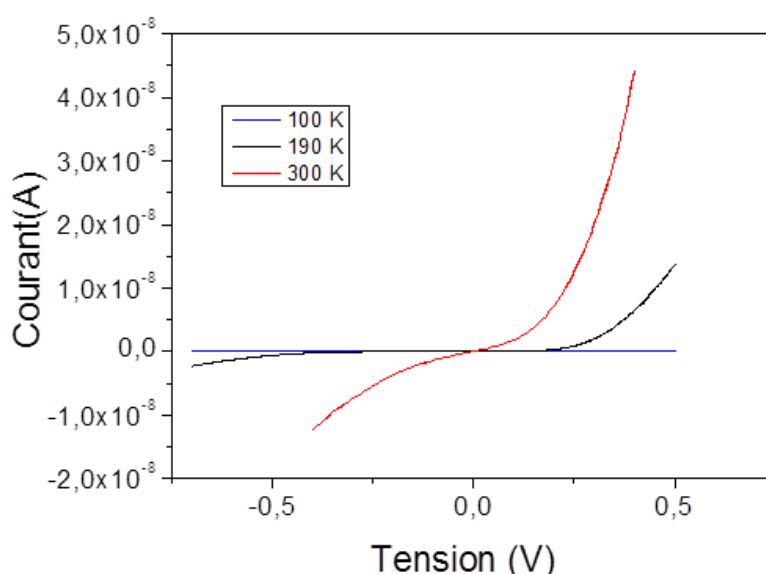


Figure 157 courbes de l'intensité mesurée en fonction de la tension appliquée à différentes températures entre -0,5 V et +0,5 V.

Pour une même tension appliquée, le courant augmente quand la température augmente. Les courbes I(V) entre 0,5 V et +0,5 V présentent un comportement non linéaire qui est caractéristique du phénomène de blocage de Coulomb et à la résistance mesurée en fonction de la température.

Les mesures de transport sont en cours.

II.5 Conclusion de l'assemblage de NPs par réaction de click électro-contrôlée

L'approche d'auto-assemblage contrôlé par électrochimie permet de construire un film 3D de NPs en une seule étape par réaction de chimie click. Des NPs portant des groupements alcynes ou azotures notés respectivement NP-CC et NP-N₃ ont été assemblés en films 3D en contrôlant par électrochimie la génération du catalyseur Cu(I) de la réaction de click.

Des NPs de 9 nm de diamètre ont été assemblées par auto-assemblage en appliquant la voltammétrie cyclique pendant différents temps. Des films fins de 12 nm d'épaisseur (monocouche)

et des films épais de 88 nm d'épaisseur (9-10 NP9 d'épaisseur) ont été obtenus grâce à la réaction de chimie click contrôlée par électrochimie. L'épaisseur des films peut donc être contrôlée par modulation du temps d'application de la voltammétrie cyclique.

La méthode d'auto-assemblage a été adaptée au dépôt de NPs sur différents substrats (fil d'or ou plaque d'or) en utilisant des NP9 et de NP20 ce qui prouve la grande versatilité de la méthode d'assemblage. L'auto-assemblage par réaction de click électro-contrôlée est un bon candidat comme méthode d'intégration de NPs dans des dispositifs.

Des NP20, dont la composition est proche de celle de la magnétite Fe_3O_4 qui est conductrice, ont été déposées dans des gaps situées entre des électrodes. Les gaps de 100 nm de largeur et d'une centaine de micromètres de longueur ont été totalement recouverts de NPs après 120 minutes d'auto-assemblage par réaction de chimie click électro-contrôlée.

Les mesures de transports ont permis de conclure que le dépôt de NPs permettait le transport du courant entre les électrodes à travers les NPs.

L'assemblage de NPs par réaction de chimie click électro-contrôlée constitue une méthode versatile rapide et efficace de dépôt de NPs.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de développer une stratégie nouvelle pour contrôler l'assemblage de NPs d'oxyde de fer magnétique sous forme de film par des interactions permettant un ancrage fort des NPs sur le substrat. Des NPs de différentes tailles et morphologies ont été synthétisées et caractérisées structuralement et magnétiquement. Après fonctionnalisation des NPs et des substrats, les NPs ont été assemblées par réaction de chimie click sur les substrats. Les propriétés magnétiques des assemblages ont été étudiées. L'assemblage de NPs par chimie click a ensuite été contrôlé par énergie microonde et par application d'un potentiel électrique.

La décomposition thermique a permis de synthétiser des NPs de morphologie et de taille contrôlées et ayant une grande stabilité en suspension en milieu organique. Des NPs sphériques de différentes tailles ont été obtenues. Des NPs sphériques de 11 nm de qui sont partiellement oxydées en surface ont été synthétisées. Les NPs de 20 nm de diamètre (NP20) obtenues sont majoritairement constituées de magnétite. Des NPs cubiques de 16 nm d'arrête (NC16) ainsi que des cubes dont les coins sont exacerbés (notés tétrapodes) de 24 nm d'arrête (NT24) ont été obtenus. Les caractérisations structurales indiquent que les NC16 et les NT24 sont constituées d'un cœur de wüstite et d'une coquille de spinelle. Cependant la fraction volumique de la wüstite est plus faible dans le cas des NT24 que dans le cas des NC16.

Ces NPs de différentes formes et morphologies ont été fonctionnalisées par les ligands terminés par une fonction permettant la réaction de chimie click (azoture N_3 ou alcyne $C\equiv C$). La fonctionnalisation a été effectuée par un procédé d'échange de ligands et la spectroscopie infrarouge ont permis de caractériser cette fonctionnalisation. Il a été mis en évidence que la longueur de la chaîne carbonée, ainsi que la morphologie des NPs jouent un rôle prépondérant dans la stabilité colloïdale des NPs fonctionnalisées en solution. Les substrats d'or ont été fonctionnalisés par des couches auto-assemblées de molécules déterminant l'activité chimique de la surface vis-à-vis de l'assemblage des NPs. Le système le plus favorable consiste à préparer une SAM alcyne sur le substrat car les azotures peuvent interagir avec l'or du substrat et donc à fonctionnaliser les NPs avec un azoture ce qui leur confère une meilleure stabilité en suspension.

L'assemblage de NPs par chimie click a été étudié pour un système de référence : les NP11. L'influence de paramètres tels que la température et l'atmosphère de réaction, la quantité de triéthylamine et de catalyseur et le temps de réaction, a été étudiée. Il a été démontré qu'un paramètre fondamental était la stabilité en suspension des NPs dans le milieu réactionnel pendant le temps nécessaire à l'assemblage. Un film dense de NP11 a été obtenu en 48h mettant en contact une SAM-CC avec une suspension de NP11@AP12N₃ dans le THF à reflux sous argon en présence d'un catalyseur au cuivre (I) CuBr(PPh₃)₃ et d'une base, la triéthylamine pour activer la réaction.

La densité maximale obtenue par cette technique pour les NP11 représente 92 % de la densité maximal théorique d'une monocouche dense

Des NPs de différentes tailles et morphologie ont été assemblées et il a été démontré que **les conditions d'assemblage définies pour le système de référence ne s'appliquent pas à tous les systèmes de NPs. Il faut donc optimiser l'assemblage pour chaque type de NPs.**

Des NPs sphériques de 20 nm de diamètre ont été assemblées. Une monocouche relativement dense de NPs a été obtenue en diminuant la quantité de triéthylamine présente dans le milieu réactionnel afin d'éviter l'agrégation des NPs dans le milieu. Les NP20 présentant de plus fortes interactions

dipolaires, elles sont en effet plus susceptibles de s'agréger. La densité maximale obtenue par cette technique pour les NP11 représente 59 % de la densité maximale théorique. En effet, les NPs étant liées de façon covalente à la SAM, elles ne peuvent se réarranger pour optimiser la densité. Si un espace libre sur la SAM entre les NPs est inférieur à la taille d'une NP, cet espace restera « perdu » pour l'assemblage. Cet effet est d'autant plus important que les NPs sont grandes. En outre, des nanostructures très intéressantes ont été obtenues : des structures en collier ainsi que des chaînes de NPs orientées à très longue échelle (plusieurs dizaines de microns) et parallèle entre elles.

Des NPs cubiques NC16 et des tétrapodes NT24 ont été assemblés sur des substrats par chimie click. Dans le cas des NC16, des films de faible densité ont été obtenus (≤ 14 % de la densité maximale théorique). L'assemblage de NPs cubiques est difficile et nécessite de trouver un compromis entre temps nécessaire à l'assemblage, prévention de l'agrégation des NPs et accessibilité des fonctions de surface. Des NPs de morphologie en tétrapodes NT24 ont été assemblées par chimie click et des films homogènes et de densité bien supérieure (58 % de la densité maximale théorique) à celle des films de NC16 ont été assemblés après 24h de réaction ce qui semblerait indiquer que la morphologie des NPs a un rôle crucial dans l'accessibilité des fonctions de surface et donc de la densité finale des assemblages. La densité finale obtenue est similaire entre les films de NP20 et de NT24.

Les propriétés magnétiques de films de NPs sphériques NP11 et NP20 ont été étudiées et comparées aux propriétés de la poudre de NPs correspondante. **L'assemblage de NPs par réaction de chimie click permet d'obtenir des films denses présentant de fortes interactions dipolaires et une anisotropie supplémentaire due à la mise en forme.** Les interactions dipolaires sont d'autant plus fortes que la taille des NPs est grande. Dans le cas des NP11, des films non denses où les NPs ne présentent quasiment pas d'interaction dipolaire ont été obtenus, tandis que, dans le film non dense de NP20, les NPs présentent des interactions dipolaires mais l'effet d'une anisotropie de mise en forme n'est pas observé.

Nous observons que, quelle que soit la taille des NPs, M_R/M_S augmente avec la force des interactions dipolaires et que M_R/M_S est supérieur lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon. Concernant le champ coercitif H_C , nous observons sa diminution lorsque le champ est appliqué dans la direction perpendiculaire au plan du substrat en comparaison à la direction parallèle : $(H_C)_{\text{film PERP}} < (H_C)_{\text{film PARA}}$. De plus, le champ coercitif du film dense est supérieur à celui de la poudre quelle que soit la taille des NPs. Ces résultats sont corrélés à une **augmentation de l'anisotropie due à la mise en forme 2D**. En comparant avec des films obtenus par la technique de Langmuir Blodgett (LB), il apparaît que dans le cas des films obtenus par LB cet effet de l'anisotropie de mise en forme est beaucoup moins marqué. De plus, la différence de température de blocage $\Delta T_B = T_{B \text{ film dense}} - T_{B \text{ poudre}}$ est plus élevée dans les films obtenus par chimie click que dans le cas des films obtenus par la technique LB, et ce quelle que soit la taille des NPs.

Ces résultats suggèrent fortement que les interactions dipolaires sont importantes dans les films obtenus par chimie click et qu'elles sont caractérisées par une anisotropie plus forte que pour les films obtenus par LB, mais un effet de la présence de l'aimant dans le bain d'huile lors de l'assemblage par click n'est pas à exclure.

Des films constitués de chaînes unidimensionnelles de NP20 alignées à très longue distance, donc présentant une forte anisotropie spatiale obtenus en appliquant un champ magnétique pendant l'assemblage ont été étudiés. Ces films présentent des propriétés magnétiques anisotropes. En effet,

la température de blocage n'est pas la même selon la direction du champ magnétique appliqué (le long des chaînes ou perpendiculaire aux chaînes). Un couplage intra chaîne confère aux NPs un comportement collectif dans les chaînes et génère des zones de corrélations (pseudo domaines) qui apparaissent dans les chaînes de NPs. Lorsque le champ magnétique est appliqué le long des chaînes, le champ coercitif et l'aimantation rémanente des chaînes de NPs sont supérieurs à ceux observés pour le film dense de NP20 car une anisotropie supplémentaire est induite en diminuant la dimensionnalité de l'assemblage. De plus, un couplage inter-chaîne décale la température de blocage vers les hautes valeurs lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire aux chaînes. Les NPs sont donc corrélées au sein d'une chaîne et entre les chaînes. Cependant, la complexité du système ne permet pas de conclure sur les intensités relatives de ces couplages.

Ainsi, contrôler l'arrangement spatial des NPs dans les films permet de moduler les interactions dipolaires et donc les propriétés magnétiques collectives des assemblages.

Des NPs ont été assemblées sur des surfaces fonctionnalisées par réaction de chimie click activée par microondes. Les microondes augmentent considérablement la cinétique de la réaction de click, rendant possible l'assemblage de NPs à l'échelle d'une heure (au lieu de 48h). Cette méthode d'assemblage a été appliquée à des NPs sphériques de différentes tailles (9 et 20 nm de diamètre) et à des NPs de morphologie tétrapodes de 24 nm d'arrête (NT24). Le caractère rapide de la réaction limite le risque d'agrégation des NPs pendant l'assemblage et permet d'assembler des NPs qui ne peuvent pas être assemblées par click usuelle à cause de problème de stabilité.

Les propriétés structurales et magnétiques des assemblages ont été étudiées. Les films de NPs assemblées par click assistée par microondes présentent une nanostructure composée de domaines de taille variable. Les mesures d'aimantation en fonction du champ ne sont que peu modifiées par le mode d'assemblage. Cependant, une distribution de température de blocage plus large a été observée pour les échantillons assemblés par click MW que pour ceux assemblés par click usuelle.

L'activation par microondes de la réaction de chimie click permet donc d'améliorer à la fois la cinétique et la versatilité de notre méthode d'assemblage de NPs. La nanostructure des assemblages obtenus diffère de celle observée en click usuelle ce qui modifie les propriétés magnétiques des assemblages.

Cette méthode d'assemblage permet d'envisager d'assembler des NPs en multicouches, en alternant des couches de NPs fonctionnalisées par des groupements alcyne et des groupements azoture, ce qui n'était pas applicable par réaction de chimie click sans activation par énergie microonde.

Une autre stratégie d'assemblage peut être utilisée pour l'assemblage de NPs en multicouche et fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

L'approche d'auto-assemblage contrôlée par électrochimie permet de construire un film 3D de NPs en une seule étape par réaction de chimie click. Des NPs portant des groupements alcynes ou azotures notés respectivement NP-CC et NP-N₃ ont été assemblés en films 3D en contrôlant par électrochimie la génération du catalyseur Cu(I) de la réaction de click.

Des NPs de 9 nm de diamètre ont été assemblées par auto-assemblage en appliquant la voltammétrie cyclique pendant différents temps. Des films fins de 12 nm d'épaisseur (monocouche) et des films épais de 88 nm d'épaisseur (9-10 NP9 d'épaisseur) ont été obtenus grâce à la réaction de

chimie click contrôlée par électrochimie. L'épaisseur des films peut être contrôlée par modulation du temps d'application de la VC.

La méthode d'auto-assemblage a été adaptée au dépôt de NPs sur différents substrats (fil d'or ou plaque d'or). Des films de NP9 et de NP20 ont été obtenus sur les différents substrats ce qui prouve la grande versatilité de la méthode d'assemblage. **L'auto-assemblage par réaction de click électrocontrôlée est un bon candidat comme méthode d'intégration de NPs dans des dispositifs.**

Perspectives

Un des principaux avantages de la technique d'assemblage développée lors de cette thèse est sa versatilité.

