HAL
open science

Procédé de recuit protégé appliqué à des nanoparticules d'oxyde de fer : étude des relations structure / propriétés magnétiques

Charlotte Vichery

To cite this version:

Charlotte Vichery. Procédé de recuit protégé appliqué à des nanoparticules d'oxyde de fer : étude des relations structure / propriétés magnétiques. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2012. Français. NNT : . pastel-00756567

HAL Id: pastel-00756567

https://pastel.hal.science/pastel-00756567

Submitted on 23 Nov 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par

CHARLOTTE VICHERY

PROCÉDÉ DE RECUIT PROTÉGÉ APPLIQUÉ À DES NANOPARTICULES D 'OXYDE DE FER : ÉTUDE DES RELATIONS STRUCTURE/PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Thèse soutenue le 21 septembre 2012 devant le jury composé de :

Patrick BERTHET	ICMMO, Univ. Paris-Sud XI	Président
Sylvie BÉGIN-COLIN	IPCMS, Univ. Strasbourg	Rapporteur
Guillaume VIAU	LPCNO, Univ. Toulouse	Rapporteur
Pierre BONVILLE	SPEC, CEA Saclay	Examinateur
Thierry GACOIN	LPMC, Ecole Polytechnique	Directeur de thèse
Isabelle MAURIN	LPMC, Ecole Polytechnique	Co-directeur de thèse
Jean-Pierre BOILOT	LPMC, Ecole Polytechnique	Co-encadrant

Remerciements

La thèse est une chose à laquelle on aspire, dont on rêve, qui nous rend heureux ou malheureux (selon les résultats du jour), qui nous permet de s'essayer au dur métier d'écrivain et qui se termine par la transformation du petit étudiant en chercheur plus ou moins confirmé et à l'accouchement d'un bon gros bébé de disons ... 150 pages. Tout ceci paraît très personnel, mais en fait, la thèse ne saurait être menée à son terme sans les « autres », ceux qui vous aident, ceux qui vous jugent, ceux qui vous soutiennent, ceux qui vous réconfortent (que ce soit avec du thé, du chocolat ou des bonbons) ... C'est donc à toutes ces personnes que sont dédiées ces premières pages.

Je voudrais tout d'abord remercier Sylvie Bégin-Colin et Guillaume Viau pour avoir accepté cette lourde tâche qu'est celle des rapporteurs. Merci à Patrick Berthet pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. Cela me touche d'autant plus qu'il a suivi ma « progression » scientifique en sciences des matériaux, depuis son cours d'introduction à la chimie du solide jusqu'à mon apprentissage des bases du métier de chercheur en stage de M1. Un grand merci également à Pierre Bonville, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury.

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans François Ozanam, directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, qui m'a permis de venir travailler dans un environnement agréablement multidisciplinaire. De même, cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est maintenant sans mes trois superviseurs, Isabelle Maurin, Jean-Pierre Boilot et Thierry Gacoin. Je vous remercie chaleureusement pour tous vos conseils et pour m'avoir laissé la liberté de mener ma thèse à la frontière de la physique. Pendant presque 4 ans je me suis transformée en petite éponge, essayant d'absorber tout ce qui passait, de l'art et la manière de présenter, à vos connaissances combinées, si étendues, en chimie du solide, du sol-gel, en magnétisme, en cristallographie ...

Ma quête de connaissances ne s'est pas arrêtée aux murs de PMC. Merci beaucoup Pierre pour m'avoir accueillie de si nombreuses fois au SPEC. Nos discussions ont été plus qu'enrichissantes et les caractérisations VSM et Mössbauer m'ont apportées de nombreuses réponses. J'avoue, elles ont également amenées de nouvelles questions (ça aurait été trop facile sinon). De même, je remercie Patrick d'avoir remis à froid son SQUID pour me permettre de réaliser des mesures impossibles à faire à la maison. Ce fût un plaisir de revenir maniper au LPCES. Je tiens également à remercier Ram Seshadri qui m'a accueillie pendant un mois au MRL à Santa Barbara. Ce « voyage » a été très enrichissant, tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Merci à tous les membres du MRL pour leur sympathie, pour m'avoir si bien intégrée et tant aidée.

Je voudrais également *la* remercier, *elle* avec qui j'ai partagé beaucoup de moments de bonheur mais aussi de déception. Sans *elle*, cette thèse serait bien moins étoffée. Merci François d'avoir milité pour son arrivée au laboratoire, Fouad de s'en être si bien occupée à ses débuts, Morgane de me l'avoir gardée en bonne santé. Lili, maintenant c'est à ton tour d'en prendre soin, je compte sur toi ! Ceux qui *la* connaissent l'auront bien sûr reconnue, ma très chère magnétomètre à SQUID, *ELLE* (who else ?).

Un petit mot supplémentaire pour Isabelle-*sensei*. Merci de m'avoir accompagnée, aidée, guidée, instruite, corrigée, améliorée ... au jour le jour. Plus qu'une encadrante, tu es pour moi un véritable modèle. J'ai énormément (pour ne pas dire vachement ^^) appris de toi, ta rigueur scientifique, ton sens du détail, ton optimisme, ton dynamisme ... ton « bon français » aussi.

Des caractérisations déterminantes et indispensables n'auraient pu être réalisées sans l'aide de Mélanie Poggi, de Pierre-Eugène Coulon et d'Eric Larquet (MET), de Dmitry Chernyshov (DRX), d'Olivier Proux (EXAFS), de Patrick Berthet (SQUID), ainsi que de Pierre Bonville et Nadine Genand-Riondet (VSM, Mössbauer). Merci beaucoup pour votre implication. Je tenais également à remercier Rémi Lasfargues, qui a eu la « chance » d'être le beta testeur de ma pédagogie 6 mois durant, Khalid Lahlil avec qui j'ai débuté quelques essais de fonctionnalisation, ainsi que Robert Cortès qui m'a initiée à l'art de l'EXAFS. Une collaboration dont les résultats semblent être très prometteurs a débutée sur la fin de cette

thèse, un grand merci à Ben Erné et à Susanne Van Berkum pour leur enthousiasme et ces « belles » particules qu'ils m'ont rapporté des Pays-Bas.

Beaucoup d'autres personnes ont influées sur ma qualité de vie au laboratoire, en vrac : mes nombreux co-bureaux ; Sébastien, ses blagues, ses bonbons, ses bobonnes, chaperonnes de nos moments cryogéniques ; Imhotep, Camille, Blaise, Nicolas & Lucie, les apéros, Ze barbecue ; Ludo, ses potins, ses gâteaux ; Morgane, première du trio de thésardes magnétiques ; Patrice et son bisou du matin ; Julien, qui n'aura finalement pas réussi à me convertir à Starcraft ; Lili, sa joie de vivre, nos pauses snakes, papotte, thé & gossips ; Joseph, fervent défenseur de la bonne musique ; les « chimistes » du midi, Quentin, Barabara (oups !), Hervé, Jong, Géraldine, Sandrine ... et tout les autres membres du labo, ceux et celles qui, par leurs discussions, leur sympathie font de PMC un lieu où il est agréable de travailler. Merci à vous tous.

Juste une dernière petite ligne pour mes amis, ma famille, qui me soutient depuis mes tout débuts, et pour mon Florian, véritable compagnon tant de travail que de cœur.

Table des matières

Introduction générale **7**

Chapitre 1 : Introduction **9**

1. Un intérêt grandissant pour les nanoparticules 9
2. Les ferrites de structure spinelle 11
3. Propriétés magnétiques des ferrites de structure spinelle 12
4. Importance d'un recuit pour optimiser les propriétés magnétiques 20
5. Objectifs de la thèse 24

Chapitre 2 : Étude de la dispersion de nanoparticules de maghémite en matrice de silice **27**

1. Synthèse de nanoparticules de maghémite et dispersion en matrice de silice 28
2. Caractérisations en termes de taille et de composition 33
3. Propriétés magnétiques des particules brutes et dispersées en matrice 39
4. Conclusions 46

Chapitre 3 : Recuit protégé de nanoparticules de maghémite : effets de surface et de volume **47**

1. Influence du recuit sur les propriétés (micro)structurales de particules de γ-Fe_2O_3 de 7 nm 48
2. Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit 56
3. Étude de particules de 14 nm pour s'affranchir des effets de surface 69
4. Conclusions 79

Chapitre 4 : Application du recuit protégé aux nanoparticules de ferrite de cobalt **81**

1. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de $CoFe_2O_4$ 82
2. Influence du recuit sur la structure cristalline 84
3. Étude des propriétés magnétiques des particules de $CoFe_2O_4$ 89
4. Conclusions 100
5. Appendice : Calcul de la constante d'anisotropie 101

Chapitre 5 : Contrôle de l'anisotropie de nanoparticules de maghémite *via* le dopage au cobalt **103**

1. Des nanoparticules de maghémite dopées au cobalt 104
2. Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit 109
3. Conclusions 117

Conclusion générale **119**

Annexes **121**

Références **131**

Introduction générale

Les nanomatériaux sont principalement caractérisés par l'influence qu'à leur microstructure sur leurs propriétés et par les phénomènes nouveaux, non observés pour leurs pendants massifs, qu'elle peut engendrer. Ces derniers sont principalement dus à des corrélations fortes entre propriétés intrinsèques, distributions de taille et de forme, effets de taille finie ou de surface, et interactions entre particules. Plus spécifiquement, la réduction en taille pour des composés magnétiques donne lieu au superparamagnétisme, à une anisotropie magnétique accrue et à divers effets de surface,[1, 2] qui ont des répercussions importantes dans le domaine de l'enregistrement magnétique et des biotechnologies.[3, 4] Pour ce qui est du domaine biomédical, une attention particulière a été accordée aux nanoparticules de maghémite (γ-Fe_2O_3) et de magnétite (Fe_3O_4), pour des applications en tant qu'agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique,[5] comme vecteurs pour la délivrance ciblée de médicaments, la séparation et le marquage, ou encore le traitement des cancers par hyperthermie.[6]

L'aimantation à saturation et le champ coercitif, par exemple, sont connus pour dépendre fortement de la taille des particules magnétiques.[7] Le premier effet a été attribué à un désalignement des spins à la surface des particules,[8, 9, 10] dont on peut rendre compte par des calculs *ab initio* ou des simulations Monte Carlo.[11] En raison de cette forte corrélation entre dimensions des objets et comportement magnétique, une faible polydispersité en taille est souvent nécessaire afin d'obtenir des propriétés optimisées. Différents protocoles ont ainsi été proposés afin d'élaborer des particules ultra-fines,[12] comme la décomposition de précurseurs organométalliques en solvant à haut point d'ébullition qui conduit à des colloïdes souvent monodisperses.[13] Néanmoins, la coprécipitation en milieu aqueux[14] reste largement utilisée, car la toxicité des réactifs et leur coût sont moindres. En outre, cette méthode est très versatile, la taille des particules pouvant être contrôlée en changeant les conditions expérimentales telles que le pH, la concentration des précurseurs, la nature de la base utilisée ou la température.[15] Si une distribution en taille est généralement observée après synthèse, elle peut être réduite *a posteriori* par une étape de tri en taille, par centrifugation[16] ou floculation sélective par addition de sels.[17]

Cependant, différentes caractéristiques magnétiques sont souvent reportées pour une même taille moyenne de particules suivant le protocole de synthèse utilisé.[18, 19] Des résultats récents ont montré que ces différences pourraient être expliquées par le fait que la taille

des domaines magnétiques ne coïncide pas systématiquement avec la taille géométrique des objets.[20] Même pour des protocoles optimisés menant à des particules monodisperses de dimensions inférieures à la limite monodomaine, la taille moyenne des domaines magnétiques peut être bien plus faible que les dimensions des particules et leur distribution fortement élargie. Dans le cas des nanoparticules d'oxyde de fer, la présence de macles, de dislocations et de parois d'antiphase est supposée perturber l'établissement de couplages magnétiques à longue distance et ainsi avoir un effet délétère sur les propriétés magnétiques.[21, 20]