La méthode d'assemblage permet d'envisager l'élaboration de films multifonctionnels à partir de plusieurs types de NPs, soit en monocouche en fonctionnalisant les différentes NPs avec le même groupement fonctionnel (CC ou N_3) et en les assemblant sur une SAM fonctionnalisée par le groupement complémentaire (respectivement N_3 ou CC), soit en multicouche en fonctionnalisant les NPs avec des groupements fonctionnels complémentaires (NP1-CC et NP2- N_3). En alternant les assemblages des différentes NPs des architectures multiples pourront être obtenues. La méthode d'assemblage apporte un bon contrôle de la répartition spatiale des NPs dans le film ce qui permet de contrôler les propriétés collectives (magnétiques ou d'autres natures) des NPs dans les films.

La post fonctionnalisation des films est possible car, une fois assemblées sur le substrat, les NPs présentent toujours des groupements réactifs pouvant réagir avec d'autres groupements portés par des NPs pour former des multicouches ou par des molécules pour apporter une fonctionnalité supplémentaire au film de NPs (Figure 158).

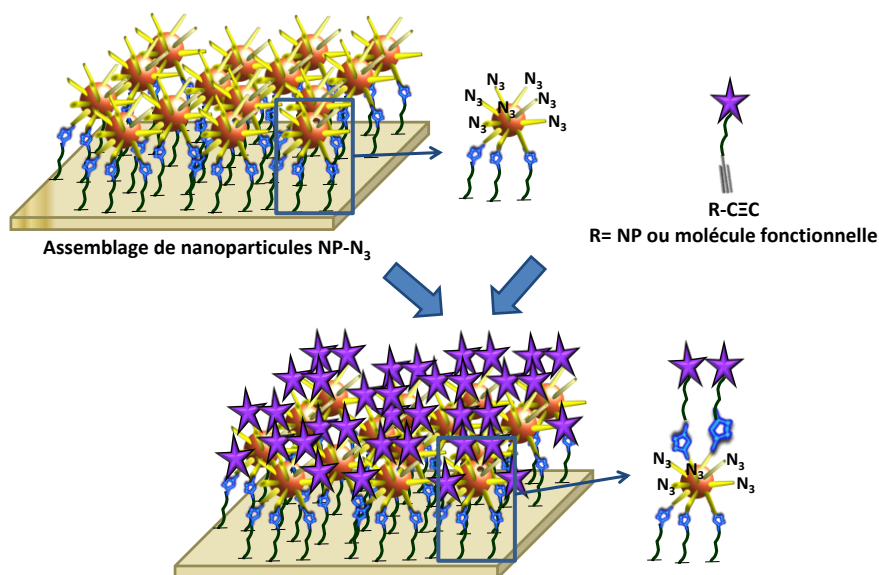


Figure 158 : représentation schématique de la post fonctionnalisation d'un film de NPs assemblées par réaction de chimie click par des molécules fonctionnelles ou des NPs.

Cette post fonctionnalisation peut être effectuée par réaction de chimie click avec ou sans activation microondes. L'avantage de l'assemblage activé par microondes est la cinétique considérablement réduite (de 48 heures à 1 heure), ce qui permet d'effectuer plusieurs étapes de fonctionnalisation ou d'assemblage de NPs successives.

Un exemple de fonctionnalisation post assemblage est présenté sur la Figure 159 où un film de NP20-N₃ a été post-fonctionnalisé par réaction de chimie click activée par microondes par des molécules modifiant l'hydrophilie du film.

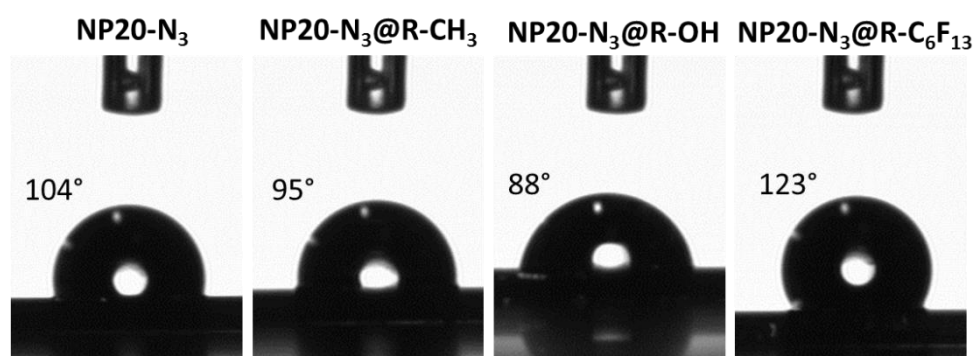


Figure 159 : Caractérisation par angle de contact par post fonctionnalisation d'un film de NPs assemblées par réaction de chimie click par des molécules de type HC≡C-CH₂-X (X = CH₃, OH et C₆F₁₃).

La caractérisation par angle de contact du film indique que les molécules ont été greffées sur le film. En effet le film de NP-N₃ présente un angle de contact de 104° tandis qu'après greffage d'une molécule hydrophile (HC≡C-CH₂-OH) l'angle de contact vaut 88°. A l'inverse le greffage par réaction de click par une molécule hydrophobe (HC≡C-CH₂- C₆F₁₃) augmente l'angle de contact (123°) par rapport au film de NP-N₃ (104°). Cet exemple prouve la faisabilité de la post fonctionnalisation des films et apporte de nombreuses perspectives. Des films mixtes de NPs magnétiques et non magnétiques (NP d'or par exemple) pourront être déposées en multicouche en déposant alternativement chaque type de NPs. Dans ce cas des films stratifiés composés de différents types de NPs pourront être obtenus. En effectuant, ce dépôt par click assistée par électrochimie les deux types de NPs seront, au contraire, greffées en 3D sans organisation sous forme de couche (pas de stratification). La comparaison de ces deux types d'assemblages permettra de comprendre l'effet de l'organisation en couches stratifiées sur les interactions entre NPs.

Concernant le magnétisme, les propriétés des films obtenus par chimie click ont été comparées à des films obtenus par la technique de Langmuir Blodgett. Des interactions dipolaires ont été observées dans les deux types de films et un phénomène de superferromagnétisme semble être observé. Il serait très intéressant de caractériser au niveau local par MFM les propriétés magnétiques des films denses de NP20 afin de confirmer ou non cette hypothèse et de voir si la méthode d'assemblage et la répartition spatiale des NPs dans le film a une influence sur la taille des domaines éventuellement présents sur les films.

Un autre avantage de la méthode d'assemblage réside dans le fait que cette méthode est adaptable à des substrats de différentes morphologies (fils, substrats plans ou morphologie plus complexes). En particulier, les NPs ont été déposées dans un nanogap situé entre des électrodes pour effectuer

des mesures de transport. Les premières caractérisations prouvent que les électrodes ont été connectées par un dépôt de NPs présentant une résistivité suffisamment faible pour pouvoir effectuer les mesures de transport. La comparaison des résultats obtenus sur nos dépôts de NP20 composées de magnétite sera faite avec les mesures de transport effectuées sur des NPs de plus petite taille effectuées par Mathias Pauly au cours de sa thèse.

1. Mornet, S. Synthèse et modification chimique de surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales. Université de Bordeaux I, Bordeaux, 2002.
2. Baaziz, W. Synthèse et caractérisation des nanoparticules spinelles et coeur-coquille à base d'oxyde de fer et de cobalt. l'Université de Strasbourg, 2011.
3. Daou, T. J.; Pourroy, G.; Begin-Colin, S.; Greneche, J. M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legare, P.; Bernhardt, P.; Leuvrey, C.; Rogez, G., Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (18), 4399.
4. Park, J.; Lee, E.; Hwang, N.-M.; Kang, M.; Kim, S. C.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hyeon, T., One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (19), 2872.
5. Daou, T. J.; Grenèche, J. M.; Pourroy, G.; Buathong, S.; Derory, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S., Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (18), 5869.
6. Santoyo Salazar, J.; Perez, L.; de Abril, O.; Truong Phuoc, L.; Ihiwakrim, D.; Vazquez, M.; Greneche, J.-M.; Begin-Colin, S.; Pourroy, G., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in 10¹-40 nm Range: Composition in Terms of Magnetite/Maghemite Ratio and Effect on the Magnetic Properties. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (6), 1379.
7. Demortiere, A.; Panissod, P.; Pichon, B. P.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Begin-Colin, S., Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale* **2011**, 3, (1), 225.
8. Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials* **2004**, 3, (12), 891.
9. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds*. 4th ed.; Wiley: New York, 1986.
10. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
11. Liese, H. C., An infrared absorption analysis of magnetite. *American Mineralogist* **1967**, 52, 1198.
12. Tartaj, P.; Morales, M. D.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C. J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal Of Physics D-Applied Physics* **2003**, 36, (13), R182.
13. Daou, T. J. Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2007.
14. Novák, P.; Stepankova, H.; English, J.; Kohout, J.; Brabers, V. A. M., NMR in magnetite below and around the Verwey transition. *Physical Review B* **2000**, 61, (2), 1256.
15. Antonov, V. N.; Harmon, B. N.; Antropov, V. P.; Perlov, A. Y.; Yaresko, A. N., Electronic structure and magneto-optical Kerr effect of Fe₃O₄ and Mg²⁺- or Al³⁺- substituted Fe₃O₄. *Physical Review B* **2001**, 64, (13), 134410.

16. Cabot, A.; Puentes, V. F.; Shevchenko, E.; Yin, Y.; Balcells, L. s.; Marcus, M. A.; Hughes, S. M.; Alivisatos, A. P., Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (34), 10358.
17. Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, (8), 1222.
18. Basly, B.; Popa, G.; Fleutot, S.; Pichon, B. P.; Garofalo, A.; Ghobril, C.; Billotey, C.; Berniard, A.; Bonazza, P.; Martinez, H.; Felder-Flesch, D.; Begin-Colin, S., Effect of the nanoparticle synthesis method on dendronized iron oxides as MRI contrast agents. *Dalton Transactions* **2013**, 42, (6), 2146.
19. Daou, T. J.; Begin-Colin, S.; Greneche, J. M.; Thomas, F.; Derory, A.; Bernhardt, P.; Legare, P.; Pourroy, G., Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2007**, 19, (18), 4494.
20. Majetich, S. A.; Sachan, M., Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, (21), R407.
21. Bedanta, S.; Kleemann, W., Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, 42, (1), 013001.
22. Ammar, S.; Helfen, A.; Jouini, N.; Fievet, F.; Rosenman, I.; Villain, F.; Molinie, P.; Danot, M., Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, (1), 186.
23. Mørup, S.; Bo Madsen, M.; Franck, J.; Villadsen, J.; Koch, C. J. W., A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: "Super-ferromagnetism" or "super-spin-glass" behaviour? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1983**, 40, (1-2), 163.
24. MICHA, J.-S. ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE MULTICOUCHES DISCONTINUES MÉTAL-OXYDE. UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER GRENOBLE I, 2002.
25. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, (19), 8706.
26. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P., Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (21), 5343.
27. Sun, S.; Zeng, H., Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (28), 8204.
28. Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G., Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (1), 273.
29. Redl, F. X.; Black, C. T.; Papaefthymiou, G. C.; Sandstrom, R. L.; Yin, M.; Zeng, H.; Murray, C. B.; O'Brien, S. P., Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (44), 14583.
30. Pichon, B. P.; Gerber, O.; Lefevre, C.; Florea, I.; Fleutot, S.; Baaziz, W.; Pauly, M.; Ohlmann, M.; Ulhaq, C.; Ersen, O.; Pierron-Bohnes, V. r.; Panissod, P.; Drillon, M.; Begin-Colin, S.,

Microstructural and Magnetic Investigations of Wustite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (11), 2886.

31. Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I., Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *ChemPhysChem* **2000**, 1, (1), 18.
32. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, (11), 4847.
33. Demortiere, A.; Panissod, P.; Pichon, B. P.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Begin-Colin, S., Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale* **2011**, 3, (1), 225.
34. Bronstein, L. M.; Atkinson, J. E.; Malyutin, A. G.; Kidwai, F.; Stein, B. D.; Morgan, D. G.; Perry, J. M.; Karty, J. A., Nanoparticles by Decomposition of Long Chain Iron Carboxylates: From Spheres to Stars and Cubes. *Langmuir* **2011**, 27, (6), 3044.
35. Yang, C.; Wu, J.; Hou, Y., Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chemical Communications* **2011**, 47, (18), 5130.
36. Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W., Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (20), 6352.
37. Xu, Z.; Shen, C.; Tian, Y.; Shi, X.; Gao, H. J., Organic phase synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals using iron chloride as precursor. *Nanoscale* **2010**, 2, (6), 1027.
38. Hai, H. T.; Yang, H. T.; Kura, H.; Hasegawa, D.; Ogata, Y.; Takahashi, M.; Ogawa, T., Size control and characterization of wustite (core)/spinel (shell) nanocubes obtained by decomposition of iron oleate complex. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 346, (1), 37.
39. Bao, N.; Shen, L.; An, W.; Padhan, P.; Heath Turner, C.; Gupta, A., Formation Mechanism and Shape Control of Monodisperse Magnetic CoFe₂O₄ Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2009**, 21, (14), 3458.
40. Pauly, M. Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport. Université de Strasbourg, 2010.
41. Bronstein, L. M.; Huang, X.; Retrum, J.; Schmucker, A.; Pink, M.; Stein, B. D.; Dragnea, B., Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. *Chem. Mater.* **2007**, 19, (15), 3624.
42. Guardia, P.; Labarta, A.; Batlle, X., Tuning the Size, the Shape, and the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (2), 390.
43. Bellido, E.; Domingo, N.; Ojea-Jiménez, I.; Ruiz-Molina, D., Structuration and Integration of Magnetic Nanoparticles on Surfaces and Devices. *Small* **2012**, 8, (10), 1465.
44. Pichon, B. P.; Louet, P.; Felix, O.; Drillon, M.; Begin-Colin, S.; Decher, G., Magnetotunable Hybrid Films of Stratified Iron Oxide Nanoparticles Assembled by the Layer-by-Layer Technique. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (16), 3668.
45. Petit, C.; Russier, V.; Pileni, M. P., Effect of the Structure of Cobalt Nanocrystal Organization on the Collective Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (38), 10333.

46. Pileni, M. P., Self-Assembly of Inorganic Nanocrystals: Fabrication and Collective Intrinsic Properties. *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, (8), 685.
47. Pileni, M. P., Self-organization of inorganic nanocrystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, 18, (13), S67.
48. Pileni, M. P., Self-assembly of inorganic magnetic nanocrystals: a new physics emerges. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2008**, 41, (13), 134002.
49. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, 287, (5460), 1989.
50. Willner, I.; Shipway Andrew, N.; Willner, B., Layered Nanoparticle Architectures on Surfaces for Sensing and Electronic Functions. In *Molecules as Components of Electronic Devices*, American Chemical Society: 2003; Vol. 844, pp 88.
51. Meldrum, F. C.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H., Preparation of Particulate Mono- and Multilayers from Surfactant-Stabilized, Nanosized Magnetite Crystallites. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (17), 4506.
52. Mammeri, F.; Le Bras, Y.; Daou, T. J.; Gallani, J. L.; Colis, S.; Pourroy, G.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S., Formation of Ferrimagnetic Films with Functionalized Magnetite Nanoparticles Using the Langmuir-Blodgett Technique. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, (3), 734.
53. Guo, Q.; Teng, X.; Rahman, S.; Yang, H., Patterned Langmuir-Blodgett Films of Monodisperse Nanoparticles of Iron Oxide Using Soft Lithography. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (3), 630.
54. Fried, T.; Shemer, G.; Markovich, G., Ordered two-dimensional arrays of ferrite nanoparticles. *Advanced Materials* **2001**, 13, (15), 1158.
55. Pauly, M.; Pichon, B. P.; Albouy, P.-A.; Fleutot, S.; Leuvrey, C.; Trassin, M.; Gallani, J.-L.; Begin-Colin, S., Monolayer and multilayer assemblies of spherically and cubic-shaped iron oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (40), 16018.
56. Pauly, M.; Pichon, B. P.; Demortiere, A.; Delahaye, J.; Leuvrey, C.; Pourroy, G.; Begin-Colin, S., Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir-Blodgett technique. *Superlattices and Microstructures* **2009**, 46, (1-2), 195.
57. Pauly, M.; Pichon, B. P.; Panissod, P.; Fleutot, S.; Rodriguez, P.; Drillon, M.; Begin-Colin, S., Size dependent dipolar interactions in iron oxide nanoparticle monolayer and multilayer Langmuir-Blodgett films. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, (13), 6343.
58. Frankamp, B. L.; Boal, A. K.; Tuominen, M. T.; Rotello, V. M., Direct Control of the Magnetic Interaction between Iron Oxide Nanoparticles through Dendrimer-Mediated Self-Assembly. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (27), 9731.
59. Fleutot, S.; Nealon, G. L.; Pauly, M.; Pichon, B. P.; Leuvrey, C.; Drillon, M.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Donnio, B.; Begin-Colin, S., Spacing-dependent dipolar interactions in dendronized magnetic iron oxide nanoparticle 2D arrays and powders. *Nanoscale* **5**, (4), 1507.
60. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, 105, (4), 1103.