Les études relatives aux nanomatériaux magnétiques sont donc complexes, car il est nécessaire de tenir compte d'effets intrinsèques mais également extrinsèques en lien avec la distribution en taille des particules, une composition chimique non uniforme, ou une cristallinité réduite associée à la présence de défauts étendus ou de réarrangements atomiques locaux. Afin de mieux comprendre l'effet de défauts internes sur les propriétés magnétiques des nanoparticules, nous avons étudié l'influence de traitements thermiques post-synthèse réalisés sur des particules préformées de différents oxydes de fer préparées par coprécipitation à température ambiante. Comme de tels traitements conduisent à une agglomération éventuellement suivie d'un frittage et d'une coalescence des particules, il est difficile de séparer les effets liés à la cristallinité de ceux liés à la taille et à la force des interactions dipolaires magnétiques. Nous avons donc abordé cette étude par le biais d'un « recuit protégé », c'est-à-dire que les particules sont préalablement dispersées dans une matrice réfractaire inerte pour éviter leur grossissement lors du recuit. Une telle stratégie a déjà été utilisée pour stabiliser la phase $L1_0$ de nanoparticules de FePt, qui présente une anisotropie magnétocristalline particulièrement importante.[22] Elle a également été employée au laboratoire pour optimiser les propriétés de luminescence de nanoparticules d'oxydes, *via* l'augmentation du rendement quantique,[23] ou de la photo-stabilité.[24] L'avantage de ce protocole est que la distribution en taille du colloïde initial est conservée, même après un traitement thermique à 1000°C.[23] Il est également possible d'ajuster la charge en particules de telle sorte que les interactions dipolaires puissent être négligées, ce qui facilite l'interprétation des données magnétiques. Lors de cette thèse, la matrice choisie en raison de son inertie et de son caractère réfractaire est un liant de silice produit par voie sol-gel.

Cette stratégie de « recuit protégé » a été appliquée à différents ferrites de structure spinelle largement étudiés en vue d'applications biomédicales, comme la maghémite γ-Fe_2O_3 et le ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$. Dans une dernière partie, cette technique de recuit a été utilisée pour doper des nanoparticules de maghémite préformées par insertion d'ions Co^{2+} dans le réseau spinelle afin de moduler leur constante d'anisotropie magnétique.

1 Introduction

Sommaire

1 Les nanoparticules **9**
2 Les ferrites de structure spinelle **11**
2.1 La structure spinelle 11
2.2 La magnétite et la maghémite 12
2.3 Le ferrite de cobalt 12
3 Propriétés magnétiques des ferrites de structure spinelle **12**
3.1 Quelques rappels de magnétisme 13
3.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules 15
4 Importance d'un recuit pour optimiser les propriétés magnétiques **20**
4.1 Nécessité d'un recuit 21
4.2 Stratégie du recuit protégé 22
4.3 Recuit de nanoparticules d'oxydes de fer 23
5 Objectifs de la thèse **24**

1 Les nanoparticules

Les nanoparticules sont aujourd'hui au cœur de multiples débats quant à leur toxicité. Cette inquiétude grandissante quant à leurs effets sur notre santé est liée à leur utilisation de plus en plus massive que ce soit dans l'alimentation, les produits cosmétiques ou encore les protections solaires. En effet, du fait de leur taille nanométrique, ces particules peuvent pénétrer les barrières physiologiques (respiratoire, encéphalique, cutanée ou digestive) beaucoup plus facilement que leur pendant massif.

Utilisées depuis l'antiquité comme colorants pour la verrerie Romaine, pigments dans les peintures Maya et de façon plus marquée au Moyen-âge, comme source de la couleur exceptionnelle de certains vitraux de cathédrales, les nanoparticules n'ont véritablement été étudiées que depuis les années 80, suite à la mise au point de techniques de microscopie en champ proche qui permet de visualiser la matière à l'échelle atomique. L'engouement scientifique tient au fait que ces objets nanométriques présentent des propriétés nouvelles,

différentes des matériaux macroscopiques, qui de plus vont varier en fonction de leur taille, de leur forme ou encore de leur environnement. Deux raisons permettent d'expliquer ces phénomènes : le confinement (la taille des particules est inférieure aux grandeurs caractéristiques de certains phénomènes physiques) et l'augmentation du nombre d'atomes de surface par rapport à ceux de volume.

Deux approches de synthèse permettent l'obtention d'objets nanométriques. La première consiste à partir d'un matériau massif et à le fractionner afin de réduire sa taille, c'est l'approche « descendante » (ou top-down). La seconde au contraire, consiste en l'assemblage d'atomes ou de molécules, c'est l'approche « ascendante » (ou bottom-up). Cette dernière voie a pour avantages de permettre un meilleur contrôle de la taille des objets produits ainsi que de leur forme. L'importance de ces paramètres est illustré par la figure 1.1 : la couleur d'une solution colloïdale de nanoparticules d'or, due à l'absorption de la bande plasmonique de surface, dépend de ses caractéristiques morphologiques.

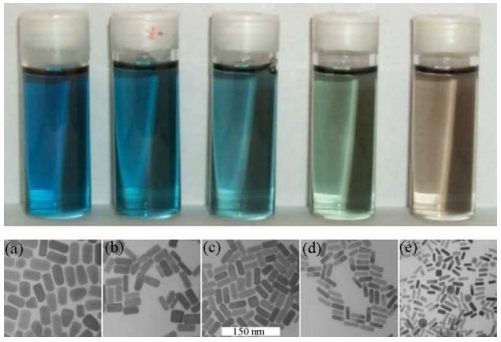

Figure 1.1: Solutions colloïdales de nanoparticules d'or en forme de bâtonnets et images de microscopie électronique en transmission des particules correspondantes. La couleur de la solution change en fonction de leur rapport d'aspect, longueur sur largeur.[25]

Les nanoparticules étudiées au cours de cette thèse sont des oxydes magnétiques de structure spinelle. Ici encore, le fait de diminuer la taille à l'échelle nanométrique conduit à des effets particuliers. La phase maghémite γ-Fe_2O_3, métastable à l'état massif, devient stable quand ses dimensions caractéristiques sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres.[26] Pour ce qui est des propriétés magnétiques, lorsque le coût en énergie associé à la création d'une paroi de Bloch ne compense plus le gain d'énergie magnétostatique, les particules deviennent monodomaine magnétique. L'originalité de ces particules tient au fait qu'au-dessus d'une température dite « de blocage », leur aimantation va fluctuer entre les différentes orientations des axes de facile aimantation. Chaque particule se comportera quasiment comme un centre paramagnétique présentant un spin « géant ». C'est le superparamagnétisme. Il en découle que même sous faible champ magnétique, une aimantation élevée est atteinte et que, quand ce champ est coupé, il n'y a pas de rémanence à l'inverse de ce qui est observé pour le matériau massif. Ces particules sont donc aisément manipulables par un gradient de champ magnétique externe. Cette propriété a été exploitée dans les années 70 pour la séparation magnétique (magnétophorèse) afin de concentrer ou de purifier des échantillons biologiques. En solution, l'absence de rémanence permet également de limiter l'agrégation des particules sous l'effet des interactions dipolaires magnétiques. Ajouté au fait que ces oxydes de fer sont stables en milieu physiologique, qu'ils peuvent traverser les membranes biologiques et que leur surface est fonctionnalisable, on peut les considérer comme de bons candidats en vue d'applications biomédicales.[4] Ils sont par exemple déjà utilisés en tant

qu'agents de contraste en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM),[5] et sont très étudiés en vue d'applications pour la destruction de cellules cancéreuses par hyperthermie,[6] pour la vectorisation ciblée de médicaments,[3] ou encore l'ingénierie tissulaire.[27]

2 Les ferrites de structure spinelle

2.1 La structure spinelle

La structure spinelle a pour formule générale AB_2X_4 où A et B sont des cations et X un anion. La maille élémentaire comporte 8 unités formulaires. Les 32 anions forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel les cations s'insèrent en sites interstitiels. Ainsi, un huitième des sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques sont occupés. Le groupe d'espace associé est $Fd\overline{3}m$. Cette structure peut être décrite comme un enchainement d'octaèdres et de tétraèdres comme représenté en figure 1.2. Les octaèdres sont reliés entre eux par les côtés et aux tétraèdres par les sommets, les tétraèdres sont donc chacun reliés à 12 octaèdres. Cette structure est adoptée par les différents composés étudiés dans le cadre de cette thèse, c'est-à-dire la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite (γ-Fe_2O_3) et le ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$).

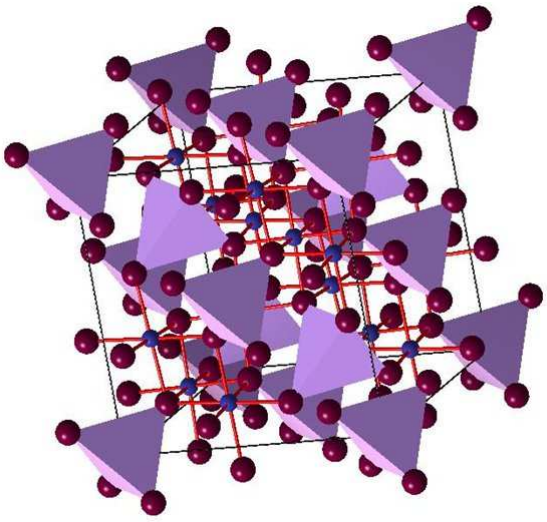

Figure 1.2: Représentation de la structure spinelle. Les anions sont représentés en bordeaux, les cations en sites octaédriques en bleu et les sites tétraédriques occupés en parme. La maille élémentaire est représentée en traits pleins.

Il existe en fait plusieurs types de structure spinelle selon la manière dont se répartissent les cations A et B dans les sites interstitiels. La spinelle dite « normale » a pour formule $(A)[B_2]X_4$ et celle dite « inverse », $(B)[AB]X_4$, les cations entre crochets étant dans les sites octaédriques et ceux entre parenthèses en sites tétraédriques. Il existe également des spinelles totalement désordonnées dites « mixtes ». On peut alors définir un paramètre x, appelé taux d'inversion, correspondant à la fraction de cations A dans les sites octaédriques. La formule générale pour une structure mixte est donc : $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]X_4$. Pour $x = 0$, on retrouve la structure normale et pour $x = 1$, celle inverse. Le placement des ions A et B en sites tétraédriques ou octaédriques dépend essentiellement de l'énergie de stabilisation par le champ cristallin.

2.2 La magnétite et la maghémite

La magnétite (Fe_3O_4) est un oxyde mixte contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de structure spinelle inverse. L'inversion est due au fait que les ions ferriques (de terminaison électronique d^5 en configuration haut spin) ne sont pas stabilisés par le champ cristallin, que ce soit dans un environnement tétraédrique ou octaédrique. Les ions ferreux (d^6) étant plus stabilisés en champ octaédrique, ils iront se placer préférentiellement dans les sites octaédriques. Sa formule développée peut s'écrire comme : $(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$.

L'oxydation de la magnétite conduit à la maghémite γ-Fe_2O_3 : le fer est alors uniquement à l'état trivalent. Il s'en suit la formation de lacunes cationiques dans les sites octaédriques afin de compenser les charges. Sa formule est : $(Fe^{3+})[Fe^{3+}{}_{5/3}\diamondsuit_{1/3}]O_4$ où le symbole $\diamondsuit$ représente une lacune. Si ces lacunes sont réparties de façon ordonnée dans le réseau, la maghémite présente une symétrie réduite, cubique (groupe d'espace $P4_332$) ou tétragonale (groupe d'espace $P4_32_12$). Si au contraire, les lacunes sont distribuées de manière aléatoire, il n'y a pas de changement de symétrie par rapport à la magnétite. La maghémite appartient alors au même groupe d'espace, $Fd\overline{3}m$.