61. Morel, A.-L.; Volmant, R.-M.; MÃ©thivier, C.; Krafft, J.-M.; Boujday, S.; Pradier, C.-M., Optimized immobilization of gold nanoparticles on planar surfaces through alkyldithiols and their use to build 3D biosensors. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2010**, 81, (1), 304.
62. Bedford, E. E.; Spadavecchia, J.; Pradier, C.-M.; Gu, F. X., Surface Plasmon Resonance Biosensors Incorporating Gold Nanoparticles. *Macromolecular Bioscience* **2012**, 12, (6), 724.
63. Briand, E.; Humblot, V.; Landoulsi, J.; Petronis, S.; Pradier, C.-M.; Kasemo, B.; Svedhem, S., Chemical Modifications of Au/SiO₂ Template Substrates for Patterned Biofunctional Surfaces. *Langmuir* **2011**, 27, (2), 678.
64. Yam, C.-M.; Pradier, C.-M.; Salmain, M. I.; Marcus, P.; Jaouen, G. r., Binding of Biotin to Gold Surfaces Functionalized by Self-Assembled Monolayers of Cystamine and Cysteamine: Combined FT-IRRAS and XPS Characterization. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 235, (1), 183.
65. Tielens, F.; Costa, D.; Humblot, V.; Pradier, C.-M., Characterization of w-Functionalized Undecanethiol Mixed Self-Assembled Monolayers on Au(111): A Combined Polarization Modulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy/X-ray Photoelectron Spectroscopy/Periodic Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 112, (1), 182.
66. Tielens, F.; Humblot, V.; Pradier, C.-M.; Calatayud, M.; Illas, F., Stability of Binary SAMs Formed by w-Acid and Alcohol Functionalized Thiol Mixtures. *Langmuir* **2009**, 25, (17), 9980.
67. Mercier, D.; Boujday, S.; Annabi, C.; Villanneau, R.; Pradier, C.-M.; Proust, A., Bifunctional Polyoxometalates for Planar Gold Surface Nanostructuring and Protein Immobilization. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, (24), 13217.
68. Poirier, G. E.; Pylant, E. D., The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111). *Science* **1996**, 272, (5265), 1145.
69. Pichon, B. P.; Demortière, A.; Pauly, M.; Mougín, K.; Derory, A.; Bégin-Colin, S., 2D Assembling of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Promoted by SAMs Used as Well-Addressed Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (19), 9041.
70. Pichon, B. P.; Pauly, M.; Marie, P.; Leuvre, C.; Bégin-Colin, S., Tunable Magnetic Properties of Nanoparticle Two-Dimensional Assemblies Addressed by Mixed Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2011**, 27, (10), 6235.
71. Gehan, H. I. n.; Fillaud, L.; Felidj, N.; Aubard, J.; Lang, P.; Chehimi, M. M.; Mangeney, C., A General Approach Combining Diazonium Salts and Click Chemistries for Gold Surface Functionalization by Nanoparticle Assemblies. *Langmuir* **26**, (6), 3975.
72. Lee, S.; Yoon, J. H.; Yoon, S., Adsorption Patterns of Gold Nanoparticles on Methyl-Terminated Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (25), 12501.
73. He, H. X.; Zhang, H.; Li, Q. G.; Zhu, T.; Li, S. F. Y.; Liu, Z. F., Fabrication of Designed Architectures of Au Nanoparticles on Solid Substrate with Printed Self-Assembled Monolayers as Templates. *Langmuir* **2000**, 16, (8), 3846.
74. Ktari, N.; Quinson, J.; Teste, B.; Siaugue, J.-M.; Kanoufi, F. d. r.; Combellas, C., Immobilization of Magnetic Nanoparticles onto Conductive Surfaces Modified by Diazonium Chemistry. *Langmuir* **2012**.

75. Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E., Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, (21), 9389.
76. Wang, R. L. C.; Kreuzer, H. J.; Grunze, M., Molecular Conformation and Solvation of Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers and Their Resistance to Protein Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, (47), 9767.
77. Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabinyc, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (9), 2597.
78. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (23), 9022.
79. Ng, A.; Ciampi, S.; James, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J., Comparing the Reactivity of Alkynes and Alkenes on Silicon (100) Surfaces. *Langmuir* **2009**, 25, (24), 13934.
80. Yildirim, O.; Gang, T.; Kinge, S.; Reinhoudt, D.; Blank, D.; van der Wiel, W.; Rijnders, G.; Huskens, J., Monolayer-directed Assembly and Magnetic Properties of FePt Nanoparticles on Patterned Aluminum Oxide. *International Journal of Molecular Sciences* **2010**, 11, (3), 1162.
81. Gang, T.; Yildirim, O.; Kinge, S.; Duan, X.; Reinhoudt, D. N.; Blank, D. H. A.; Rijnders, G.; van der Wiel, W. G.; Huskens, J., Nano-patterned monolayer and multilayer structures of FePtAu nanoparticles on aluminum oxide prepared by nanoimprint lithography and nanomolding in capillaries. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (38), 14800.
82. Ramin, M. I. A.; Le Bourdon, G. n. I.; Daugey, N.; Bennetau, B.; Vellutini, L.; Buffeteau, T., PM-IRRAS Investigation of Self-Assembled Monolayers Grafted onto SiO₂/Au Substrates. *Langmuir* **2011**, 27, (10), 6076.
83. Schilardi, P. L.; Dip, P.; dos Santos Claro, P. C.; Benítez, G. A.; Fonticelli, M. H.; Azzaroni, O.; Salvarezza, R. C., Electrochemical Deposition onto Self-Assembled Monolayers: New Insights into Micro- and Nanofabrication. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, (1), 38.
84. Lummerstorfer, T.; Hoffmann, H., Click Chemistry on Surfaces:1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azide-Terminated Monolayers on Silica. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (13), 3963.
85. Kinge, S.; Gang, T.; Naber, W. J. M.; van der Wiel, W. G.; Reinhoudt, D. N., Magnetic Nanoparticle Assembly on Surfaces Using Click Chemistry. *Langmuir* **2011**, 27, (2), 570.
86. Béthencourt, M. I.; Srisombat, L.-o.; Chinwangso, P.; Lee, T. R., SAMs on Gold Derived from the Direct Adsorption of Alkanethioacetates Are Inferior to Those Derived from the Direct Adsorption of Alkanethiols. *Langmuir* **2009**, 25, (3), 1265.
87. Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N., Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (39), 6282.
88. Zhong, Z.; Gates, B.; Xia, Y.; Qin, D., Soft Lithographic Approach to the Fabrication of Highly Ordered 2D Arrays of Magnetic Nanoparticles on the Surfaces of Silicon Substrates. *Langmuir* **2000**, 16, (26), 10369.

89. Guerrero, G.; Alauzun, J. G.; Granier, M.; Laurencin, D.; Mutin, P. H., Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials. *Dalton Transactions* **2013**, 42, (35), 12569.
90. Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Eberspacher, T. P. A.; Chidsey, C. E. D., Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces. *Langmuir* **2006**, 22, (6), 2457.
91. Tielens, F.; Santos, E., AuS and SH Bond Formation/Breaking during the Formation of Alkanethiol SAMs on Au(111): A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (20), 9444.
92. Lee, S.-H.; Lin, W.-C.; Kuo, C.-H.; Karakachian, M.; Lin, Y.-C.; Yu, B.-Y.; Shyue, J.-J., Photooxidation of Amine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 114, (23), 10512.
93. Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O.; Ulman, A., Characterization of X-ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, 17, (1), 8.
94. Mahouche, S.; Mekni, N.; Abbassi, L.; Lang, P.; Perruchot, C.; Jouini, M.; Mammeri, F.; Turmine, M.; Romdhane, H. B.; Chehimi, M. M., Tandem diazonium salt electroreduction and click chemistry as a novel, efficient route for grafting macromolecules to gold surface. *Surface Science* **2009**, 603, (21), 3205.
95. Techane, S. D.; Gamble, L. J.; Castner, D. G., Multitechnique Characterization of Self-Assembled Carboxylic Acid-Terminated Alkanethiol Monolayers on Nanoparticle and Flat Gold Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, (19), 9432.
96. Pensa, E.; Corti, E.; Cortey, G. n.; Carro, P.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A. A.; Salvarezza, R. C., The Chemistry of the Sulfur-Gold Interface: In Search of a Unified Model. *Acc. Chem. Res.* **2012**.
97. Zhao, J.; Spasova, M.; Li, Z.-A.; Zharnikov, M., Ferromagnetic Cobalt Nanoparticles and Their Immobilization on Monomolecular Films and Chemical Templates. *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, (24), 4724.
98. Smith, R. K.; Reed, S. M.; Lewis, P. A.; Monnell, J. D.; Clegg, R. S.; Kelly, K. F.; Bumm, L. A.; Hutchison, J. E.; Weiss, P. S., Phase Separation within a Binary Self-Assembled Monolayer on Au{111} Driven by an Amide-Containing Alkanethiol. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, (6), 1119.
99. Folkers, J. P.; Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of alkanethiols on gold: comparisons of monolayers containing mixtures of short- and long-chain constituents with methyl and hydroxymethyl terminal groups. *Langmuir* **1992**, 8, (5), 1330.
100. Hamoudi, H.; Chesneau, F.; Patze, C.; Zharnikov, M., Chain-Length-Dependent Branching of Irradiation-Induced Processes in Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (2), 534.
101. Chaikin, Y.; Leader, H.; Popovitz-Biro, R.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I., Versatile Scheme for the Step-by-Step Assembly of Nanoparticle Multilayers. *Langmuir* **2011**, 27, (4), 1298.
102. Jie, Y.; Niskala, J. R.; Johnston-Peck, A. C.; Krommenhoek, P. J.; Tracy, J. B.; Fan, H.; You, W., Laterally patterned magnetic nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, (5), 1962.

103. Yan, L.; Marzolin, C.; Terfort, A.; Whitesides, G. M., Formation and Reaction of Interchain Carboxylic Anhydride Groups on Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **1997**, *13*, (25), 6704.
104. Noh; Jaegeun, *Nano-identification for the cleavage of disulfide bond during the self-assembly processes of unsymmetric dialkyl disulfides on Au(111)*. Korean Chemical Society: Seoul, COREE, REPUBLIQUE DE, 2005; Vol. 26, p 5.
105. Stranick, S. J.; Parikh, A. N.; Tao, Y. T.; Allara, D. L.; Weiss, P. S., Phase Separation of Mixed-Composition Self-Assembled Monolayers into Nanometer Scale Molecular Domains. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, (31), 7636.
106. de Jong, M. R.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N., Influencing the Binding Selectivity of Self-Assembled Cyclodextrin Monolayers on Gold through Their Architecture. *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, (19), 4164.
107. Bayat, H.; Tranchida, D.; Song, B.; Walczyk, W.; Sperotto, E.; Schönherr, H., Binary Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold: Deposition from Solution versus Microcontact Printing and the Study of Surface Nanobubbles. *Langmuir* **2011**, *27*, (4), 1353.
108. Lewis, P. A.; Smith, R. K.; Kelly, K. F.; Bumm, L. A.; Reed, S. M.; Clegg, R. S.; Gunderson, J. D.; Hutchison, J. E.; Weiss, P. S., The Role of Buried Hydrogen Bonds in Self-Assembled Mixed Composition Thiols on Au{111}. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, (43), 10630.
109. Hobara, D.; Sasaki, T.; Imabayashi, S.-i.; Kakiuchi, T., Surface Structure of Binary Self-Assembled Monolayers Formed by Electrochemical Selective Replacement of Adsorbed Thiols. *Langmuir* **1999**, *15*, (15), 5073.
110. Tielens, F.; Humblot, V.; Pradier, C.-M., Exploring the reactivity of mixed w-functionalized undecanethiol self-assembled monolayers DFT study. *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, *108*, (10), 1792.
111. Chan, E. W. L.; Yu, L., Chemoselective Immobilization of Gold Nanoparticles onto Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2001**, *18*, (2), 311.
112. Zirbs, R.; Kienberger, F.; Hinterdorfer, P.; Binder, W. H., Directed Assembly of Au Nanoparticles onto Planar Surfaces via Multiple Hydrogen Bonds. *Langmuir* **2005**, *21*, (18), 8414.
113. Nijhuis, C. A.; Yu, F.; Knoll, W.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N., Multivalent Dendrimers at Molecular Printboards: Influence of Dendrimer Structure on Binding Strength and Stoichiometry and Their Electrochemically Induced Desorption. *Langmuir* **2005**, *21*, (17), 7866.
114. Crespo-Biel, O.; Dordi, B.; Maury, P.; Pöster, M. r.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J., Patterned, Hybrid, Multilayer Nanostructures Based on Multivalent Supramolecular Interactions. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, (10), 2545.
115. Ling, X. Y.; Malaquin, L.; Reinhoudt, D. N.; Wolf, H.; Huskens, J., An in Situ Study of the Adsorption Behavior of Functionalized Particles on Self-Assembled Monolayers via Different Chemical Interactions. *Langmuir* **2007**, *23*, (20), 9990.
116. Bae, S.-S.; Lim, D. K.; Park, J.-I.; Lee, W.-R.; Cheon, J.; Kim, S., Selectively Assembled Co Nanoparticle Stripes Prepared by Covalent Linkage and Microcontact Printing. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, (8), 2575.

117. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, (11), 2004.
118. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, (14), 2596.
119. Chelmowski, R.; Kalfer, D.; Köster, S. D.; Klasen, T.; Winkler, T.; Terfort, A.; Metzler-Nolte, N.; Wolf, C., Postformation Modification of SAMs: Using Click Chemistry to Functionalize Organic Surfaces. *Langmuir* **2009**, 25, (19), 11480.
120. Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Chidsey, C. E. D., "Clicking" Functionality onto Electrode Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, (4), 1051.
121. Lee, J. K.; Chi, Y. S.; Choi, I. S., Reactivity of Acetylenyl-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold: Triazole Formation. *Langmuir* **2004**, 20, (10), 3844.
122. Dubacheva, G. V.; Van Der Heyden, A.; Dumy, P.; Kaftan, O.; Auzely-Velty, R.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P., Electrochemically Controlled Adsorption of Fc-Functionalized Polymers on beta-CD-Modified Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2010**, 26, (17), 13976.
123. Zhang, S.; Koberstein, J. T., Azide Functional Monolayers Grafted to a Germanium Surface: Model Substrates for ATR-IR Studies of Interfacial Click Reactions. *Langmuir* **2011**, 28, (1), 486.
124. Chouhan, G.; Wang, D.; Alper, H., Magnetic nanoparticle-supported proline as a recyclable and recoverable ligand for the CuI catalyzed arylation of nitrogen nucleophiles. *Chemical Communications* **2007**, (45), 4809.
125. Tully, S. E.; Cravatt, B. F., Activity-Based Probes That Target Functional Subclasses of Phospholipases in Proteomes. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, (10), 3264.
126. Li, Y.; Wang, J.; Cai, C., Rapid Grafting of Azido-Labeled Oligo(ethylene glycol)s onto an Alkynyl-Terminated Monolayer on Nonoxidized Silicon via Microwave-Assisted "Click" Reaction. *Langmuir* **2011**, 27, (6), 2437.
127. Rydzek, G. Assemblage de films polymères par réaction click électrocontrôlée. Université de Strasbourg, 2012.
128. Moitra, N.; Moreau, J. J. E.; Cattoen, X.; Wong Chi Man, M., Convenient route to water-sensitive sol-gel precursors using click chemistry. *Chemical Communications* **2011**, 46, (44), 8416.
129. Binder, W. H.; Sachsenhofer, R., 'Click' Chemistry in Polymer and Material Science: An Update. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, 29, (12-13), 952.
130. Binder, W. H.; Sachsenhofer, R., "Click" Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, (1), 15.
131. Fleming, D. A.; Thode, C. J.; Williams, M. E., Triazole Cycloaddition as a General Route for Functionalization of Au Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (9), 2327.
132. Brennan, J. L.; Hatzakis, N. S.; Tshikhudo, T. R.; Razumas, V.; Patkar, S.; Vind, J.; Svendsen, A.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E.; Brust, M., Bionanoconjugation via Click Chemistry: The Creation of Functional Hybrids of Lipases and Gold Nanoparticles. *Bioconjugate Chemistry* **2006**, 17, (6), 1373.

133. Jeong, U.; Teng, X.; Wang, Y.; Yang, H.; Xia, Y., Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Advanced Materials* **2007**, 19, (1), 33.
134. Special Issue on magnetic recording materials. *MRS bulletin* **1990**, 15, 12–72.
135. Roca, A. G.; Niznansky, D.; Poltierova-Vejpravova, J.; Bittova, B.; Gonzalez-Fernandez, M. A.; Serna, C. J.; Morales, M. P., Magnetite nanoparticles with no surface spin canting. *Journal of Applied Physics* **2009**, 105, (11), 114309.
136. Morales, M. P.; Serna, C. J.; Bodker, F.; Morup, S., Spin canting due to structural disorder in maghemite. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, 9, (25), 5461.
137. Tronc, E.; Prené, P.; Jolivet, J. P.; Dormann, J. L.; Grenèche, J. M., Spin Canting in gamma-Fe₂O₃ Nanoparticles. *Hyperfine Interactions* **1998**, 112, (1-4), 97.
138. Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E., Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. In *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc.: 2007; p 283.
139. Tronc, E.; Ezzir, A.; Cherkaoui, R.; Chanéac, C.; Noguès, M.; Kachkachi, H.; Fiorani, D.; Testa, A. M.; Grenèche, J. M.; Jolivet, J. P., Surface-related properties of gamma-Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, 221, (1–2), 63.
140. Cornell, R. M.; Schwertmann, U., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley VCH: 1996.
141. Dunlop, D. J.; Özdemir, Ö., *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press: Cambridge, 1997; Vol. 3.
142. Zotero Forums - Making Zotero and Endnote live together nicely.
<https://forums.zotero.org/discussion/67>
<https://forums.zotero.org/discussion/67> (2013/04/18/13:37:30),
143. Dormann, J. L.; Bessais, L.; Fiorani, D., A Dynamic Study Of Small Interacting Particles - Superparamagnetic Model And Spin-Glass Laws. *Journal Of Physics C-Solid State Physics* **1988**, 21, (10), 2015.
144. Vestal, C. R.; Song, Q.; Zhang, Z. J., Effects of Interparticle Interactions upon the Magnetic Properties of CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (47), 18222.
145. Poddar, P.; Telem-Shafir, T.; Fried, T.; Markovich, G., Dipolar interactions in two- and three-dimensional magnetic nanoparticle arrays. *Physical Review B* **2002**, 66, (6), 060403.
146. Wiekhorst, F.; Shevchenko, E.; Weller, H.; Kötzler, J., Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals. *Physical Review B* **2003**, 67, (22), 224416.
147. Kechrakos, D.; Trohidou, K. N., Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles. *Physical Review B* **1998**, 58, (18), 12169.
148. Mørup, S.; Tronc, E., Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Physical Review Letters* **1994**, 72, (20), 3278.

149. Farrell, D.; Cheng, Y.; McCallum, R. W.; Sachan, M.; Majetich, S. A., Magnetic Interactions of Iron Nanoparticles in Arrays and Dilute Dispersions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (28), 13409.
150. Kechrakos, D.; Trohidou, K. N., Dipolar Interaction Effects in the Magnetic and Magnetotransport Properties of Ordered Nanoparticle Arrays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, 8, 2929.
151. 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. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (32), 15309.
152. Puentes, V. F.; Gorostiza, P.; Aruguete, D. M.; Bastus, N. G.; Alivisatos, A. P., Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy. *Nat Mater* **2004**, 3, (4), 263.
153. Li, D.; Wu, D.; Zhu, J.; Wang, X.; Lu, L.; Yang, X., Synthesis of ultrafine Fe₂O₃ powders by decomposition of organic precursors and structural control by doping. *Journal of Materials Science Letters* **2003**, 22, (13), 931.
154. Osawa, Z.; Kurisu, N.; Nagashima, K.; Nakano, K., The effect of transition metal stearates on the photodegradation of polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 23, (12), 3583.
155. Ho, D.; Peerzade, S.; Becker, T.; Hodgetts, S. I.; Harvey, A. R.; Plant, G. W.; Woodward, R. C.; Luzinov, I.; Pierre, T. G. S.; Iyer, K. S., Magnetic field directed fabrication of conducting polymer nanowires. *Chemical Communications* **2013**, 49, (64), 7138.
156. Hyeon, T., Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications* **2003**, (8), 927.
157. Daou, T. J.; Buathong, S.; Ung, D.; Donnio, B.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Begin, S., Investigation of the grafting rate of organic molecules on the surface of magnetite nanoparticles as a function of the coupling agent. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, In Press, Corrected Proof.
158. Shavel, A.; Rodríguez-González, B.; Spasova, M.; Farle, M.; Liz-Marzán, L. M., Synthesis and Characterization of Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanocubes. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, (18), 3870.
159. Redl, F. X.; Black, C. T.; Papaefthymiou, G. C.; Sandstrom, R. L.; Yin, M.; Zeng, H.; Murray, C. B.; O'Brien, S. P., Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (44), 14583.
160. Hofmann, C.; Rusakova, I.; Ould-Ely, T.; Prieto-Centurión, D.; Hartman, K. B.; Kelly, A. T.; Lüttge, A.; Whitmire, K. H., Shape control of new Fe_xO–Fe₃O₄ and Fe_{1–y}MnyO–Fe_{3–z}MnzO₄ nanostructures. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, (11), 1661.
161. Noguès, J.; Schuller, I. K., Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, 192, (2), 203.
162. Basly, B. Conception et caractérisation de nano-objets magnétiques pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM). Université de Strasbourg, 2010.

163. Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S., Patterning self-assembled monolayers. *Progress in Surface Science* **2004**, 75, (12), 1.
164. Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N., Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chemical Society Reviews* **2013**, 39, (4), 1355.
165. Kleinert, M.; Röckendorf, N.; Lindhorst, T. K., Glyco-SAMs as Glycocalyx Mimetics: Synthesis of L-Fucose- and D-Mannose-Terminated Building Blocks. *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, 2004, (18), 3931.
166. Kleinert, M.; Winkler, T.; Terfort, A.; Lindhorst, T. K., A modular approach for the construction and modification of glyco-SAMs utilizing 1,3-dipolar cycloaddition. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, 6, (12), 2118.
167. Rutledge, R. D.; Warner, C. L.; Pittman, J. W.; Addleman, R. S.; Engelhard, M.; Chouyyok, W.; Warner, M. G., Thiol-Ene Induced Diphosphonic Acid Functionalization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, 26, (14), 12285.
168. Lowe, A. B.; Hoyle, C. E.; Bowman, C. N., Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **2013**, 20, (23), 4745.
169. Lee, S.; Shon, Y.-S.; Colorado, R.; Guenard, R. L.; Lee, T. R.; Perry, S. S., The Influence of Packing Densities and Surface Order on the Frictional Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold: A Comparison of SAMs Derived from Normal and Spiroalkanedithiols. *Langmuir* **2000**, 16, (5), 2220.
170. Dinh, D. H.; Vellutini, L.; Bennetau, B.; Dejous, C.; Rebière, D.; Pascal, E.; Moynet, D.; Belin, C.; Desbat, B.; Labrugère, C.; Pillot, J.-P., Route to Smooth Silica-Based Surfaces Decorated with Novel Self-Assembled Monolayers (SAMs) Containing Glycidyl-Terminated Very Long Hydrocarbon Chains. *Langmuir* **2009**, 25, (10), 5526.
171. Hamann, T.; Kankate, L.; Bohler, E.; Bredehoft, J. H.; Zhang, F. M.; Golzhauser, A.; Swiderek, P., Functionalization of a Self-Assembled Monolayer Driven by Low-Energy Electron Exposure. *Langmuir* **2011**, 28, (1), 367.
172. Joseph, Y.; Guse, B.; Nelles, G., Aging of 1,1'-Alkyldithiol Interlinked Au Nanoparticle Networks. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (8), 1670.
173. Lee, S.-H.; Lin, W.-C.; Kuo, C.-H.; Karakachian, M.; Lin, Y.-C.; Yu, B.-Y.; Shyue, J.-J., Photooxidation of Amine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (23), 10512.
174. Moitra, N.; Moreau, J. J. E.; Cattoen, X.; Man, M. W. C., Convenient route to water-sensitive sol-gel precursors using click chemistry. *Chemical Communications* **2006**, (44), 8416.
175. Garcia, J.; Subias, G., The Verwey transition: a new perspective. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, 16, (7), R145.
176. Toulemon, D.; Pichon, B. P.; Cattoen, X.; Man, M. W. C.; Begin-Colin, S., 2D assembly of non-interacting magnetic iron oxide nanoparticles via "click" chemistry. *Chemical Communications* **2010**, 47, (43).

177. Daugaard, A. E.; Hansen, T. S.; Larsen, N. B.; Hvilsted, S. r., Microwave assisted click chemistry on a conductive polymer film. *Synthetic Metals* **161**, (9â€“10), 812.
178. Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V., Polytriazoles as Copper(I)-Stabilizing Ligands in Catalysis. *Organic Letters* **2004**, 6, (17), 2853.
179. Sommer, W. J.; Weck, M., Facile Functionalization of Gold Nanoparticles via Microwave-Assisted 1,3 Dipolar Cycloaddition. *Langmuir* **2007**, 23, (24), 11991.
180. Verwey, E. J.; Haayman, P. W.; Romeijn, F. C., Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity. *The Journal of Chemical Physics* **1947**, 15, (4), 181.
181. Walz, F., The Verwey transition - a topical review. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14, (12), R285.
182. Leonov, I.; Yaresko, A. N., On the Verwey charge ordering in magnetite. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, (2), 021001.
183. Ramdani, A.; Steinmetz, J.; Gleitzer, C.; Coey, J. M. D.; Friedt, J. M., Perturbation de l'echange électronique rapide par les lacunes cationiques dans Fe_{3-x}O₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1987**, 48, (3), 217.
184. Dunin-Borkowski, R. E.; Kasama, T.; Wei, A.; Tripp, S. L.; Hÿtch, M. J.; Snoeck, E.; Harrison, R. J.; Putnis, A., Off-axis electron holography of magnetic nanowires and chains, rings, and planar arrays of magnetic nanoparticles. *Microscopy Research and Technique* **2004**, 64, (5-6), 390.
185. Lichte; Lehmann, Electron holographyâ€”basics and applications. *Reports on Progress in Physics* **2008**, 71, (1), 016102.
186. Gao, Y.; Shindo, D.; Bao, Y.; Krishnan, K., Electron holography of core-shell Co@CoO spherical nanocrystals. *Applied Physics Letters* **2007**, 90, (23).
187. Megia-Fernandez, A.; Ortega-MuÃ±oz, M.; Hernandez-Mateo, F.; Santoyo-Gonzalez, F., One-Pot Three-Component Click Reaction of Cyclic Sulfates and Cyclic Sulfamidates. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2012**, 354, (9), 1797.
188. Kappe, C. O.; Eycken, E. V. d., Click chemistry under non-classical reaction conditions. *Chemical Society Reviews* **2009**, 39, (4), 1280.
189. Guénin, E.; Hardouin, J.; Lalatonne, Y.; Motte, L., Bivalent alkyne-bisphosphonate as clickable and solid anchor to elaborate multifunctional iron oxide nanoparticles with microwave enhancement. *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, 14, (7), 1.
190. Daugaard, A. E.; Hansen, T. S.; Larsen, N. B.; Hvilsted, S. r., Microwave assisted click chemistry on a conductive polymer film. *Synthetic Metals* **2011**, 161, (9â€“10), 812.
191. Liu, X.; Zheng, H.-N.; Ma, Y.-Z.; Yan, Q.; Xiao, S.-J., Microwave irradiated click reactions on silicon surfaces via derivatization of covalently grafted poly(PEGMA) brushes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 358, (1), 116.

192. Li, Y.; Wang, J.; Cai, C., Rapid Grafting of Azido-Labeled Oligo(ethylene glycol)s onto an Alkynyl-Terminated Monolayer on Nonoxidized Silicon via Microwave-Assisted "Click" Reaction. *Langmuir* **2011**, *27*, (6), 2437.
193. Haensch, C.; Erdmenger, T.; Fijten, M. W. M.; Hoepfener, S.; Schubert, U. S., Fast Surface Modification by Microwave Assisted Click Reactions on Silicon Substrates. *Langmuir* **2009**, *25*, (14), 8019.
194. Anumol, E. A.; Kundu, P.; Deshpande, P. A.; Madras, G.; Ravishankar, N., New Insights into Selective Heterogeneous Nucleation of Metal Nanoparticles on Oxides by Microwave-Assisted Reduction: Rapid Synthesis of High-Activity Supported Catalysts. *ACS Nano* **5**, (10), 8049.
195. Pol, V. G.; Langzam, Y.; Zaban, A., Application of Microwave Superheating for the Synthesis of TiO₂ Rods. *Langmuir* **2007**, *23*, (22), 11211.
196. Mingos, D. M. P., The applications of microwaves in chemical syntheses. *Research on Chemical Intermediates* **1994**, *20*, (1), 85.
197. Kappe, C. O., Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, (6), 1127.
198. <http://www.anton-paar.com>
199. Hu, X.; Yu, J. C.; Gong, J.; Li, Q.; Li, G., α -Fe₂O₃ Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties. *Advanced Materials* **2007**, *19*, (17), 2324.
200. Balu, A. M.; Dallinger, D.; Obermayer, D.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Carmona, D.; Balas, F.; Yohida, K.; Gai, P. L.; Vargas, C.; Kappe, C. O.; Luque, R., Insights into the microwave-assisted preparation of supported iron oxide nanoparticles on silica-type mesoporous materials. *Green Chemistry* **2012**, *14*, (2), 393.
201. Kremsner, J. M.; Kappe, C. O., Silicon Carbide Passive Heating Elements in Microwave-Assisted Organic Synthesis. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, (12), 4651.
202. Zhang, S.; Chandra, K. L.; Gorman, C. B., Self-Assembled Monolayers of Terminal Alkynes on Gold. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, (16), 4876.
203. Watcharinyanon, S.; Puglia, C.; Gothelid, E.; Backvall, J.-E.; Moons, E.; Johansson, L. S. O., Molecular orientation of thiol-derivatized tetraphenylporphyrin on gold studied by XPS and NEXAFS. *Surface Science* **2009**, *603*, (7), 1026.
204. Kappe, C. O.; Eycken, E. V. d., Click chemistry under non-classical reaction conditions. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, (4), 1280.
205. He, P.; Haswell, S. J.; Fletcher, P. D. I., Microwave heating of heterogeneously catalysed Suzuki reactions in a micro reactor. *Lab on a Chip* **2004**, *4*, (1), 38.
206. Rydzek, G.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Jierry, L.; Boulmedais, F., Strategies for covalently reticulated polymer multilayers. *Soft Matter* **2012**, *8*, (38), 9738.
207. Rydzek, G.; Jierry, L.; Parat, A.; Thomann, J.-S.; Voegel, J.-C.; Senger, B.; Hemmerlé, J.; Ponche, A.; Frisch, B.; Schaaf, P.; Boulmedais, F., Electrochemically Triggered Assembly of Films: A One-Pot Morphogen-Driven Buildup. *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, (19), 4466.