2.3 Le ferrite de cobalt

Comme les ions Fe^{3+} ne sont pas plus stabilisés en sites octaédriques qu'en sites tétraédriques, au contraire des ions Co^{2+} (haut spin, d^7), le ferrite de cobalt est supposé être dans une configuration spinelle inverse, avec tous les ions Co^{2+} placés en sites octaédriques. Cependant, on peut trouver dans la littérature de nombreux exemples de ferrite de cobalt, que ce soit à l'état massif ou sous forme de nanoparticules présentant un taux d'inversion différent de 1.[28, 29, 30, 31] La méthode de synthèse et l'histoire thermique semblent avoir un effet significatif sur la distribution cationique comme montré dans la référence [30] qui décrit le cas de particules de 8 nm synthétisées *via* différents protocoles. Celles produites par synthèse basse température (coprécipitation, éventuellement en micro-émulsion) ont un taux d'inversion de 0,75 alors que celles synthétisées par décomposition de précurseurs organométalliques présentent un taux d'inversion de 0,93. Ce dernier est comparable à celui mesuré pour un échantillon massif de référence produit par traitement thermique à haute température réalisé sur une poudre de nanoparticules synthétisées par coprécipitation. La taille des particules semble également être un paramètre important. Pour un même procédé de synthèse, ici la combustion d'un sol composé d'acide citrique et de sels de Fe^{3+} et de Co^{2+}, les particules de 10 nm de diamètre ont un taux d'inversion de 0,71 alors que celles de 20 nm ont un taux d'inversion de 0,95.[29]

3 Propriétés magnétiques des ferrites de structure spinelle

L'objectif des paragraphes qui suivent est de donner un bref rappel des notions de magnétisme nécessaires pour aborder l'étude des propriétés magnétiques des oxydes de structure spinelle, plus particulièrement sous forme de nanoparticules monodomaines.

3.1 Quelques rappels de magnétisme

Le magnétisme de la matière est caractérisé par trois phénomènes principaux :

- la formation du moment magnétique à l'échelle des atomes ;
- l'établissement d'un ordre magnétique résultant de l'interaction entre les moments atomiques ;
- les interactions avec le réseau cristallin qui engendrent une anisotropie magnétocristalline, c'est-à-dire que les moments magnétiques des atomes tendent à s'aligner selon une direction cristallographique particulière.

On doit distinguer trois types de comportement magnétique : d'une part, le diamagnétisme, présent dans toute substance, où la susceptibilité magnétique (définie comme le rapport de l'aimantation M sur le champ magnétique appliqué H) est faible et négative. Le paramagnétisme est lui caractéristique de systèmes présentant des spins non appariés pour lesquels la susceptibilité est positive. Certains matériaux présentent au contraire un arrangement magnétique spontané (*i.e.* même en l'absence d'un champ magnétique extérieur) résultant de l'alignement des moments magnétiques des atomes du fait d'une interaction forte dite d'échange. Cet alignement se produit au-dessous d'une température critique, appelée température de Curie dans le cas d'un alignement parallèle (ordre ferromagnétique) ou antiparallèle sans compensation des moments (ordre ferrimagnétique), ou température de Néel dans le cas d'un alignement antiparallèle avec compensation des moments magnétiques (ordre antiferromagnétique). Pour des températures supérieures à ces températures critiques, les fluctuations thermiques suppriment l'ordre magnétique, le matériau perd son aimantation spontanée et apparaît comme paramagnétique. Dans la suite, l'étude sera restreinte aux seuls composés ferro(i)magnétiques. Pour introduire le superparamagnétisme, il est nécessaire de revenir sur le comportement magnétique des matériaux massifs et notamment sur leur anisotropie et leur mécanisme d'aimantation.

3.1.1 Ordre magnétique : le cas des ferrites de structure spinelle

Pour la magnétite, du fait de la présence d'ions Fe^{2+} et d'ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques, un transfert électronique de site à site est possible. L'électron à la base apparié dans l'une des orbitales t_{2g} de l'ion Fe^{2+} va pouvoir passer sur une orbitale de même symétrie d'un ion ferrique voisin. Cette délocalisation va favoriser un ordre ferromagnétique des moments des ions en site octaédrique (couplage de double échange).

Les ions présents dans les sites tétraédriques ne participent pas à ce transfert, car l'énergie de leurs orbitales ne permet pas leur hybridation. Cependant, les interactions de superéchange (liées au recouvrement indirect des orbitales métalliques via celles d'un ligand) vont induire un couplage antiferromagnétique des moments des ions présents en sites octaédrique et tétraédrique. Le moment magnétique d'une unité formulaire sera alors la somme algébrique des moments portés par les électrons célibataires dans chaque site interstitiel. Ainsi, la magnétite possède un moment magnétique de 4 μ_B, cf. figure 1.3.

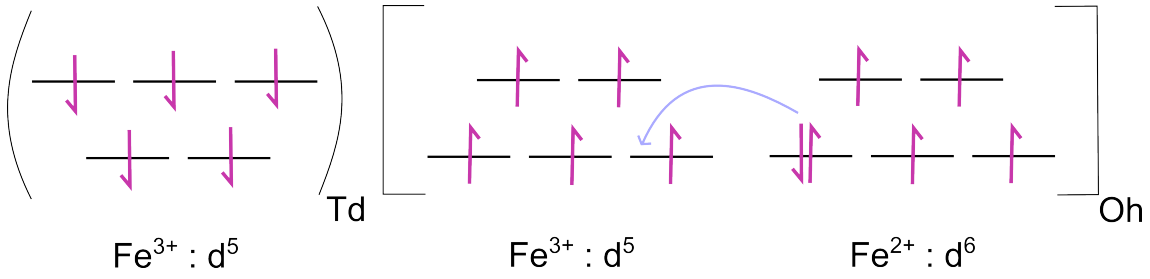

Figure 1.3: Représentation schématique des interactions de double échange et de superéchange entre les ions fer en sites octaédriques (notés Oh) et en sites tétraédriques (Td) dans le cas de la magnétite.

A l'inverse, pour la maghémite et le ferrite de cobalt, les couplages de double échange n'interviennent pas. Les interactions de superéchange antiferromagnétique entre sites tétraédriques et octaédriques sont dominantes par rapport aux couplages entre sites de même nature. La maghémite et le ferrite de cobalt sont donc des composés ferrimagnétiques. Pour la maghémite, de formule $Fe_{8/3}O_4$, le moment total est de $(5/3.5\,\mu_B) - 5\,\mu_B = 3.33\,\mu_B$ par formule. Dans le cas du ferrite du cobalt, le moment magnétique va dépendre du taux d'inversion. La formule générale étant $(Co_{1-x}Fe_x)[Co_xFe_{2-x}]O_4$, le moment magnétique vaudra $5.(2-x) + 3x - (3.(1-x) + 5x) = 7 - 4x\ \mu_B$ par formule.

3.1.2 Notions d'anisotropie magnétique

Il faut distinguer plusieurs types d'anisotropie magnétique. L'anisotropie magnétocristalline et celle de forme sont les plus courantes. L'anisotropie magnétocristalline provient de l'existence du champ cristallin qui couple les moments magnétiques orbitaux au réseau cristallin. Elle traduit la dépendance de l'aimantation d'un monocristal à la direction du champ magnétique appliqué par rapport aux axes cristallographiques de ce même cristal et peut être représentée par une énergie libre. Cette énergie est minimale lorsque le champ est aligné selon les axes de « facile aimantation » du cristal. Par exemple, dans le cas de la magnétite et de la maghémite, les directions <111> sont des axes de facile aimantation.[32] L'anisotropie de forme est une conséquence du couplage dipolaire. L'énergie dipolaire, issue de l'interaction entre le champ démagnétisant et la distribution d'aimantation, dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme de l'échantillon. Elle sera minimisée si l'aimantation du système s'aligne selon sa plus grande dimension. Elle est souvent dominante par rapport aux autres formes d'anisotropie, et impose la direction de l'aimantation à l'équilibre en l'absence de champ extérieur.

Pour les matériaux nanostructurés, ou à base de nanoparticules, une troisième source d'anisotropie peut devenir déterminante. Il s'agit de l'anisotropie de surface, qui résulte du fait que les atomes de surface ont un environnement de plus faible symétrie que ceux de cœur. Cette brisure de symétrie peut favoriser une orientation du moment magnétique atomique perpendiculaire à la surface.[33] Ce type d'anisotropie intervient principalement pour les films ultra-minces et les particules de taille nanométrique, pour lesquels le rapport entre le nombre d'atomes de surface et le nombre d'atomes de volume devient important. Du fait de cette contribution, la constant d'anisotropie effective des matériaux à base de nanoparticules peut être supérieure à celle du matériau massif correspondant, de un à deux ordres

de grandeur.[34, 1] Dans ce cas, l'anisotropie de surface peut imposer sa symétrie, considérée comme uniaxiale (avec un seul axe de facile aimantation), bien que l'anisotropie magnéto-cristalline des oxydes de structure spinelle soit de symétrie cubique.

3.1.3 Mécanisme d'aimantation : domaines de Weiss et parois de Bloch

Afin de minimiser l'énergie dite de champ démagnétisant, résultant de l'action de la matière aimantée sur elle-même, le matériau magnétique se divise en domaines (domaines de Weiss) qui diffèrent par la direction et/ou l'orientation de leur aimantation. Ces domaines sont séparés par des parois dites de Bloch. Elles peuvent se déplacer lors de l'application d'un champ magnétique, favorisant l'expansion des domaines dans lesquels l'aimantation est alignée suivant la direction du champ appliqué. Ceci est à l'origine de l'aimantation rémanente et du cycle d'hystérésis, observés lors d'une mesure de l'aimantation d'un matériau ferro- ou ferrimagnétique en fonction du champ appliqué.

3.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules

3.2.1 Cas des particules monodomaines

La conséquence majeure de la diminution en taille des particules magnétiques est que leur diamètre devient inférieur à une valeur critique en dessous de laquelle la création de parois de Bloch devient défavorable.[35, 4] En effet, réduire l'énergie de champ démagnétisant revient à diminuer le volume du domaine aimanté et à créer des parois de domaine. Cette création a un coût, $\gamma.S$, où S est la surface de la paroi et γ son énergie superficielle. Lorsque ce coût devient trop important, c'est-à-dire pour les rapports S/V importants (V étant le volume de la particule), les particules ne sont composées que d'un seul domaine magnétique et sont dites « monodomaine ».

On peut déterminer la taille en dessous de laquelle une structure monodomaine est plus stable que toute autre répartition de l'aimantation. Cette taille critique, pour des particules sphériques, s'obtient en comparant l'énergie libre d'une distribution d'aimantation uniforme à celle d'une répartition en deux domaines égaux, *i.e.* par création d'une paroi. Ce diamètre critique d_C vaut : $d_C \approx \frac{9\gamma}{\mu_0 {M_S}^2}$ où γ est l'énergie de paroi, proportionnelle à la racine de la constante d'anisotropie, exprimée par unité de surface et M_S est l'aimantation à saturation du matériau. Pour la magnétite et la maghémite, ce diamètre critique est d'environ 30 nm,[36] alors que pour le ferrite de cobalt, il est d'environ 40 nm.[37]

3.2.2 Activation thermique et superparamagnétisme

Considérons une particule magnétique monodomaine d'anisotropie uniaxiale, c'est-à-dire qui ne présente qu'un seul axe de facile aimantation. En champ nul, les deux directions de l'aimantation le long de l'axe facile sont d'énergie égale. Une barrière d'énergie $E_B = KV$, où K est la constante d'anisotropie effective et V le volume de la particule, sépare ces deux

états, cf. figure 1.4. À basse température, l'énergie thermique ne permet pas le franchissement de cette barrière, l'aimantation de chaque particule reste donc bloquée selon l'une des deux directions. La particule apparaît alors comme « ferro(i)magnétique » car ses cycles $M(H)$ présentent une hystérèse qui traduit cette fois la rotation cohérente de l'ensemble des moments atomiques et non plus des processus de nucléation et de propagation des parois de domaines.