208. Rydzek, G.; Thomann, J.-S. b.; Ben Ameer, N.; Jierry, L. c.; Mel̄sini, P.; Ponche, A.; Contal, C.; El Haitami, A. E.; Voegel, J.-C.; Senger, B.; Schaaf, P.; Frisch, B. t.; Boulmedais, F., Polymer Multilayer Films Obtained by Electrochemically Catalyzed Click Chemistry. *Langmuir* **2009**, *26*, (4), 2816.
209. Rydzek, G.; Polavarapu, P.; Rios, C.; Tisserant, J.-N.; Voegel, J.-C.; Senger, B.; Lavalle, P.; Frisch, B.; Schaaf, P.; Boulmedais, F.; Jierry, L., Morphogen-driven self-construction of covalent films built from polyelectrolytes and homobifunctional spacers: buildup and pH response. *Soft Matter* **2012**, *8*, (40), 10336.
210. Rydzek, G.; Parat, A.; Polavarapu, P.; Baehr, C.; Voegel, J.-C.; Hemmerle, J.; Senger, B.; Frisch, B.; Schaaf, P.; Jierry, L.; Boulmedais, F., One-pot morphogen driven self-constructing films based on non-covalent host-guest interactions. *Soft Matter* **2012**, *8*, (2), 446.
211. El Haitami, A. E.; Martel, D.; Ball, V.; Nguyen, H. C.; Gonthier, E.; Labbē, P.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P.; Senger, B.; Boulmedais, F., Effect of the Supporting Electrolyte Anion on the Thickness of PSS/PAH Multilayer Films and on Their Permeability to an Electroactive Probe. *Langmuir* **2009**, *25*, (4), 2282.
212. Taub, N.; Tsukernik, A.; Markovich, G., Inter-particle spin-polarized tunneling in arrays of magnetite nanocrystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321*, (13), 1933.
213. Pauly, M.; Dayen, J.-F.; Golubev, D.; Beaufrand, J.-B.; Pichon, B. P.; Doudin, B.; B egin-Colin, S., Co-tunneling Enhancement of the Electrical Response of Nanoparticle Networks. *Small* **2011**, *8*, (1), 108.
214. Dayen, J. F.; Faramarzi, V.; Pauly, M.; Kemp, N. T.; Barbero, M.; Pichon, B. P.; Majjad, H.; Begin-Colin, S.; Doudin, B., Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects. *Nanotechnology* **2010**, *21*, (33), 335303.
215. Frigerio, J. M., L'ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE, Principes th eoriques et limitations. In 2013.

Annexes

Annexe 1 : Evaluation de la température de blocage sous un champ magnétique alternatif

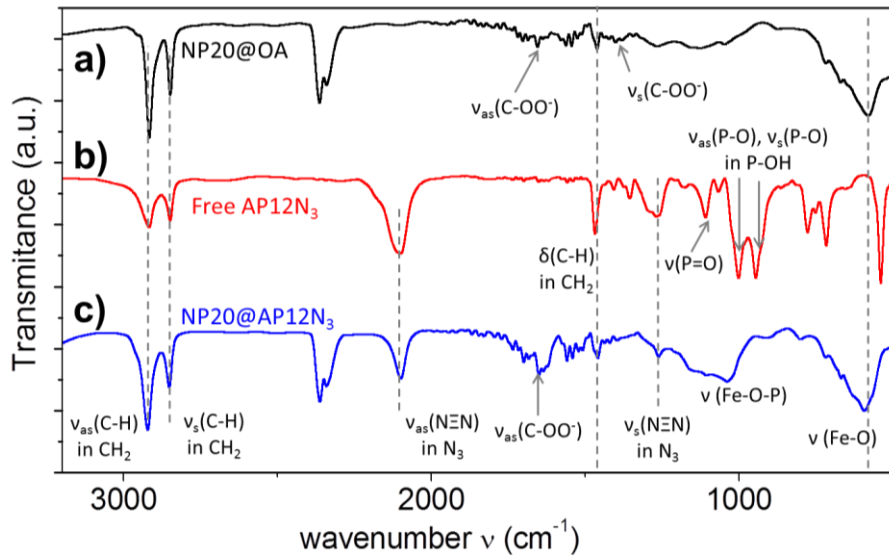
L'aimantation en fonction de la température peut se mesurer sous un champ permanent ou sous un champ alternatif. Lors des mesures sous champ alternatif, on applique un champ de faible intensité (quelques Oersted) à une fréquence donnée, et on mesure la susceptibilité magnétique χ , qui est définie comme la pente de l'aimantation en fonction du champ magnétique. La susceptibilité peut se décomposer en une partie réelle χ' et une partie imaginaire χ'' .

$$\chi = \frac{dM}{dH} = \chi' - i\chi''$$

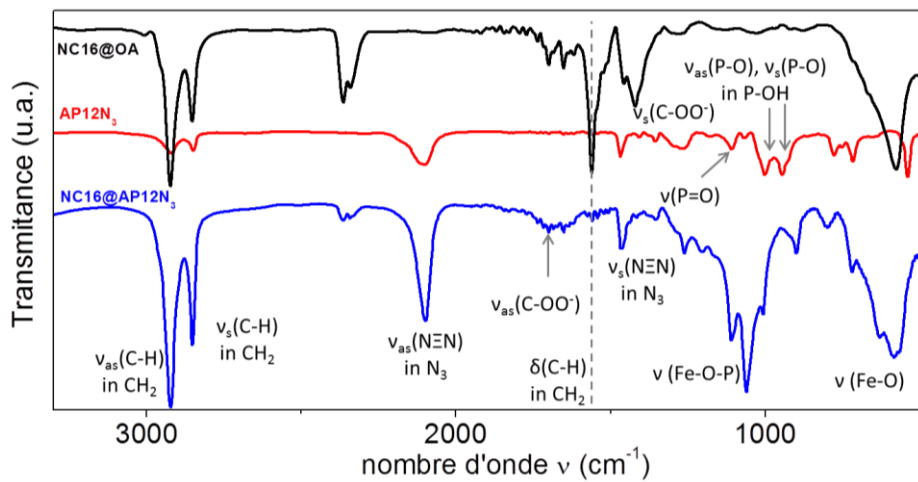
χ' représente la part de la susceptibilité qui est en phase avec le champ magnétique appliqué et χ'' la partie en quadrature avec le champ appliqué. $\chi''(T)$ présente un maximum à la température de blocage des NPs, la position de ce maximum étant dépendante de la fréquence appliquée. $\chi'(T)$ présente également un maximum à une certaine température dépendante de la fréquence du champ magnétique appliqué. La température du maximum de $\chi''(T)$, c'est-à-dire la température de blocage T_b , correspond au point d'inflexion de la courbe $\chi'(T)$.

L'aimantation peut aussi être mesurée sous un champ statique. On effectue en général cette mesure après avoir refroidi l'échantillon sans champ magnétique appliqué (*Zero Field Cooled*, courbe ZFC) et après avoir refroidi l'échantillon sous un champ magnétique (*Field Cooled*, courbe FC). La susceptibilité sous un champ statique (courbe ZFC) peut être assimilée à la mesure de χ' dans la limite d'une fréquence infiniment faible, avec $\chi'' = 0$. La courbe ZFC présente un maximum à une certaine température qui est souvent assimilée à la température de blocage des NPs, bien que la température de blocage soit égale au maximum de $\chi''(T)$.

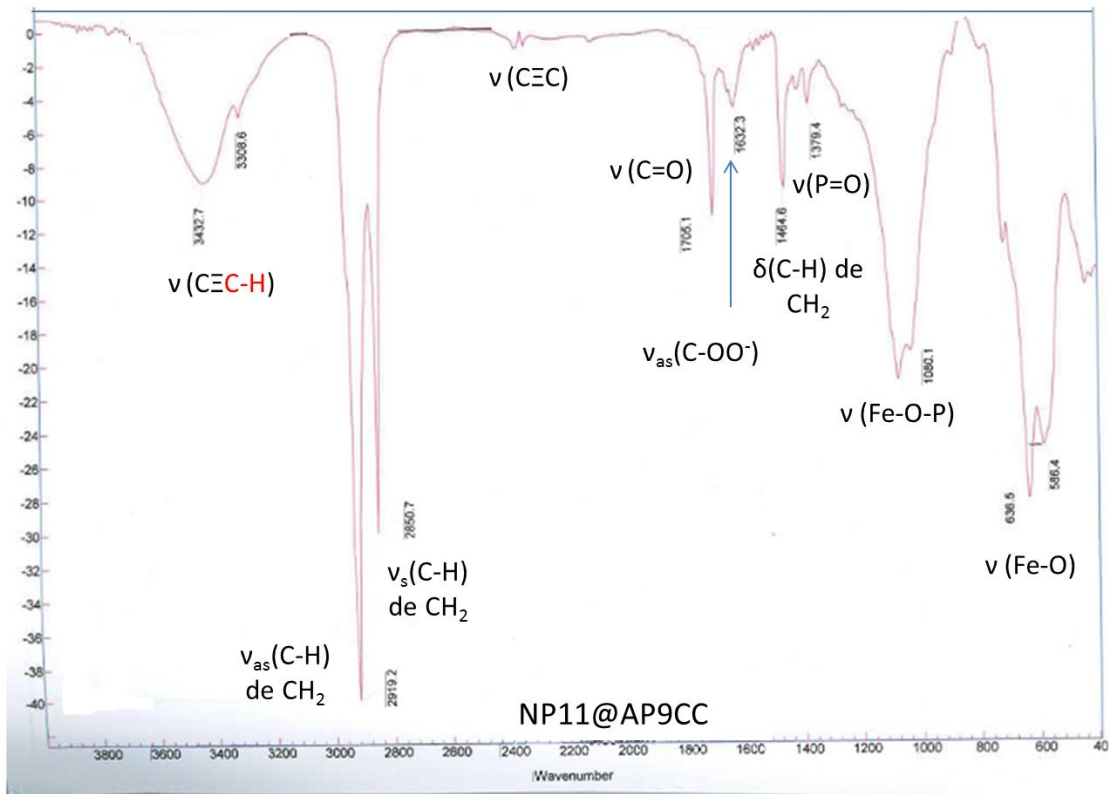
Annexe 2 : Spectres infrarouge des NPs fonctionnalisées



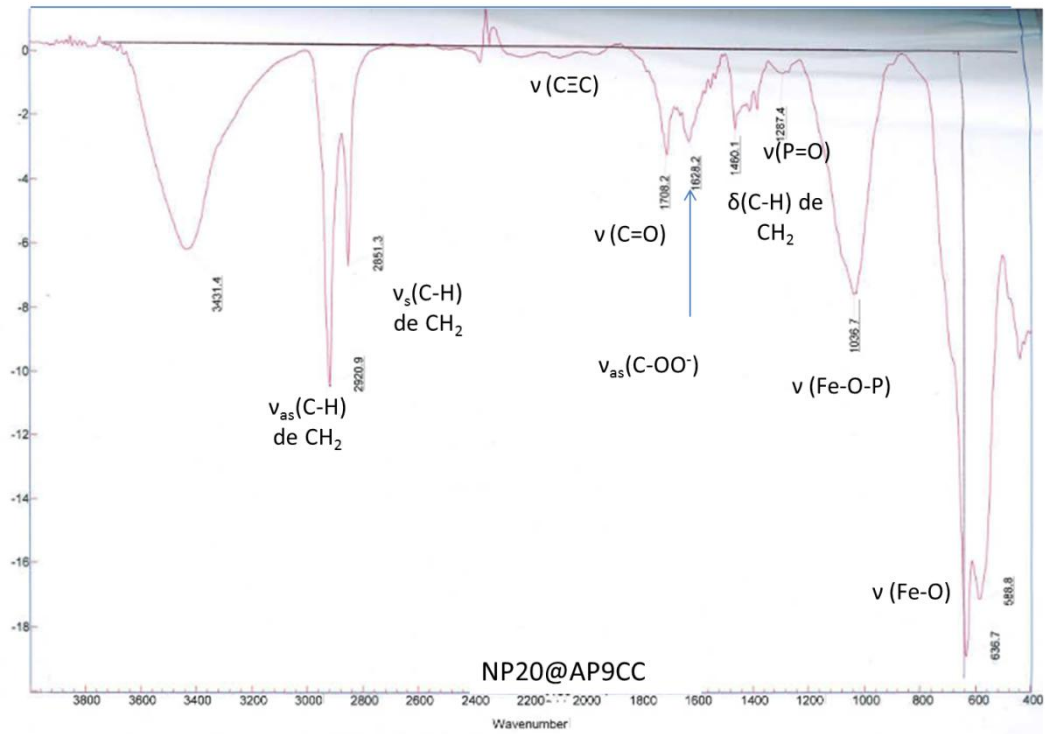
Spectres infrarouge des (a) NP20@OA (b) du AP12N₃ libre et (c) NP20@AP12N₃.



Spectres infrarouge des (a) NC16@OA (b) du AP12N₃ libre et (c) NC16@AP12N₃



Spectre IR des NP11@AP9CC



Spectre IR des NP20@AP9CC

Annexe 3 : Synthèse et caractérisation des molécules utilisées pour les SAMs

Synthèse du 11-mercapto-undécyne¹⁷⁶

Synthèse du 11-méthylsulfonate- undécyne

A 0.79 g de $\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ sont ajoutés 35mL de THF et 1mL de chlorure de sulfonylméthane. Dans une petite ampoule à décanter 1.27g de triéthylamine sont dissout dans 5mL de THF. La solution de triéthyle amine est ajoutée goutte à goutte à la solution de $\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ sous agitation. Le tout est ensuite laissé à reflux pendant 3h. 35mL d'eau distillée glacée sont ensuite ajoutés et la phase organique est séparée de la phase aqueuse. La phase aqueuse est alors extraite deux fois au diéthyl éther (2x35mL). Les phases étherées sont combinées et lavées avec HCl (1M), H_2O , NaHCO_3 (1M) et H_2O puis séchées sur MgSO_4 . Le liquide obtenu est alors évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune pâle.

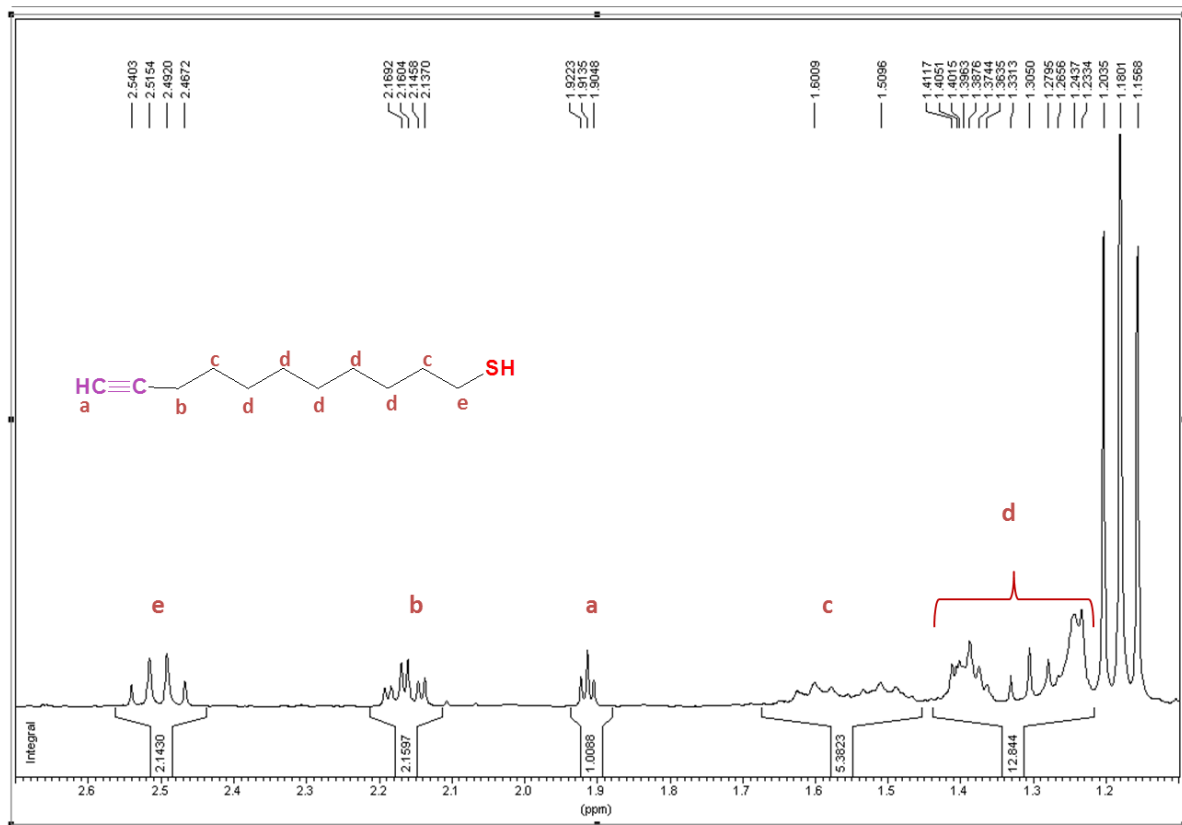
Synthèse du 11-thioacétate-undécyne

0.79 g de $\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{OSO}_2\text{CH}_3$ et 0.775g de thioacétate de potassium sont dissout dans 30 ml de méthanol. La solution est dégazée et chauffée à reflux sous argon pendant 3h. Après refroidissement à température ambiante, l'excès de méthanol est supprimé à l'évaporateur rotatif. Puis 30 ml d'eau distillée glacée sont ajoutés. Le mélange est alors extrait trois fois au diéthyl éther (3x30mL) et lavée trois fois à l'eau distillée (3x30mL). Les phases étherées sont combinées et séchées sur MgSO_4 . Le liquide obtenu est alors évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune.

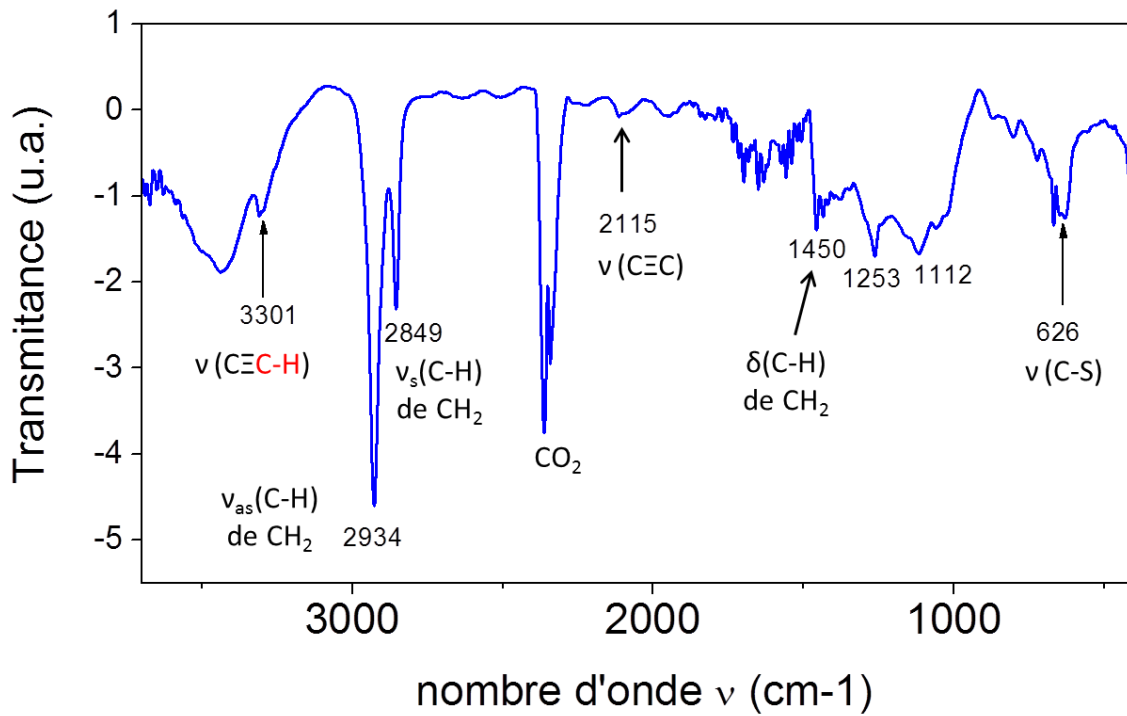
Synthèse du 11-mercapto-undécyne

A 300 mg de $\text{HCC}(\text{CH}_2)_9\text{SCOCH}_3$ sont ajoutés 20mL de méthanol. La solution est dégazée abondamment et le montage est placé sous argon. 1mL d'acide chlorhydrique concentré est ajouté et le tout est chauffé à reflux sous argon pendant 5h. La réaction est stoppée avec de l'eau. Le mélange est alors extrait deux fois au diéthyl éther (2x30mL) et lavée trois fois à l'eau distillée (3x30mL). Les phases étherées sont combinées et séchées sur MgSO_4 . Le liquide obtenu est alors évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune.

Le produit final est caractérisé par résonance magnétique nucléaire du proton. ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 2.50 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H); 2.15 (t_d , 2H); 1.94 (t, 1H); 1.4-1.6 (m, 4H); 1.22-1.41 (m, 14H) et par spectroscopie infrarouge.



Spectre RMN du 11-mercapto-undécyne (dans CDCl_3)



Spectre infrarouge du 11-mercapto-undécyne

Synthèse du 1-azidoundécane-11-thiol¹²⁰

Synthèse of 1-azidoundécane-11-ol

50mL de DMF sont ajoutés à 3.33g de $\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$. Après dissolution rapide aux ultrasons, 0.953 g de NaN_3 sont ajoutés. Le ballon contenant le mélange est vidé et rempli d'argon et le mélange est laissé à reflux sous argon pendant 24h. Après refroidissement à température ambiante, 50mL d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange est alors extrait trois fois au diéther (3x50mL). Les phases étherées sont combinées et séchées sur MgSO_4 . Le liquide obtenu est alors évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune pâle.

Synthèse du 1-azidoundécane-11-méthylsulfonate

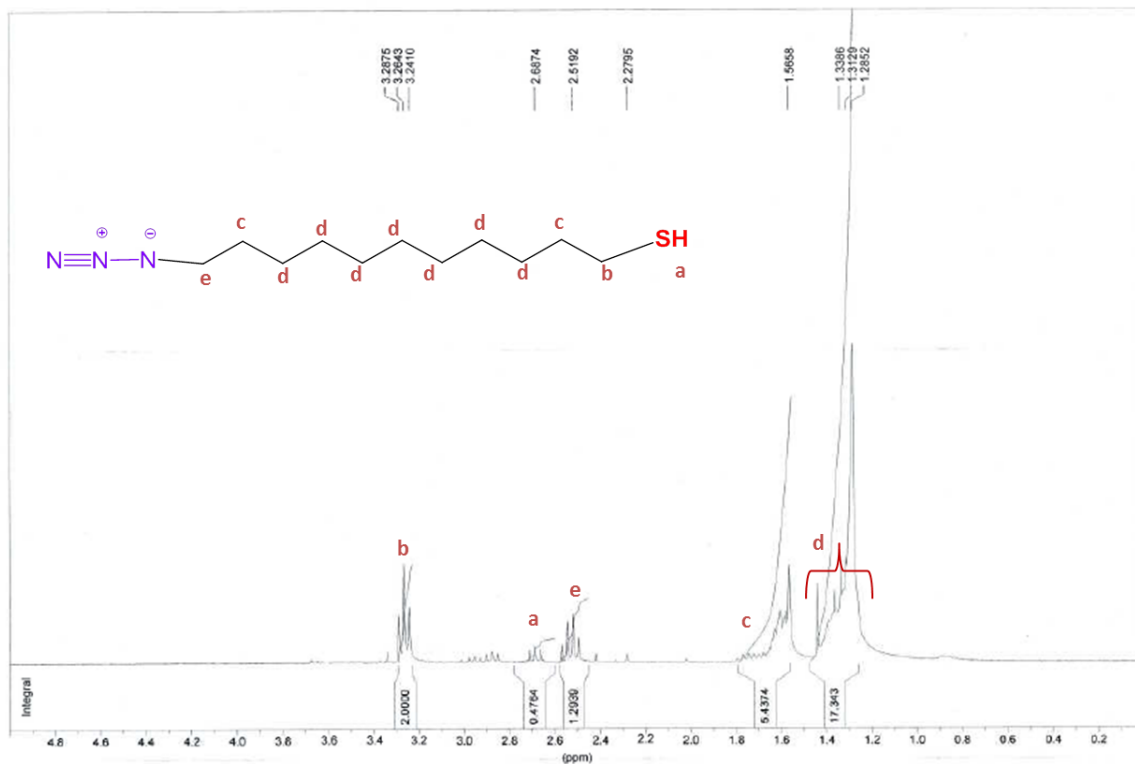
A 1 g de $\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ sont ajoutés 35mL de THF et 1mL de chlorure de sulfonylméthane. Dans une petite ampoule à décanter 1.27g de triéthylamine sont dissout dans 5mL de THF. La solution de triéthyl amine est ajoutée goutte à goutte à la solution de $\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ sous agitation. Le tout est ensuite laissé à reflux pendant 3h. 35mL d'eau distillée glacée sont ensuite ajoutés et la phase organique est séparée de la phase aqueuse. La phase aqueuse est alors extraite deux fois au diéther (2x35mL). Les phases étherées sont combinées et lavées avec HCl (1M), H_2O , NaHCO_3 (1M) et H_2O puis séchées sur MgSO_4 . Le liquide obtenu est alors évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune pâle.

Synthèse du 1-azidoundécane-11-thioacétate

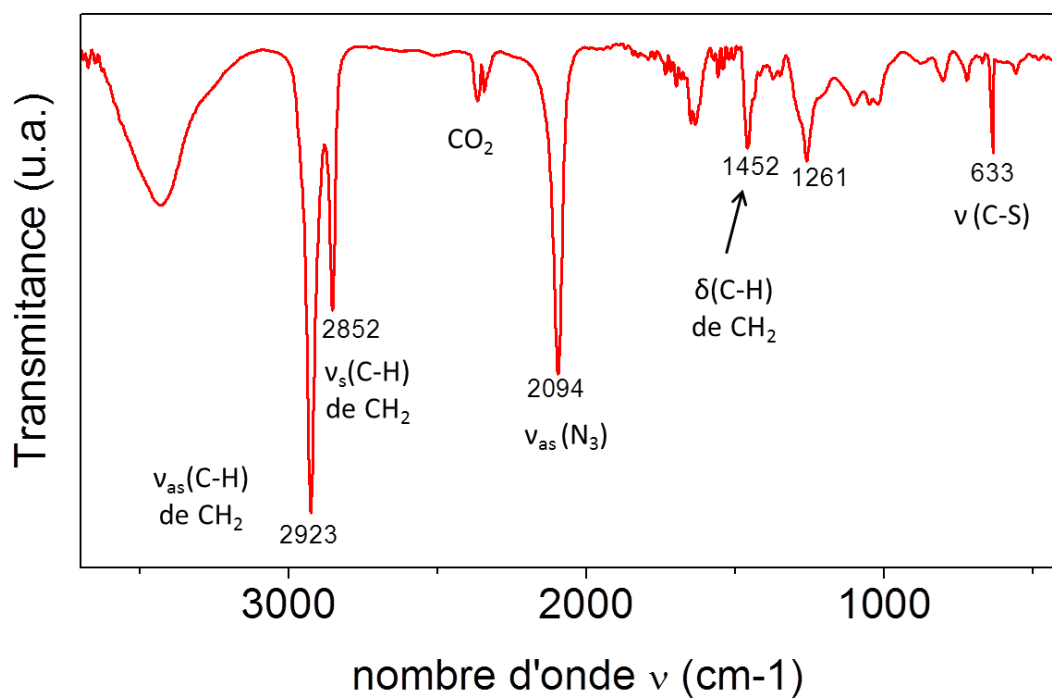
1 g de $\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_2\text{CH}_3$ et 0.775g de thioacétate sont dissout dans 30mL de méthanol. La solution est dégazée et chauffée à reflux sous argon pendant 3h. Après refroidissement à température ambiante, l'excès de méthanol est supprimé à l'évaporateur rotatif. Puis 30mL d'eau distillée glacée sont ajoutés. Le mélange est alors extrait trois fois au diéther (3x30mL) et lavée trois fois à l'eau distillée (3x30mL). Les phases étherées sont combinées et séchées sur MgSO_4 . Le liquide obtenu est alors évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune.

Synthèse du 1-azidoundécane-11-thiol

A 300 mg de $\text{N}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SOCOCH}_3$ sont ajoutés 20mL de méthanol. La solution est dégazée abondamment et le montage est placé sous argon. 1mL d'acide chlorhydrique concentré est ajouté et le tout est chauffé à reflux sous argon pendant 5h. La réaction est stoppée avec de l'eau. Le mélange est alors extrait deux fois au diéther (2x30mL) et lavée trois fois à l'eau distillée (2x30mL). Les phases étherées sont combinées et séchées sur MgSO_4 . Le liquide obtenu est alors évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune.