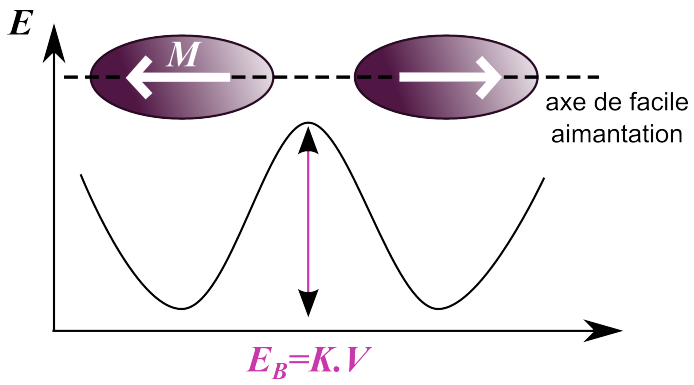

Figure 1.4: Représentation schématique des deux orientations possibles de l'aimantation selon l'axe facile et de la barrière d'énergie qui sépare ces deux états.

Le temps caractéristique de franchissement de cette barrière d'énergie E_B est donné par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 . \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \tag{1.1}$$

où τ_0 est le temps intrinsèque de retournement de l'aimantation ($\tau_0 \approx 10^{-9}$ s). Pour des particules de petite taille, l'énergie $E_B = K.V$ prend des valeurs faibles, qui peuvent devenir comparables à l'énergie thermique.

Au-dessus d'une température T_B dite de blocage, l'énergie thermique $k_B T$ devient supérieure à l'énergie d'anisotropie $K.V$: il y a fluctuation de l'aimantation entre les deux directions de l'axe de facile aimantation, mais les moments magnétiques atomiques restent couplés entre eux au sein de la particule. La particule est dite superparamagnétique.

La valeur de T_B dépend du temps d'acquisition τ_m de la mesure selon la formule :

$$E_B = K.V \approx k_B . T_B . \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \tag{1.2}$$

Dans le cas de nanoparticules de volume connu, on peut déduire la constante d'anisotropie magnétique à partir de la valeur de la température de blocage. Dans le cas d'une mesure magnétique réalisée avec un magnétomètre à SQUID, le temps de mesure est typiquement égal à 100 secondes, le rapport $\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)$ vaut alors 25.

3.2.3 Évolution du champ coercitif avec la taille des particules

Dans le cas de particules monodomaines, le retournement de l'aimantation est supposé impliquer un mécanisme de rotation cohérente des spins, au contraire des plus grosses particules où la nucléation et le déplacement de parois de Bloch interviennent également. Si l'on considère une nanoparticule aimantée n'interagissant pas avec d'autres, et que l'on applique un champ magnétique selon l'axe facile mais dans le sens opposé à l'aimantation initiale (cf. figure 1.5), son énergie s'écrit comme la somme de l'énergie d'anisotropie et de l'énergie Zeeman soit, $E(H,\theta) = K.V\sin^2(\theta) + H.M_S.V\cos(\theta)$ avec θ l'angle entre l'axe facile et l'aimantation.[7]

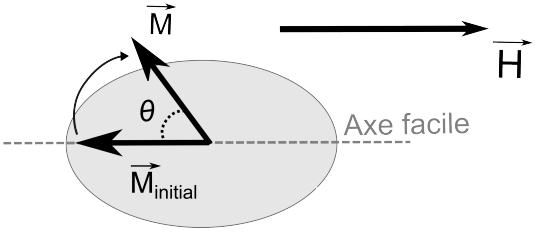

Figure 1.5: Représentation schématique du retournement de l'aimantation d'une particule placée dans un champ magnétique de sens opposé à celui de son aimantation initiale.

De cette expression, on peut calculer la valeur de l'angle θ où l'énergie E est maximale, il vaut $\theta = \cos^{-1}(H.M_S/2K)$. Sachant que la barrière d'énergie, $\triangle E$ est la différence entre l'énergie de l'état initial ($\theta = 0$) et celle de ce maximum, on en déduit la formule $\triangle E(H) = E_B = K.V.\left(1 - \frac{H.M_S}{2K}\right)^2$. Cette énergie de barrière étant égale à $25k_BT$ lors du retournement de l'aimantation, c'est-à-dire pour un champ appliqué égal au champ coercitif (*i.e.* $\triangle E(\mu_0 H_C) = 25k_BT$), on aboutit à la relation suivante pour une assemblée de particules de même volume V et sans interaction :

$$\mu_0 H_C(T) = \frac{2K}{M_S}\left[1 - \left(\frac{25k_BT}{KV}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{1.3}$$

Dans le cas d'une assemblée de nanoparticules orientées aléatoirement, il a été montré que le champ coercitif ne varie plus en $T^{\frac{1}{2}}$ mais en $T^{\frac{3}{4}}$, soit[38] :

$$\mu_0 H_C(T) = \frac{0.96K}{M_S}\left[1 - \left(\frac{25k_BT}{KV}\right)^{\frac{3}{4}}\right] \tag{1.4}$$

Dans les deux cas, le champ coercitif augmente avec le volume des particules.

Lorsque les particules deviennent polydomaines ($d > d_C$), leur champ coercitif devrait être égal au champ d'anisotropie, $\frac{2K}{M_S}$, champ nécessaire au processus de nucléation d'une paroi de Bloch, et également ne pas dépendre de leur taille. Cependant, il a été observé expérimentalement que H_C diminue quand le volume des particules augmente. Cette tendance peut être expliquée qualitativement par la présence de défauts comme des dislocations et par la rugosité à la surface des particules qui tendent à diminuer le champ nécessaire à la création

de parois de domaines. Si l'on considère une particule de taille importante, la probabilité de présence de tels défauts est plus grande que dans le cas de plus petites particules, d'où un champ coercitif plus faible. Cette tendance, ainsi que la variation de H_C dans le cas de particules monodomaines, sont schématisées en figure 1.6.

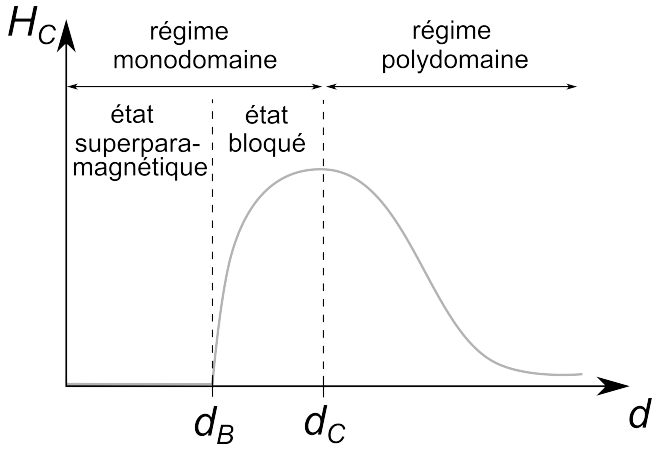

Figure 1.6: Évolution du champ coercitif (H_C) avec le diamètre (d) d'une particule. d_B se réfère au diamètre de blocage, c'est-à-dire le diamètre au-dessous duquel les particules sont dans l'état superparamagnétique à la température T considérée, et d_C au diamètre de transition mono/polydomaine.

3.2.4 Influence des défauts sur la structure magnétique des nanoparticules

Cas de la surface

Réduire la taille des particules à quelques nanomètres implique qu'une proportion non négligeable des atomes se trouve à leur surface. Le changement d'environnement des atomes de surface, résultant de l'abaissement de leur coordinance, crée une anisotropie locale, de direction souvent différente de l'anisotropie magnétocristalline. Les moments magnétiques tendent alors à se placer perpendiculairement à la surface,[39, 40, 41] plutôt qu'à s'aligner sur le champ magnétique appliqué, ou en l'absence de champ, sur l'axe de facile aimantation du cristal. Les structures magnétiques de différentes nanoparticules ont été modélisées à partir de calculs *ab initio*[42] ou de simulations Monte Carlo.[11] Une illustration est donnée en figure 1.7 pour une particule de maghémite de 4 nm de diamètre.

A température ambiante, les spins de surface peuvent fluctuer entre des minima locaux,[43, 44] donnant lieu à un comportement de type paramagnétique. Il s'en suit une forte diminution de l'aimantation globale du matériau, qui est souvent décrite dans la littérature comme une couche « magnétiquement morte ». En revanche, à basse température, ces spins sont bloqués dans des directions dépendantes de l'anisotropie locale, c'est-à-dire non colinéaires aux spins de « cœur » et contribuent à l'aimantation totale de manière complexe. La présence d'une couche de spins désalignés en surface des particules a également été montrée expérimentalement par de nombreux groupes par spectroscopie Mössbauer ou à partir de mesures d'aimantation à différentes températures.[43, 10, 8]

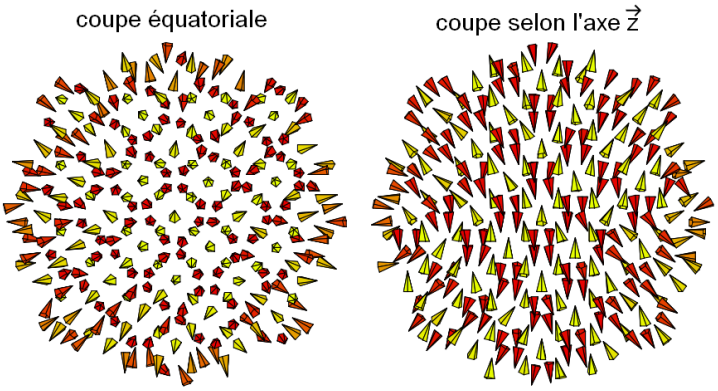

Figure 1.7: Simulation Monte Carlo d'une nanoparticule de maghémite de 4 nm de diamètre.[11] Une coupe équatoriale et une coupe selon l'axe $\vec{z}$ (le long du champ magnétique appliqué) sont présentées.

Défauts de volume, lacunes, impuretés ou dislocations

A une même taille nominale, de grandes disparités de propriétés magnétiques ont été rapportées pour des nanoparticules de maghémite synthétisées selon différentes méthodes. Une partie de ces disparités pourrait venir d'une polydispersité en taille différente entre les échantillons car à ces échelles, les propriétés magnétiques, notamment l'aimantation à saturation, varient de façon importante avec la taille des particules (cf. figure 1.8). De nouveaux protocoles ont donc été mis au point afin d'obtenir des particules monodisperses, comme les synthèses basées sur la décomposition de précurseurs organométalliques,[13] ou le tri en taille des particules post-synthèse par centrifugation différentielle[16] ou floculation sélective par addition de sels.[17]

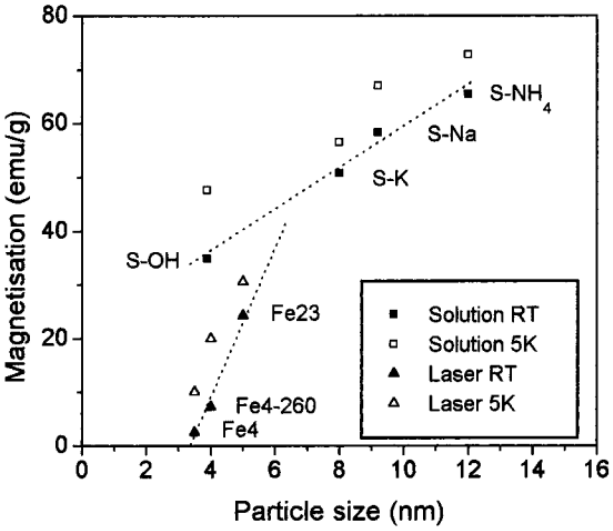

Figure 1.8: Variation de l'aimantation à saturation à 5 K et à température ambiante en fonction de la taille pour des nanoparticules de maghémite synthétisées par coprécipitation (carrés) ou par pyrolyse laser (triangles).