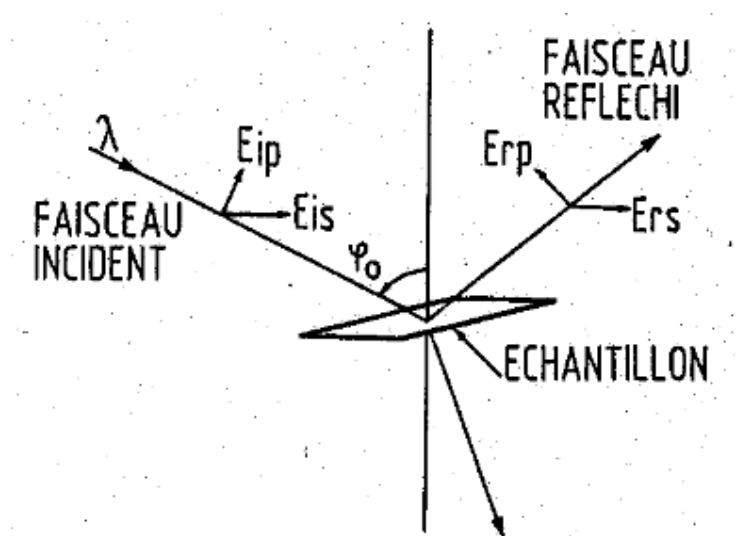
Spectre RMN du 1-azidoundécan-11-thiol (dans CDCl_3)



Spectre IR du 1-azidoundécan-11-thiol

Annexe 4 : Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane.²¹⁵ Une onde lumineuse polarisée rectilignement est envoyée sur l'échantillon à analyser. Après réflexion la vibration est elliptique. L'ellipsométrie analyse cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire ($\rho=r_p/r_s$) comme représenté sur la figure ci-dessous.

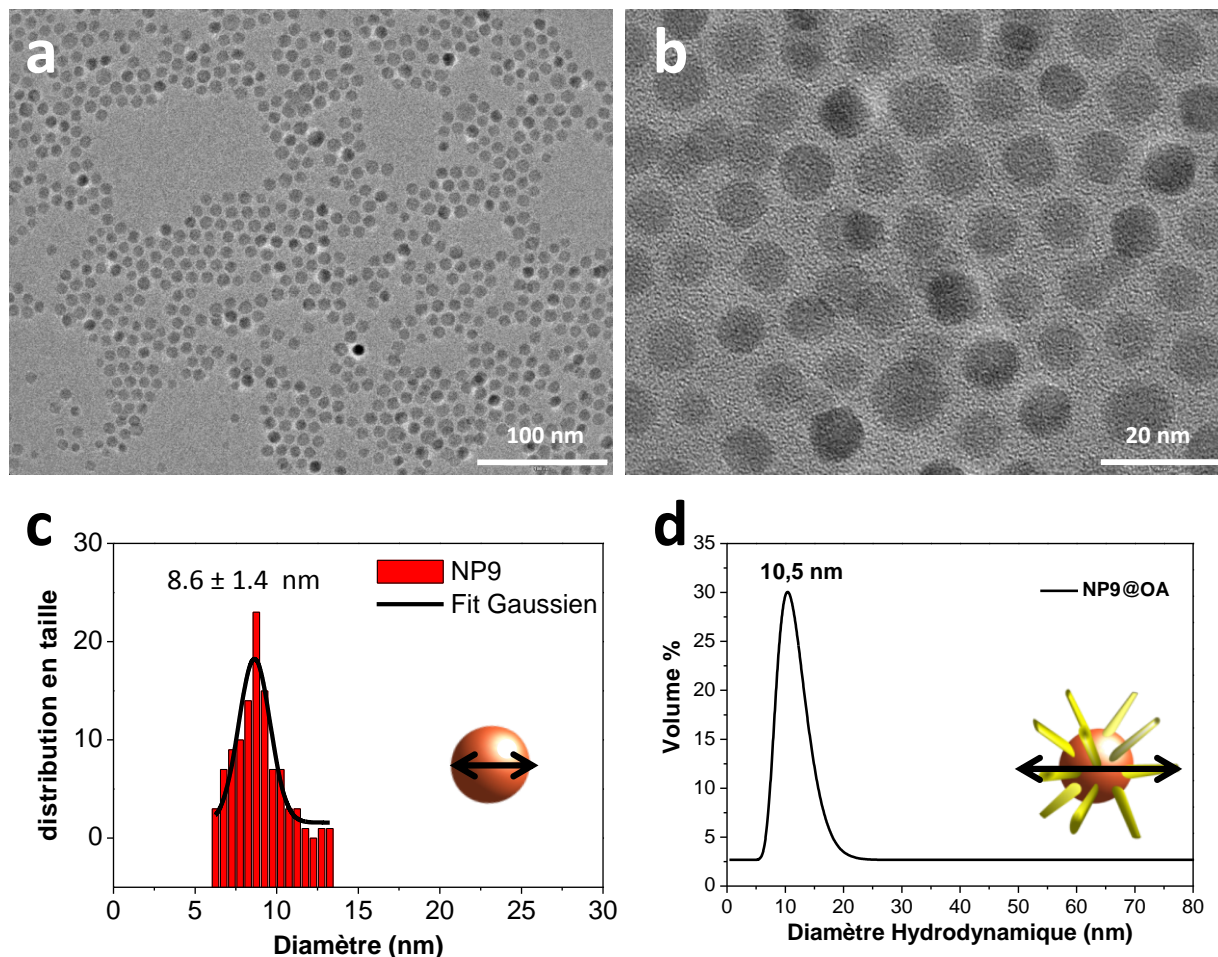


Représentation schématique du faisceau incident et réfléchi

L'ellipsométrie analyse cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire ($\rho=r_p/r_s$) comme représenté sur la la figure ci-dessus.

Annexe 5 : NPs de 9 nm de diamètre (NP9)

Caractérisation des NP9@OA après synthèse et purification



(a, b) Images MET, (c) distribution en taille (MET) et fit gaussien et (d) distribution en volume du diamètre hydrodynamique moyen des NP9

Caractérisation des NP9@AP12N₃ après échange de ligands

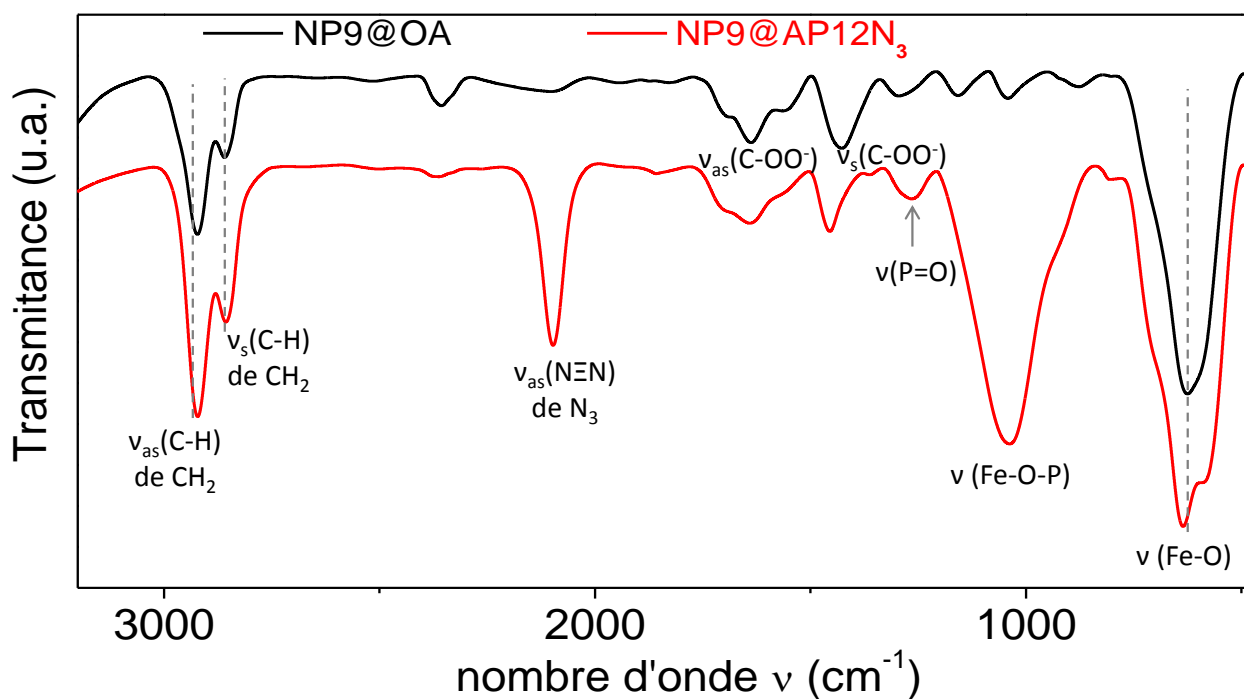
Les NPs ont été fonctionnalisées selon le protocole décrit dans le paragraphe II.2 du chapitre II.

Tableau récapitulatif des conditions utilisées pour la fonctionnalisation des NPs

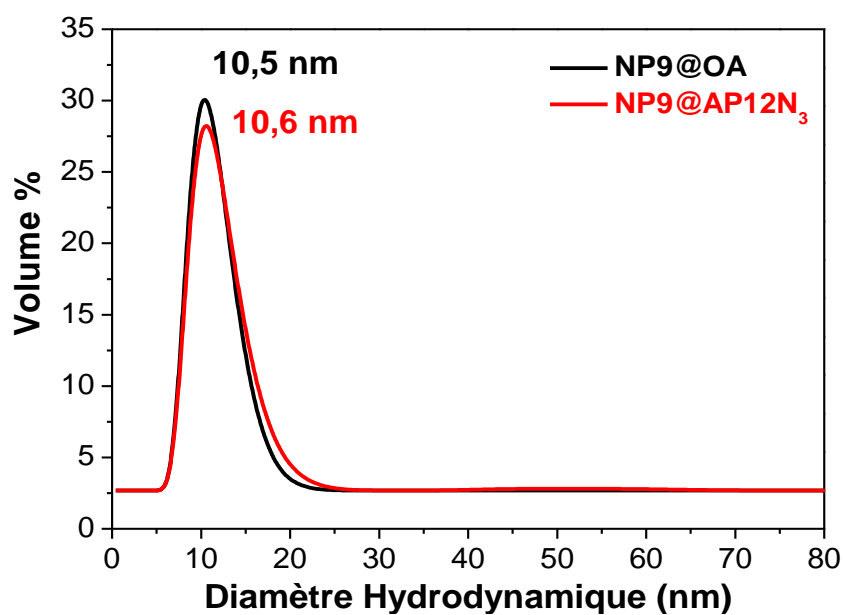
| NPs fonctionnalisées | Masse de NPs | Solvant | Quantité de ligands | Temps de réaction |
|-------------------------|--------------|---------|---------------------|-------------------|
| NP9@AP12N ₃ | 50 mg | THF | 20 mg | 24h |
| NP20@AP12N ₃ | 50 mg | THF | 10 mg | 48h |
| NT24@AP12N ₃ | 50 mg | THF | 10 mg | 48h |

Pour les NP9, l'échange de ligands est effectué en 24h et 20 mg d'AP12N₃ sont mis en contact avec 50 mg de NP9. Pour les NP20 et les tétrapodes NT24 l'échange de ligand est plus lent et la fonctionnalisation nécessite 48h. Les NP9 sont purifiées par ultrafiltration dans les mêmes conditions que celles «établies pour les NP11.

Les NP9@AP12N₃ sont caractérisées par spectroscopie infrarouge après purification.

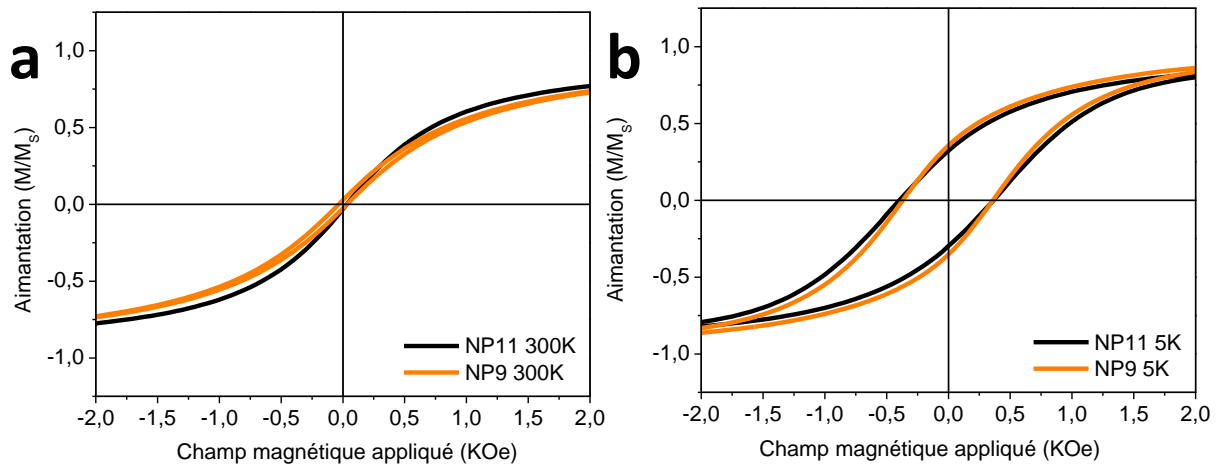


Spectres IR des NP9@OA et des NP9@AP12N₃

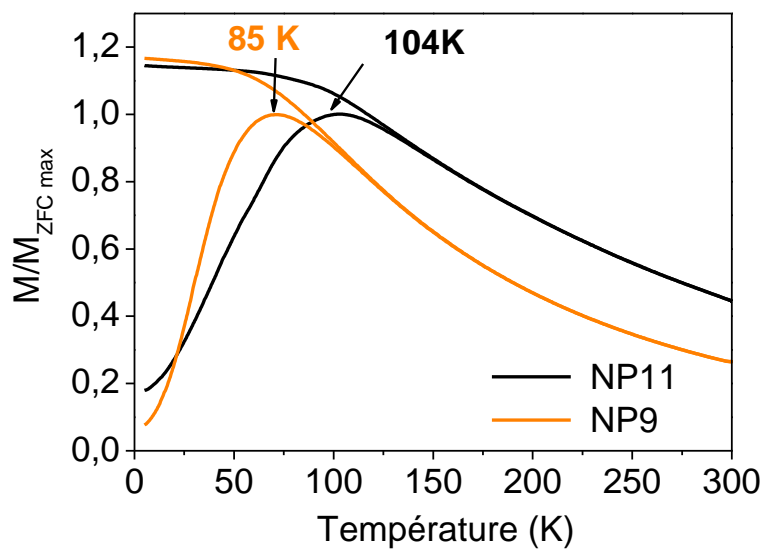


Distribution en volume du diamètre hydrodynamique moyen des NP9@OA et des NP9@AP12N₃

Caractérisation magnétique des NP9 (poudre)



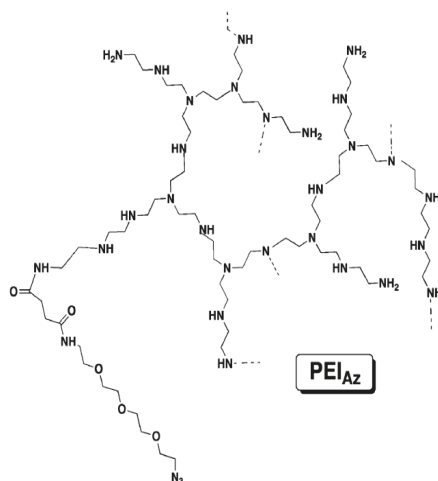
Cycle d'aimantation (a) à 300 K et (b) à 5 K des NP9 et des NP11



Aimantation en fonction de la température ZFC/ FC des NP9 et des NP11

Annexe 6: Polymère utilisé pour l'assemblage par click contrôlée par électrochimie

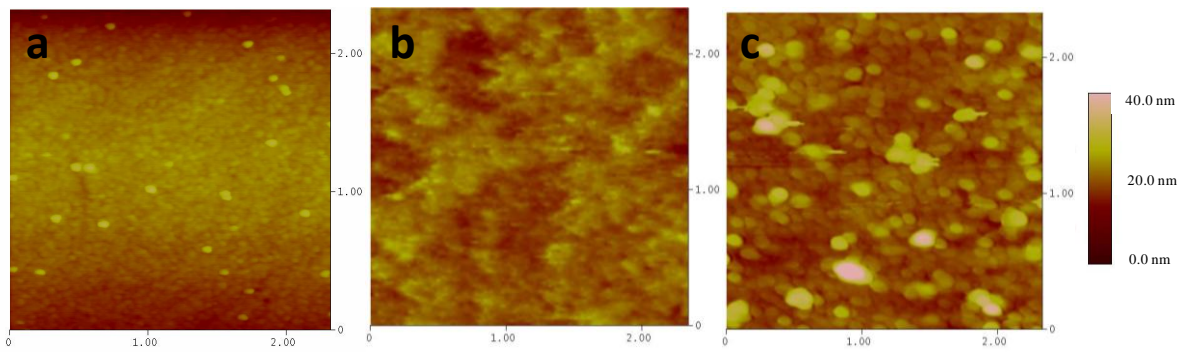
Le polymère ramifié utilisé comme couche d'accroche sur le substrat est un dérivé de poly(éthylèneimine) (PEI) de masse 250 000 g/mol. Le PEI ramifié, portant des fonctions azotures à un taux de 5 %, a été employé pour garantir l'adhésion des films sur les substrats chargés négativement.



Représentation moléculaire du PEI ramifié portant des groupements azoture. Les fonctions sont greffées à un taux de 5 % environ sur les chaînes de polycations.

Ce polymère a été synthétisé par Jean-Sébastien Thomann (chercheur postdoctoral au sein de l'équipe de Benoît Frisch), Faculté de Pharmacie de Strasbourg, UMR 7199.

Annexe 7 : AFM du film obtenu après 120 min de VC



Images AFM typiques, obtenues en mode contact, à l'état sec (a) d'un cristal de QCM nu, (b,c) d'une couche de PEI-N3 en contact avec (b) la solution de NP-N3 et (c) la solution de NP-CC obtenu après 120 min de VC en présence de 1.2 mM de CuSO_4 dans l'eau.

Annexe 8: Modèle de Voigt-Voinova

Adapté de la thèse de G. Rydzek

Le modèle de Voigt-Voinova permet d'établir une relation entre les variations de la fréquence et de la masse du résonateur. Dans le cas de dépôt non rigides (films de polymères hydratés) cette relation est non linéaire. Cette divergence est principalement due à la présence de molécules de solvant dans le dépôt, induisant des frottements au sein du film et menant à l'amortissement des oscillations. Un facteur de dissipation visqueuse D élevé permet ainsi de déterminer qualitativement si le modèle de Sauerbrey est applicable ou non. Lorsque D est élevé, l'élément de Voigt prend en compte la viscosité du milieu en représentant le système comme l'association en parallèle d'un ressort qui stocke l'énergie et d'un amortisseur qui la dissipe (voir figure ci-dessous). Il permet de décrire le comportement de fluage d'un élément visqueux, c'est à dire que sous l'effet d'une contrainte constante celui-ci se déforme de plus en plus lentement. La dissipation des oscillations du cristal est ainsi accélérée.

Le modèle de Voigt-Voinova propose de représenter la couche adsorbée par un module de cisaillement complexe G dépendant de la fréquence du résonateur :

$$G = E_{\text{stockée}} + i E_{\text{dissipée}} = \mu_f + 2\pi i f \eta_f$$

Avec μ_f le module élastique de cisaillement et η_f la viscosité de cisaillement.

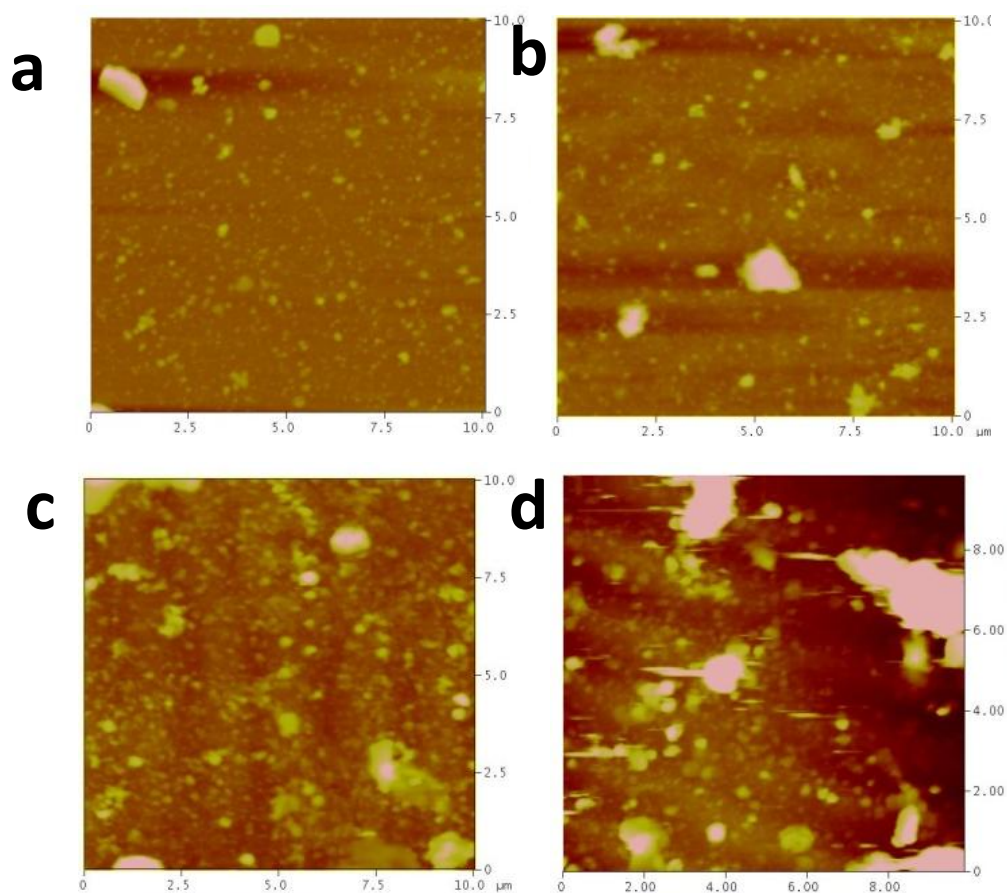
Avec $\mu_f / \eta_f = \tau_f$, le temps caractéristique de relaxation du film, nous en déduisons :

$$G = \mu_f (1 + 2\pi i f \tau_f)$$

Selon le modèle de Voigt-Voinova, le film est ainsi représenté par un élément de Voigt, dépendant du module d'élasticité (le ressort) et de la viscosité (l'amortisseur) du dépôt selon la contrainte de cisaillement. Il est ainsi possible de déterminer la fréquence, la dissipation et l'épaisseur du film jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres en effectuant les hypothèses suivantes :

- _ L'épaisseur et la densité du film sont uniformes.
- _ Les liquides en contact ont un comportement newtonien.
- _ Le cisaillement du cristal se transmet sans discontinuité au film.
- _ La viscosité du film est la même pour tous les harmoniques de la fréquence du cristal.

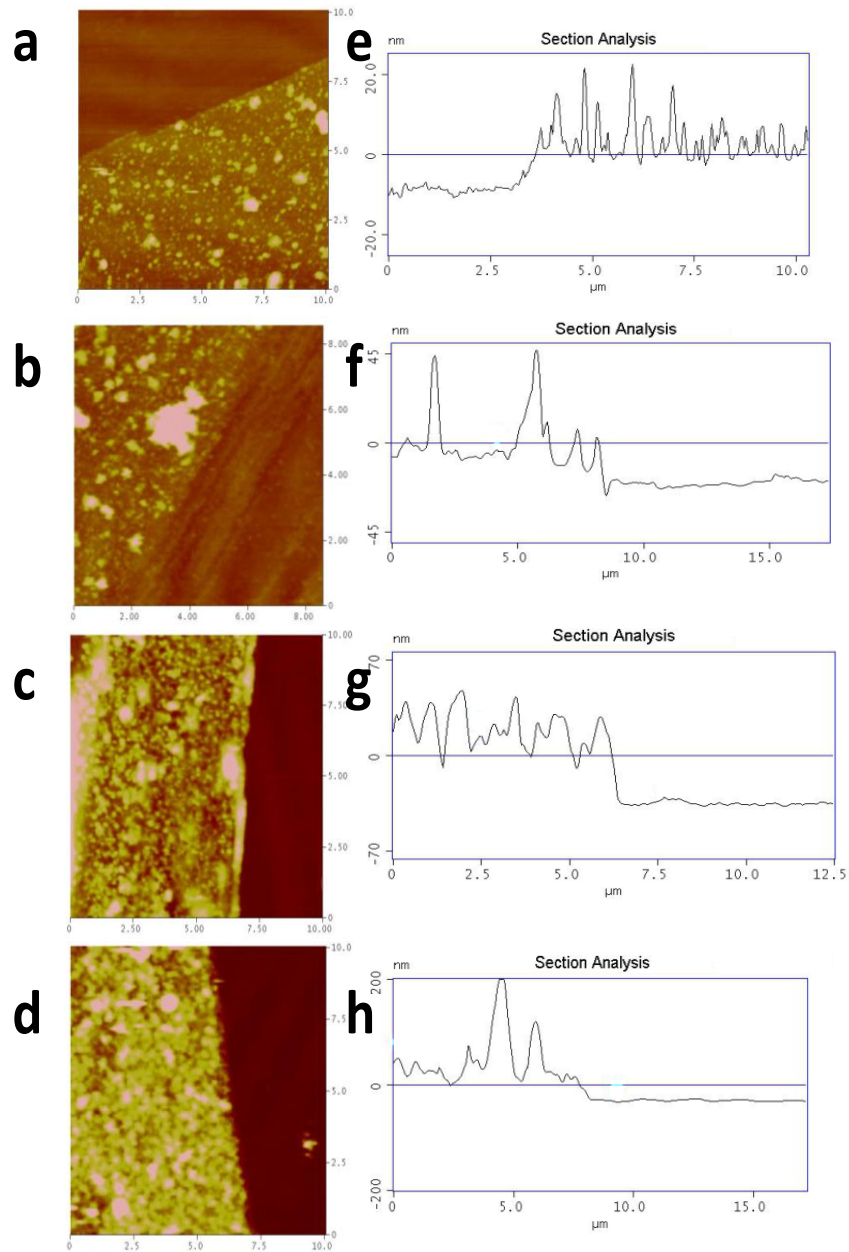
Annexe 9: Etude de la cinétique d'auto-assemblage par AFM



Images AFM en mode contact, d'un film rayé de PEI-N₃ (C≡C-NP / NP-N₃) après 30 (a), 60 (b), 120 (c) and 320 (d) minutes d'application de la CV. L'échelle verticale est 250 nm.

Rugosité RMS mesurée d'un film de PEI-N₃ (C≡C-NP / NP-N₃) après 30 (a), 60 (b), 120 (c) and 320 (d) minutes d'application de la CV.

| Image size (μm) | 30 min | 60 min | 120 min | 320 min |
|-----------------|--------|--------|---------|---------|
| 20 X 20 | 14 | 20.6 | 29.2 | 103.1 |
| 10 X 10 | 14 | 15.4 | 18.7 | 99.1 |
| 5 X 5 | 5.4 | 6 | 9.9 | 39.4 |



Sections obtenues à partir des images AFM en mode contact, d'un film rayé de PEI-N₃ (C≡C-NP / NP-N₃) après 30 (a), 60 (b), 120 (c) and 320 (d) minutes d'application de la CV.

Stratégies d'assemblage par chimie « click » de nanoparticules magnétiques sur des surfaces fonctionnalisées

Résumé

Cette thèse présente une nouvelle méthode d'assemblage de nanoparticules (NPs) magnétiques par une approche de chimie « click » sur des surfaces fonctionnalisées par des molécules organiques (self-assembled monolayers, SAMs). Le contrôle précis de la nanostructure des assemblages permet d'étudier les propriétés magnétiques collectives des NPs modulées par les interactions dipolaires. Un état de l'art des travaux décrits dans la littérature est présenté sur la synthèse de NPs d'oxydes métalliques, les enjeux et méthodes d'assemblage de NPs magnétiques ainsi que les propriétés magnétiques des NPs. Plusieurs types de NPs d'oxydes de fer présentant différentes tailles, morphologies (sphère, cube, tétrapode) et structures internes (cœur-coquille) sont synthétisés par la méthode de décomposition thermique. La méthode développée d'assemblage des NPs consiste en une réaction dite « *Copper (I) catalyzed alkyne-azide cycloaddition* » (CuAAC), basée sur les interactions spécifiques entre des groupes alcyne et azoture présents à la surface des NPs et des SAMs. La fonctionnalisation des NPs et la préparation des SAMs sont également décrites. En modulant les conditions opératoires lors de la réaction d'assemblage, différentes nanostructures (films denses, NPs spatialement isolées ou chaînes de NPs) sont obtenues dans le but d'étudier les propriétés magnétiques collectives des NPs dans les assemblages. Un effet de la distance interparticule et de la mise en forme des NPs en 2D sur les interactions dipolaires sont mis en évidence. La réaction de click pour l'assemblage de NPs est ensuite perfectionnée, d'une part, la diminution du temps de la réaction d'assemblage en présence de radiations microondes, et d'autre part la préparation de films multicouches de NPs « one-pot » en contrôlant la réaction de click par électrochimie. Enfin des dispositifs magnéto-résistifs sont élaborés en déposant des assemblages denses de nanoparticules entre deux électrodes distantes d'une centaine de nanomètres.

Mots clés : nanoparticules ; oxyde de fer ; assemblage ; chimie click ; CuAAC ; microondes ; magnétisme

Summary

This thesis aims to develop a new method to control the assembling of iron oxide magnetic nanoparticles (NPs) by "click" chemistry onto surfaces functionalized by organic molecules (self-assembled monolayers, SAMs). The high control on the nanostructure of NP assemblies results in the study of the collective magnetic properties. The state of the art, on the NPs synthesis, on the issues and methods of the assembling of magnetic NPs and on the magnetic properties of NPs films is established. The NPs of different sizes, morphologies and inner structures are synthesised by thermal decomposition. Self assembled monolayers (SAMs) are deposited on the substrates to address their surface for the NPs assembling. This assembling is achieved by specific interactions between alkyne and azide groups worn by the NPs and the SAM by the Copper Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition (CuAAC) reaction which leads to covalent and irreversible anchoring of the NPs onto the substrate's surface. Various nanostructures of NP assemblies (spatially isolated NPs, dense films, NPs chains) are obtained in order to study their magnetic properties. The interparticle distance and the dimensionality of the assembly (2D, 1D) are shown to strongly modulate dipolar interactions. The assembling by click chemistry is then improved by two means: (i) microwave activation to shorten the reaction time and (ii) control of the reaction by electrochemistry and 3D films preparation. This method is suitable for the elaboration of magnetoresistive devices by deposition of dense films of NPs between electrodes remote from a hundred of nanometers.

Keywords: nanoparticles ; iron oxide ; assembly ; click chemistry ; CuAAC ; microwave ; magnetism