Néanmoins, les résultats expérimentaux semblent mettre en avant le fait qu'il subsiste des différences de propriétés magnétiques : les synthèses réalisées à basse température conduisent

souvent à des particules dont les propriétés magnétiques sont plus éloignées de celles du matériau massif que celles élaborées à plus haute température, par exemple en solvant à haut point d'ébullition.[45, 18, 46, 19] Cette différence de comportement pourrait venir de la température d'élaboration et a été attribuée à la présence de défauts cristallins dans le volume des particules. L'influence de défauts sur la structure de spins a d'ailleurs été prédite à partir de calculs par S. Morup (cf. figure 1.9). Il a ainsi montré que la présence de lacunes ou d'impuretés diamagnétiques dans le réseau cristallin d'un composé ferrimagnétique induit un désalignement des moments magnétiques situés à leur voisinage direct.[9]

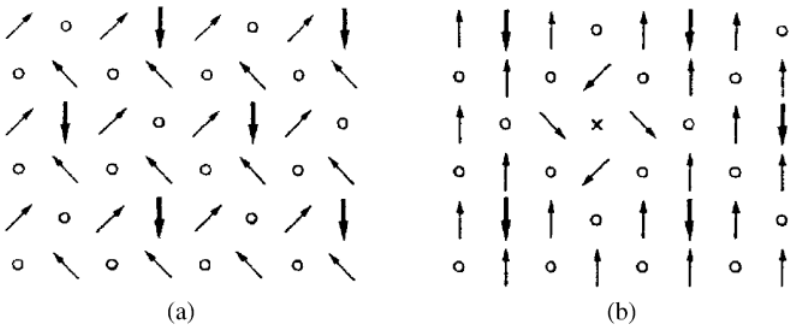

Figure 1.9: Calculs de la structure magnétique d'un composé ferrimagnétique à 2 dimensions présentant des lacunes ordonnées périodiquement (a) ou dans le cas d'une substitution par un ion diamagnétique en site tétraédrique (b). Les flèches en traits épais correspondent aux sites tétraédriques, celles en traits fins aux sites octaédriques, les cercles vides aux lacunes et la croix à un ion diamagnétique, d'après S. Morup.[9]

Dans le cadre des oxydes mixtes (MFe_2O_4), un autre type de défaut est lié au désordre de composition et à la distribution des cations M^{2+} et Fe^{3+} entre les sites octaédriques et tétraédriques. En effet, changer la répartition des ions magnétiques joue sur la force des interactions d'échange,[47] et donc sur l'angle entre les moments des ions en sites tétraédriques et octaédriques.[48]

Les défauts, qu'ils soient en surface ou dans le volume des particules, induisent donc un désalignement des moments magnétiques. Ils peuvent être à l'origine de changements importants des propriétés magnétiques des nanoparticules, notamment d'une diminution de leur aimantation à saturation.

4 Importance d'un recuit pour optimiser les propriétés magnétiques de nanoparticules de ferrite

Les propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxydes de fer de structure spinelle sont étudiées pour différents types d'applications comme le stockage de l'information ou encore la biomédecine. Ces nanoparticules sont actuellement utilisées en tant qu'agents de contraste en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) et sont également considérées pour la vectorisation de médicaments ou la destruction de cellules cancéreuses par hyperthermie. La maghémite (γ-Fe_2O_3) est l'oxyde de structure spinelle le plus étudié, car il correspond à la

forme la plus oxydée des oxydes de fer et est donc très stable, notamment en milieu physiologique. Les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), présentent une aimantation à saturation plus élevée mais s'oxydent très rapidement sous air et sont donc souvent composées d'un cœur de magnétite et d'une coquille de maghémite. Le ferrite de cobalt est également très étudié en raison de sa grande anisotropie magnétocristalline.

4.1 Nécessité d'un recuit

Du fait de leurs nombreuses applications potentielles, beaucoup de chercheurs s'intéressent actuellement à la compréhension et à l'amélioration des propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite et de maghémite. En effet, l'aimantation à saturation des nanoparticules de maghémite et de magnétite est généralement beaucoup plus faible que celle de leurs pendants massifs. Deux causes majeures ont été évoquées pour expliquer ce phénomène. La première est liée à l'augmentation du rapport surface sur volume, inhérent à la réduction en taille dans le domaine du nanomètre.[33] La deuxième serait liée à la présence de défauts cristallins dans le volume des particules,[9] et donc au procédé de synthèse utilisé.

Une première manière de réduire le désordre dans la structure magnétique consiste à rétablir la coordination des atomes de fer de surface. Une stratégie proposée repose sur la fonctionnalisation par des groupements coordinants. Il a ainsi été observé que la fonctionnalisation de la surface d'oxyde de fer par des groupements phosphates ou phosphonates permettait de diminuer le désordre de spin en surface,[8, 49] au contraire des groupements carboxylates, qui l'accroissent.[49]

Une seconde stratégie consiste à éliminer les défauts cristallins présents dans le volume. Pour ce faire, des synthèses dans des solvants à haut point d'ébullition ont été développées, notamment par décomposition de précurseurs organométalliques. Souvent, les particules synthétisées présentent des propriétés magnétiques similaires à celles des matériaux massifs.[19] Cependant, des résultats récents ont montré que dans certains cas, que ce soit par synthèse en une seule étape,[20] ou par utilisation de germes préformés suivie d'une reprise de croissance,[21] les particules obtenues n'étaient pas parfaitement cristallisées. Une illustration de ce dernier exemple est donnée en figure 1.10 qui montre un cliché MET d'une particule et une analyse PPA (Peak Pair Analysis) de cette image menant à une cartographie des contraintes au sein de la particule. On peut y voir la présence de zones contraintes bien que les particules soient monocristallines.

Une autre possibilité pour obtenir des particules ne présentant pas de défauts dans le volume consiste à effectuer des traitements thermiques post-synthèse. Cependant, un tel traitement réalisé sur des nanoparticules va inévitablement provoquer leur grossissement et leur agglomération. L'interprétation des données magnétiques sera donc très compliquée car la variation de taille des particules induit également des changements de propriétés magnétiques (cf. section 3). Il ne sera donc pas possible de corréler les évolutions observées à la seule élimination de défauts cristallins. Afin de résoudre ce problème, il convient de séparer les particules, en les dispersant dans une matrice réfractaire et inerte avant de les traiter thermiquement.

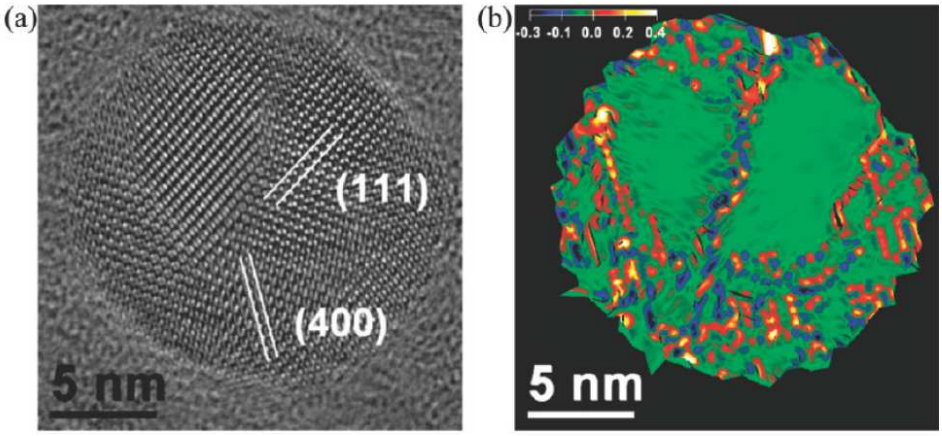

Figure 1.10: (a) Cliché MET d'une particule d'oxyde de fer synthétisée par décomposition de pentacarbonyle de fer et (b) cartographie des contraintes (ici en dilatation) obtenue par la méthode Peak Pair Analysis à partir du cliché MET précédent, d'après la référence [21].

4.2 Stratégie du recuit protégé

4.2.1 Choix de la matrice

Plusieurs matrices étaient envisageables *a priori*, à base de polymères,[50, 51] de solides ioniques comme NaCl,[22] ou encore d'oxydes réfractaires comme l'alumine,[52] l'oxyde de magnésium,[53] ou la silice.[23, 54] Les polymères se décomposent à relativement basse température et ne permettent pas d'effectuer des traitements thermiques au-delà de 300-400°C. La température de fusion de NaCl, de 800°C, est plus faible que celle des oxydes cités plus haut. Par ailleurs, l'utilisation de solutions salines concentrées ne permet pas de maintenir un état colloïdal pour des particules d'oxyde de fer stabilisées par répulsion électrostatique. Il est alors difficile d'envisager une dispersion homogène dans la matrice.

Différents oxydes réfractaires restaient possibles, notre choix s'est toutefois porté sur la silice, notamment du fait de la bonne connaissance de sa préparation et de ses propriétés au laboratoire. Elle avait d'ailleurs été utilisée pour le recuit de différentes nanoparticules à base d'oxyde étudiées pour leurs propriétés luminescentes[24, 23] ou pour induire une activité photocatalytique dans le visible du dioxyde de titane par dopage à l'azote.[23]

4.2.2 Schéma du protocole de recuit

Le protocole de recuit mis en œuvre dans le cadre de cette thèse est schématisé en figure 1.11. Un précurseur de silice préalablement hydrolysé va être ajouté à une solution colloïdale acidifiée de nanoparticules. Sa condensation va ensuite conduire à la formation d'un réseau polymérique de silice séparant les particules. Il en résulte un composite homogène de nanoparticules dispersées dans la silice, qui pourra ensuite être traité thermiquement.

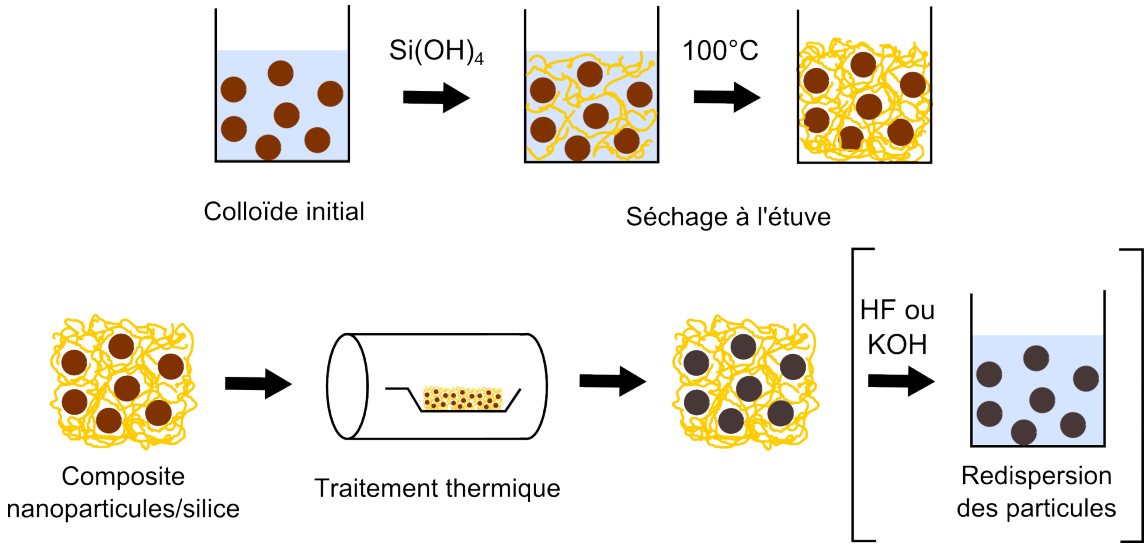

Figure 1.11: Représentation schématique du procédé de recuit protégé utilisé au cours de cette thèse.

Les particules recuites peuvent ensuite être redispersées en solution par dissolution de la matrice de silice par ajout d'acide hydrofluorique (HF) ou de potasse (KOH). Une étude précédente réalisée par G. Mialon au cours de sa thèse a montré qu'il était possible d'accélérer la cinétique de dissolution de la matrice en associant un agent porogène avant condensation,[23] comme le copolymère tribloc PE6800. En effet, après calcination à 375°C, l'agent porogène est éliminé conduisant à une silice moins dense.

4.3 Recuit de nanoparticules d'oxydes de fer

4.3.1 Élimination de défauts de volume et/ou de surface par traitement thermique

Dans les chapitres 2 et 3, nous présentons les résultats d'une première étude relative à l'effet d'un recuit protégé sur des nanoparticules de maghémite synthétisées par coprécipitation de sels ferreux et ferrique en milieu ammoniacal. Ce procédé de synthèse est couramment employé et il a été suggéré que la réduction d'aimantation observée pour ce type de particules venait d'une faible cristallinité associée au mode de synthèse « basse température » employé.[55]

Le chapitre 2 présente la voie de synthèse retenue et la dispersion des particules formées dans une matrice de silice sol-gel. Ce chapitre s'attache à démontrer l'absence d'impuretés paramagnétiques dans les échantillons composites. Y est également évoqué l'effet de la dispersion en matrice sur les propriétés magnétiques des particules. L'accent est mis sur l'importance de la dilution lors des mesures magnétiques, afin de minimiser l'effet des interactions dipolaires. La variation atypique de l'aimantation à 5 T en fonction de la température a été attribuée à la présence de spins en situation de couplage faible, non alignés sur le champ magnétique appliqué.

Le chapitre 3 regroupe les résultats du recuit protégé sur les composites Fe_2O_3/SiO_2. Deux tailles de particules ont été étudiées, 7 et 14 nm, pour lesquelles l'influence de la couche de

surface est plus ou moins déterminante. Il est ainsi possible de séparer les effets venant des défauts de surface et de volume, et de mieux comprendre leur influence sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de maghémite.

Une étude similaire réalisée sur des particules de ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$, également synthétisées par coprécipitation et dispersées en matrice de silice, est présentée dans le chapitre 4. Le cobalt est un ion très anisotrope, dont la valeur de la constante d'anisotropie dépend de son environnement.[56] Sa répartition entre les sites tétraédriques et octaédriques est donc à l'origine de forts changements des propriétés magnétiques. L'objectif était ici de préciser l'évolution du taux d'inversion avec la température de recuit, et son influence sur les propriétés magnétiques.

4.3.2 Moduler les propriétés magnétiques grâce au recuit protégé

De manière générale, afin d'obtenir des nanoparticules avec des propriétés magnétiques précises en vue d'un type d'application donné, il convient de réaliser de nombreuses synthèses afin de déterminer les conditions opératoires menant aux propriétés recherchées. Ainsi la composition, la taille, la forme et/ou la structure cristalline des particules peuvent être modulées. La stratégie de recuit protégé abordée dans le cadre de cette thèse, permet une étude approfondie de l'influence des défauts cristallins sur la structure magnétique, mais peut également servir à modifier la composition chimique par dopage par exemple, tout en conservant la taille des particules.

Les oxydes de fer ont une capacité d'adsorption d'ions en solution assez élevée, et de plus réversible,[57] qui en font de bons candidats pour des applications de type dépollution par exemple.[58] Selon le type d'ion inséré, des modifications de propriétés magnétiques sont attendues. Il a ainsi été observé que la simple adsorption d'ions Co^{2+} permet une augmentation importante de l'anisotropie magnétique.[59, 60] La stratégie de recuit protégé a donc été utilisée afin d'augmenter et de contrôler la constante d'anisotropie de particules de maghémite. Le chapitre 5 présente deux protocoles de dopage, l'un par coprécipitation d'ions Fe^{3+}, Fe^{2+} et Co^{2+} et le second par adsorption d'ions Co^{2+} sur des particules de maghémite préformées. Pour ces deux types d'échantillon, les propriétés magnétiques et leur évolution après traitement thermique sont comparées à celles des particules de maghémite non dopées, afin de séparer l'effet du recuit des défauts structuraux de l'influence du dopage au cobalt. Moduler la constante d'anisotropie de particules de maghémite a un intérêt notamment pour la destruction de cellules cancéreuses par hyperthermie, la chaleur fournie par unité de temps dépendant fortement de la taille[6] et de la constante d'anisotropie des particules.[61] Cette étude a également permis d'observer l'effet de l'insertion d'une faible quantité d'ions anisotropes sur le désordre magnétique.

5 Objectifs de la thèse

Lors de cette thèse, une stratégie de recuit protégé de nanoparticules d'oxydes de fer (maghémite et ferrite de cobalt) a été mise en œuvre afin d'améliorer leur cristallinité et/ou de changer leur composition locale et ce sans grossissement ni agglomération des grains. Une

matrice de silice produite par voie sol-gel, préalablement étudiée au laboratoire, a été retenue car elle est diamagnétique mais également réfractaire et inerte. Le recuit haute température des composites a tout d'abord permis d'étudier l'impact de différents défauts structuraux sur les propriétés magnétiques. Puis, cette même stratégie de recuit protégé a permis de moduler les propriétés magnétiques de particules de maghémite par dopage avec des ions Co^{2+}.

2

Étude de la dispersion de nanoparticules de maghémite en matrice de silice

Sommaire

1 Synthèse de nanoparticules de maghémite et dispersion en matrice de silice **28**
- 1.1 Choix du mode de synthèse 28
- 1.2 Coprécipitation et oxydation en phase aqueuse 29
- 1.3 Protocole de synthèse 30
- 1.4 Dispersion des particules dans un liant de silice 32

2 Caractérisations en termes de taille et de composition **33**
- 2.1 Nature de la phase formée 33
- 2.2 Analyse morphologique et microstructurale 36

3 Propriétés magnétiques des particules brutes et dispersées en matrice . . **39**
- 3.1 Des propriétés magnétiques différentes du matériau massif 39
- 3.2 Effet de la matrice sur les propriétés magnétiques 42

4 Conclusions **46**

Les nanoparticules présentent souvent une valeur d'aimantation à saturation plus faible que celle du matériau massif correspondant. Une analyse de la littérature montre par ailleurs que les synthèses par chimie douce, *i.e.* réalisées à température proche de l'ambiante, conduisent à des particules dont les propriétés magnétiques sont plus éloignées de celles du massif que celles élaborées en solvant à haut point d'ébullition, par exemple par décomposition de précurseurs organométalliques.[45, 18, 46, 19] La différence de comportement pourrait venir de la température d'élaboration et du degré de cristallinité des particules formées. Des travaux récents ont ainsi montré que la présence de défauts d'antiphase réduit de manière considérable les propriétés d'hyperthermie de particules d'oxyde de fer.[21] C'est sur la base de ces constatations que nous avons décidé d'appliquer la technique du « recuit protégé » à des nanoparticules de maghémite préparées par simple coprécipitation dans l'eau. Cette stratégie repose sur la dispersion de nanoparticules d'oxyde dans une matrice réfractaire et inerte avant traitement thermique à haute température. Il est ainsi possible d'améliorer la cristallinité de nanoparticules sans agrégation et frittage de ces dernières. Ce chapitre présente la synthèse de nanoparticules de maghémite et leur dispersion homogène dans une matrice de silice. Une comparaison des propriétés magnétiques entre particules brutes et dispersées en

matrice, et ce pour deux fractions volumiques différentes, est également présentée afin de mettre en évidence l'influence des interactions dipolaires magnétiques.

1 Synthèse de nanoparticules de maghémite et dispersion en matrice de silice

1.1 Choix du mode de synthèse

Différentes méthodes de synthèse permettent d'obtenir des particules de maghémite (γ-Fe_2O_3) de dimensions inférieures à une vingtaine de nanomètre, c'est-à-dire dans une gamme de taille où les effets de surface ont une influence déterminante sur les propriétés magnétiques. Il est possible de distinguer différents modes de synthèse pour obtenir des dispersions colloïdales de particules de maghémite. Le premier regroupe les méthodes dites de « chimie douce », c'est-à-dire où la synthèse s'effectue à température proche de l'ambiante. Un exemple est la coprécipitation de fer ferreux et ferrique en milieu alcalin. Celle-ci peut éventuellement être réalisée en microémulsion, technique qui repose sur l'idée de compartimenter le milieu afin de limiter la croissance. Un second mode de synthèse, largement développée depuis une quinzaine d'années, consiste en la décomposition de complexes organométalliques dans des solvants à haut point d'ébullition, éventuellement en présence de surfactant, ce qui permet d'une part de limiter la croissance et d'autre part d'assurer la stabilité du colloïde formé.[62] La température de synthèse dépend de la nature du solvant utilisé et permet également de contrôler la taille des particules.[13] Cette méthode a pour avantage de conduire à des particules bien cristallisées avec une faible dispersion en taille. Cependant, les réactifs sont couteux et toxiques et un transfert des particules en milieu aqueux, par exemple par échange de ligand, sera nécessaire dans le cas d'une utilisation ultérieure dans le domaine biomédical.[12] On peut également citer la méthode « polyol », qui est basée sur l'hydrolyse forcée de sels de fer en milieu polyol,[63] les voies hydrothermales,[64, 49] qui combinent haute température et haute pression ou encore la pyrolyse.[65]

Notre choix s'est porté sur une méthode de préparation « basse température », par coprécipitation en milieu aqueux. Elle a l'avantage, sur la synthèse en microémulsion, de conduire à un bon rendement et de ne pas nécessiter de grandes quantités de solvant. Cette méthode est considérée comme menant à des particules de moins bonne cristallinité que les synthèses « haute température »,[19, 55] elle s'avérait donc bien adaptée à la stratégie de « recuit protégé » envisagée. Il faut toutefois noter que cette technique ne permet pas d'obtenir directement un colloïde de maghémite, mais de magnétite (Fe_3O_4) auquel il faut ensuite faire subir un traitement oxydant. L'oxydation thermique $Fe_3O_4 \longrightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$ intervient à 250°C,[66] température incompatible avec le solvant utilisé. L'oxydation a donc été réalisée *via* une étape de reflux en présence de nitrate de fer, $Fe(NO_3)_3$.[67] D'après une étude comparative d'oxydation en solution en présence de $HClO_4$ ou de $Fe(NO_3)_3$, Jolivet *et al.* avaient conclu que l'utilisation d'ions Fe^{3+} induisait un désordre structural vraisemblablement en surface des particules. Un second avantage de cette méthode réside en sa compatibilité avec le mode de préparation de la silice sol-gel. Afin d'obtenir un composite homogène, il faut disposer d'un colloïde stable en phase aqueuse ou en milieu eau/éthanol pour pouvoir faire polymériser la silice autour des particules sans déstabiliser la dispersion.

1.2 Coprécipitation et oxydation en phase aqueuse

Le protocole de synthèse utilisé a été développé par Massart dans les années 80.[14] Il consiste en la précipitation simultanée de fer ferreux et de fer ferrique en milieu alcalin, ce qui conduit à la formation de particules de magnétite, qui sont ensuite oxydées en maghémite. Cette voie de synthèse a pour avantages une grande facilité de mise en œuvre, des réactifs peu couteux, des solvants non toxiques et une température de réaction autour de l'ambiante. Mais surtout, un certain nombre de paramètres (nature des sels et de la base utilisés, rapport Fe^{2+}/Fe^{3+}, température de réaction, concentration des réactifs ou encore valeur du pH) peuvent être modulés afin de contrôler la taille des particules. Jolivet *et al.* ont ainsi pu obtenir des particules de magnétite de diamètre compris entre 2 et 12 nm en faisant varier le pH et la force ionique lors de la coprécipitation.[68, 15] Un désavantage de ce mode de synthèse est qu'il conduit à des particules présentant une forte dispersion en taille. Toutefois, cette distribution peut être réduite *a posteriori* par une étape supplémentaire de tri en taille, par centrifugation[16] ou floculation sélective en changeant la force ionique du milieu.[17]

La formation des particules solides se fait en quatre étapes selon le modèle établi par La Mer.[69, 70] Lors de la mise en contact des réactifs, il y a formation de précurseurs de charge nulle par polycondensation, puis de germes par des mécanismes de condensation par olation et oxolation. Pour rappel, l'olation correspond à un mécanisme d'élimination d'une molécule d'eau d'un complexe polyaquo suivie de la formation d'un pont hydroxo entre deux monomères, alors que l'oxolation se produit entre complexes sans molécules d'eau dans leur sphère de coordination et conduit à la formation d'un pont oxo et à l'élimination d'une molécule d'eau. Cette phase de « nucléation » se termine quand la concentration en précurseurs est abaissée au-dessous d'une valeur critique, C_{min}. Une étape de « croissance » des germes intervient de façon plus ou moins concomitante et se termine quand la concentration en soluté devient égale à la solubilité de la phase solide formée. Une dernière étape de vieillissement peut avoir lieu afin de diminuer l'énergie interfaciale, les petites particules vont alors se dissoudre au profit des plus grosses (« mûrissement d'Ostwald ») ou bien s'agréger.

Afin de faire polymériser la silice autour des particules préformées, il est important de disposer d'un colloïde stable à des valeurs de pH inférieures à 3. Les méthodes usuelles de stabilisation des dispersions font intervenir des répulsions stériques (par ajout d'un surfactant à longue chaine carbonée ou d'un polymère), des répulsions électrostatiques (si la particule présente une charge de surface suffisante), ou les deux effets combinés (par adsorption d'espèces ayant un comportement acido-basique adéquat comme des ions citrates ou tartrates). Lorsqu'intervient une stabilisation par effet électrostatique, il est nécessaire d'abaisser la force ionique du milieu et d'utiliser des contre-ions monovalents et encombrants pour limiter l'écrantage des charges entre particules. Le point isoélectrique de la maghémite se situant autour d'un pH de 6,6,[32] les groupements hydroxylés de surface sont protonnés à pH inférieur à 3 et permettent aux particules de maghémite de présenter une charge de surface suffisante pour éviter leur agrégation. Notons qu'un colloïde stable aurait également pu être obtenu à pH supérieur à 9. Mais, à ces valeurs de pH, les précurseurs de silice forment des amas très réticulés, peu propices à une dispersion homogène des particules dans la matrice.[70]

1.3 Protocole de synthèse

La maghémite ne peut être synthétisée en une seule étape par addition de base ou thermolyse d'une solution d'ions ferriques. Ce procédé conduit à la formation de ferrihydrites qui se transforment en goethite α-FeOOH, puis en hématite par vieillissement. L'hématite est un composé présentant du ferromagnétisme faible à température ambiante. Pour obtenir la maghémite γ-Fe_2O_3, il faut donc suivre un protocole en deux étapes qui consiste à synthétiser dans un premier temps des particules de magnétite Fe_3O_4, puis à les oxyder en maghémite. Le procédé repose sur la coprécipitation d'un mélange d'ions ferreux et ferrique en milieu alcalin.[14] Un schéma réactionnel proposé est présenté en figure 2.1.[70] Il conduit à la formation de particules de magnétite, qui peuvent ensuite être oxydées en solution par ajout d'agents oxydants tels que $HClO_4$ ou $Fe(NO_3)_3$.[67] La transformation $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$-$Fe_2O_3$ étant topotactique, elle se produit sans modification importante de la morphologie des particules. Le protocole expérimental suivi se décompose en plusieurs étapes qui sont décrites à la suite. La source et la pureté des réactifs sont reportées en annexe 3.

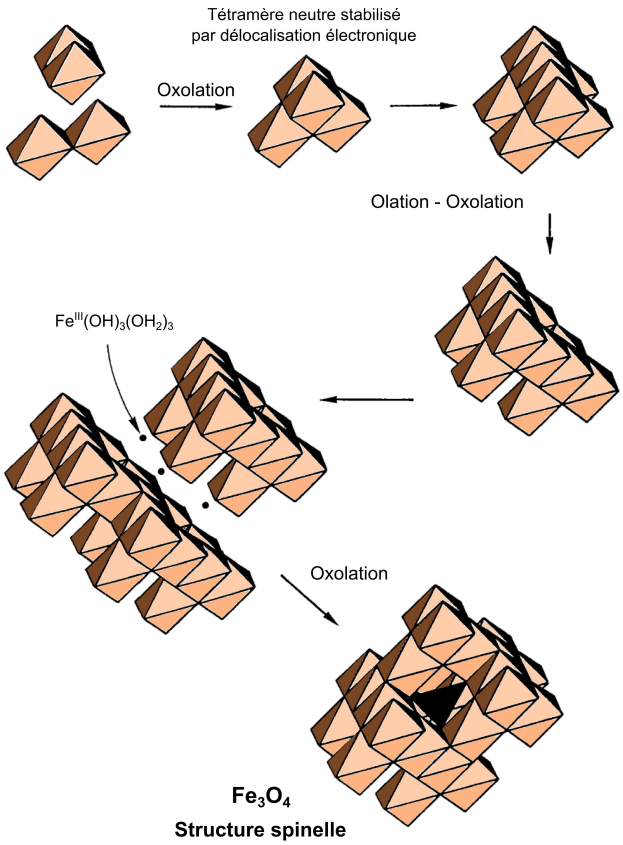

Figure 2.1: Schéma réactionnel proposé pour la formation du réseau spinelle de la magnétite à partir de complexes hexaaquo d'ions ferriques et ferreux, d'après la référence [70].

Formation de nanoparticules de magnétite, Fe_3O_4. 11,4 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium concentré (13,3 M) sont ajoutés à température ambiante et sous forte agitation à 36 mL d'une solution aqueuse acide (30 mL d'eau désionisée + 6 mL d'une solution aqueuse de HCl 2 M) de chlorures de Fe^{2+} et de Fe^{3+} ($[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0{,}55$ M). Le précipité noir de magnétite formé instantanément après ajout de la base est laissé sous

agitation pendant 2h. Il est ensuite décanté à l'aide d'un aimant puis lavé trois fois avec de l'eau désionisée.

Oxydation en maghémite, γ-Fe_2O_3. 4,9 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique 2 M sont ajoutés au précipité obtenu à l'étape précédente afin de le redisperser. La solution est alors maintenue sous agitation pendant une demi-heure, puis décantée. Lors de cette étape, une oxydation intervient probablement en surface des particules. Une solution aqueuse de 12 mL de nitrate ferrique à 1,5 M est ensuite ajoutée au floculat et le mélange est porté à reflux durant 30 min. Comme mentionné précédemment, le traitement à reflux en présence de nitrate de Fe^{3+} permet l'oxydation des particules en maghémite par un mécanisme d'élimination des ions ferreux du réseau spinelle, dont un mécanisme possible est schématisé en figure 2.2.[70] Ce traitement permet par ailleurs de limiter la dissolution des particules une fois stabilisées en solution acide.[71, 67, 72]

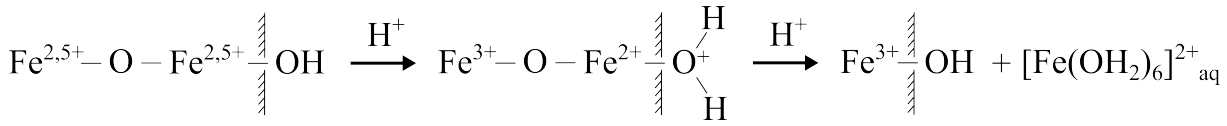

Figure 2.2: Mécanisme d'oxydation de la magnétite en maghémite en solution acide, d'après la référence [70].

Peptisation. Les particules de maghémite ainsi obtenues sont lavées une fois avec une solution aqueuse d'acide nitrique 2 M, puis trois fois à l'acétone et sont finalement dispersées dans 30 mL d'une solution d'acide nitrique à pH 2. Cette valeur de pH correspond à un compromis entre l'éloignement du point de charge nulle (PCN $\approx 6,6$)[32] qui permet une stabilisation des particules par répulsion électrostatique et l'acidité de la solution qui tend à dissoudre les particules.[71] Il est important d'utiliser ici un acide à contre-ion non floculant, à la fois peu polarisant et volumineux, afin d'obtenir un ferrofluide stable dans le temps. La dispersion dont la préparation est décrite ici est d'ailleurs toujours stable après 3 ans. L'étape de lavage à l'acétone permet d'éliminer l'acide résiduel afin que le pH du ferrofluide soit donné par celui de la solution d'acide nitrique utilisée pour la redispersion. Une dernière étape de sonication (5 min) permet de casser les agrégats éventuellement formés.

Réduction de la dispersion en taille par centrifugation. Une mesure de la distribution en taille a été réalisée par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) sur le colloïde obtenu à l'issue de la synthèse. Cette technique repose sur l'analyse des fluctuations temporelles de l'intensité lumineuse diffusée par les particules en solution, qui sont liées à leur mouvement brownien. On peut en déduire une distribution de leur rayon hydrodynamique, c'est-à-dire le rayon d'une sphère dure hypothétique diffusant avec la même vitesse que la particule étudiée. En supposant cette distribution gaussienne, une déviation standard ou pourcentage de polydispersité peut être calculée. Les particules post-synthèse présentent une dispersion en taille relativement importante, de près de 47%. Celle-ci est réduite à 28% par une étape supplémentaire de tri en taille, impliquant deux centrifugations successives à 11400 g pendant 15 min. Le culot, composé des plus grosses particules, est alors éliminé.

1.4 Dispersion des particules dans un liant de silice

Afin d'éviter l'agrégation et le grossissement des particules lors des traitements thermiques, les particules de maghémite sont dispersées dans une matrice de silice préparée par voie sol-gel selon un protocole préétabli (notamment décrit dans la référence [23]). Il est important de noter que le sol de silice doit être préparé à pH inférieur à 3. Dans ces conditions, les précurseurs de silice vont polymériser en créant un réseau dans lequel les particules pourront être homogènement dispersées. Au contraire, si la condensation s'effectue à pH supérieur à 3, les amas réticulés qui vont se former seront peu propices à une bonne dispersion des particules.[70] Ceci explique notamment le choix de stabiliser puis de disperser les particules de maghémite à pH acide plutôt que basique.

Une solution à 2,25 M de tétraéthoxysilane (TEOS) dans l'éthanol est tout d'abord hydrolysée à pH 2 par addition d'acide chlorhydrique. Afin d'initier la condensation, cette solution est portée à 60°C sous forte agitation pendant 1h. Différents volumes, 0,4 ou 8 mL de ferrofluide, sont alors ajoutés à 13,25 mL du sol de silice obtenu, conduisant à des composites Fe_2O_3/SiO_2 de concentration en particules variable. Nous n'avons pas observé de floculation ou même d'agrégation lors de l'addition, et ce même pour le composite le plus concentré. Le mélange est ensuite placé à l'étuve à 90°C, ce qui conduit à une gélification par évaporation du solvant en moins d'une heure.

Le rapport atomique Fe/Si, noté par la suite n_{Fe}/n_{Si}, a été déterminé par spectroscopie d'émission atomique avec atomisation par plasma inductif (ICP-AES). Ces mesures ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS. Pour 8 mL de ferrofluide ajoutés, le rapport n_{Fe}/n_{Si} correspond à 0,25, alors que pour 0,4 mL ajoutés, il est de 0,01. Si l'on considère que les particules sont homogènement dispersées dans la matrice, et que l'on suppose que les composites sont uniquement formés de silice sol-gel et de particules de maghémite, on peut calculer leur fraction volumique, x_V en considérant une densité de 4,9 pour les particules et de 1,5 pour la silice microporeuse. $x_V = (\%m_{Fe_2O_3}/4,9)/[\%m_{Fe_2O_3}/4,9+(1-\%m_{Fe_2O_3})/1,5]$, où $\%m_{Fe_2O_3}$ représente la fraction massique en Fe_2O_3 des composites déduite de la fraction massique en fer mesurée par ICP-AES. On obtient une fraction volumique en particules respectivement de 0,5 et de 8,2% pour les composites dilué ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$) et concentré ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$). Partant de ces résultats de fraction volumique, il est possible de calculer la distance D séparant les particules en considérant que toutes les particules sont équidistantes : $D = d\left[\left(\sqrt{2}\pi/12x_V\right)^{1/3} - 1\right]$, où d est le diamètre des particules. On obtient ainsi des distances interparticulaires de 4,7 nm et 57 nm respectivement dans les composites concentré et dilué.

L'homogénéité de la dispersion des particules dans la matrice de silice a été confirmée par microscopie électronique en transmission (MET). Les images ont été réalisées par M. Poggi au Laboratoire des Solides Irradiés sur un microscope Philips CM30 fonctionnant à 300 kV. Les composites ont été préalablement broyés dans un mortier en agate en présence de butanol, puis une goutte du mélange butanol/composite a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une peau de carbone amorphe. Les images en champ clair (figures 2.3a et 2.3c) montrent la présence de taches sombres dans des blocs plus clairs. L'imagerie en champ sombre (figures 2.3b et 2.3d) indique que ces taches correspondent à des particules cristallisées, *a priori* d'oxyde de fer. En effet, elles apparaissent blanches dans les zones où le faisceau d'électrons est diffracté, c'est-à-dire pour des particules en axe de zone.

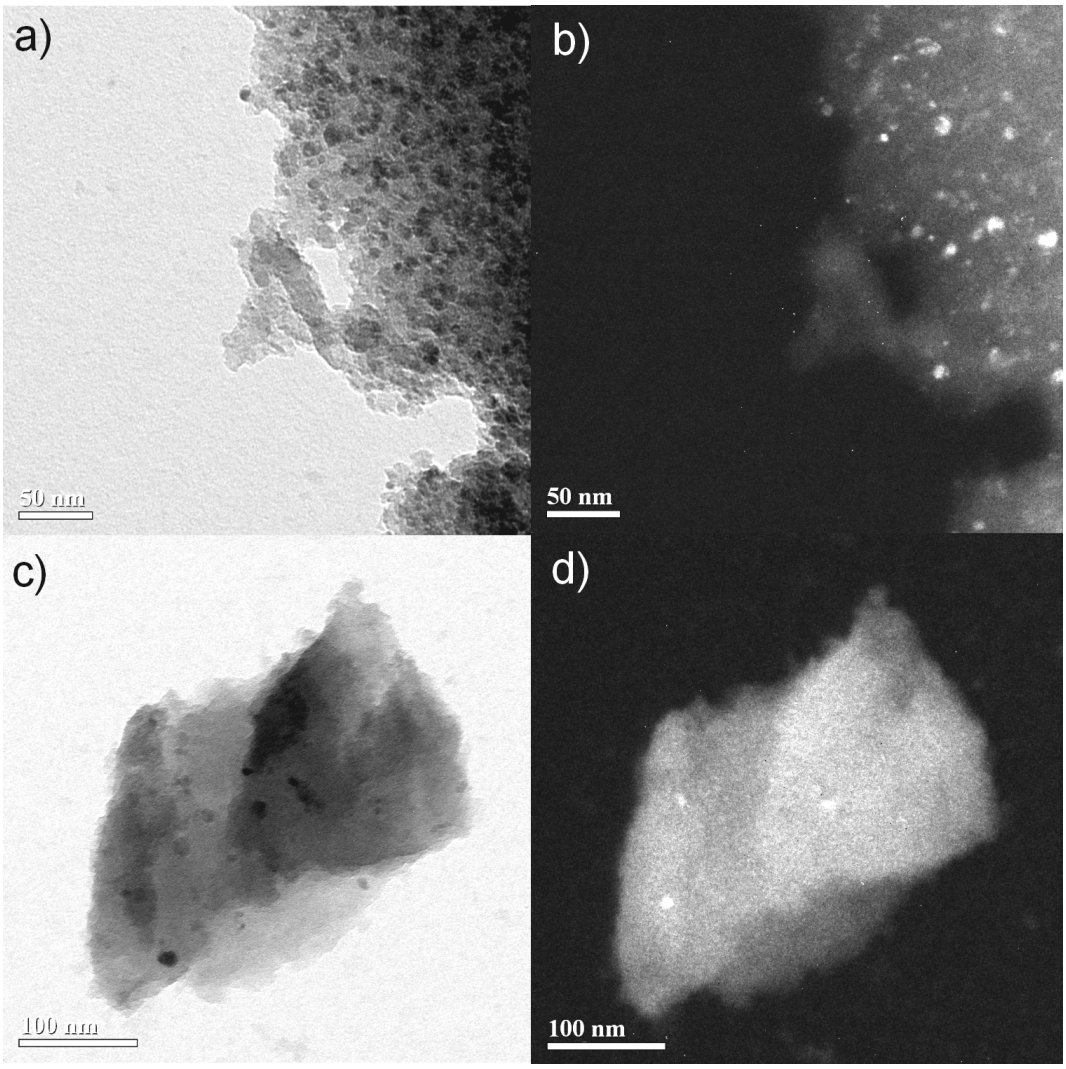

Figure 2.3: Clichés MET des composites γ-Fe_2O_3/SiO_2 concentré, correspondant à un rapport $n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$ (a et b) et dilué (c et d) pour lequel $n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$, obtenus après séchage à 90°C. Les images a et c correspondent à un mode champ clair et les images b et d à un mode champ sombre.

2 Caractérisations en termes de taille et de composition

Il s'agissait dans un premier temps de caractériser la distribution en taille des particules synthétisées et de déterminer la nature de la phase formée, magnétite partiellement oxydée ou maghémite.

2.1 Nature de la phase formée

La nature et la pureté de l'échantillon ont été précisées par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer. Cette dernière technique permet d'accéder notamment à l'état de valence des ions fer et constitue une mesure non ambigüe pour différencier la maghémite (γ-Fe_2O_3) de la magnétite (Fe_3O_4).[73]

2.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

La nature de l'oxyde formé à l'issue de l'étape d'oxydation par traitement à reflux en présence de $Fe(NO_3)_3$ a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre. Les mesures ont été réalisées sur le ferrofluide après séchage à l'étuve à 90°C. Le diffractomètre utilisé, PANalytical X'Pert, monté en géométrie Bragg Brentano, est équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418$ Å) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet de réduire le signal de fluorescence du fer. Un étalon interne (silicium, *Strem Chemicals*, pureté +99%) a systématiquement été mélangé à la poudre analysée afin de déterminer la valeur du paramètre de maille avec précision. En effet, un décalage en 2θ des raies de diffraction peut être observé à cause d'un décalage en angle du goniomètre ou d'un mauvais positionnement de l'échantillon.

Le diffractogramme obtenu est reporté en figure 2.4. Les pics fins correspondent à la référence interne (Si, $a = 5,4309$ Å, groupe d'espace Fd$\overline{3}$m). Il est possible d'indexer toutes les autres raies dans un même système cubique avec un mode de réseau à faces centrées, indiquant que l'échantillon est monophasé. L'oxyde formé peut correspondre à de la magnétite ou à de la maghémite, qui cristallisent dans le même groupe d'espace Fd$\overline{3}$m. Il est également possible d'avoir formé une solution solide,[74] ou plus vraisemblablement d'avoir un gradient de composition entre la couche externe plus oxydée et le centre des particules.[75, 49]

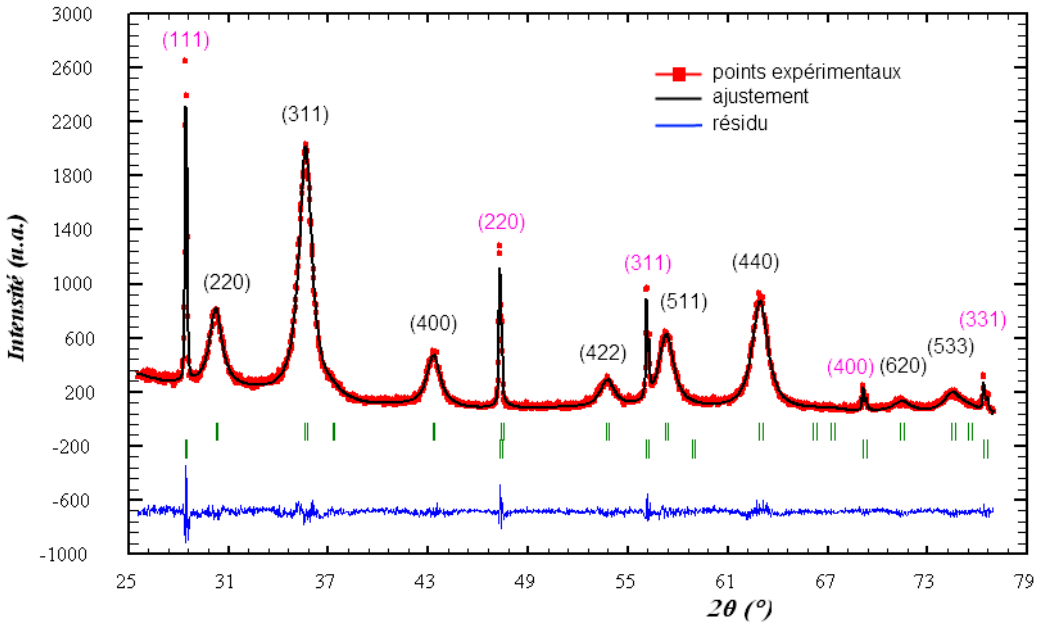

Figure 2.4: Diagramme de diffraction des rayons X des particules brutes (symboles rouges) et résultat de l'affinement de profil avec contrainte de maille (trait noir). La courbe de résidu (en bleu) correspond à la différence entre diagrammes expérimental et calculé. L'indexation des pics de diffraction est précisée en noir pour l'échantillon et en rose pour la référence de silicium.

Comme magnétite ($a = 8,396$ Å, JCPDS 19-0629) et maghémite ($a = 8,352$ Å, JCPDS 39-1346) présentent des paramètres de maille assez différents, il devrait être possible de les différencier par une mesure précise de la métrique du réseau. Pour cela, le diffractogramme de la figure 2.4 été ajusté par la méthode dite d'affinement de profil avec contrainte de maille

(*Full Pattern Matching* en anglais), [1] le résultat obtenu est reporté en figure 2.4. Pour corriger d'un éventuel décalage des pics de Bragg liée à l'instrument ou au montage de l'échantillon, les raies de la référence interne (Si) ont été prises en compte dans l'ajustement. Le paramètre de maille de l'échantillon ainsi obtenu est de 8,353±0,003 Å. L'écart-type indiqué ne correspond pas à une erreur statistique mais à la différence de paramètre de maille observée, si on négligeait tout décalage d'ordre expérimental et donc que l'on ne prenait pas en considération les raies du silicium dans la procédure d'affinement. La valeur de a obtenue est proche de celle correspondant à la maghémite naturelle ($a = 8,352$ Å) et plutôt éloignée de celle de la magnétite ($a = 8,396$ Å). L'oxydation des particules de magnétite formées par coprécipitation serait donc totale à l'issue du traitement thermique en présence de $Fe(NO_3)_3$. Un résultat assez similaire a été obtenu pour le composite γ-Fe_2O_3/SiO_2 concentré ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$), pour lequel le paramètre de maille est de 8,349±0,003 Å.

2.1.2 Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

La nature de la phase formée a été confirmée par spectroscopie Mössbauer. Ces mesures ont été effectuées au Service de Physique de l'État Condensé, CEA (L'orme des Merisiers, Saclay), avec le concours de Pierre Bonville. Ce type de spectroscopie permet de sonder les niveaux hyperfins d'un type d'atome donné, le fer dans le cas présent. Les mesures ont été réalisées en transmission en utilisant une source de cobalt radioactif, ^{57}Co. Lors de l'expérience, la source se déplace à accélération constante ; l'énergie des rayons gamma produite est alors modulée par effet Doppler. Le spectre d'absorption correspondant mesure l'énergie des transitions nucléaires et permet d'accéder à des informations sur l'état de vibration des noyaux sondés, la densité électronique locale et leur moment magnétique effectif (cf. annexe 1).

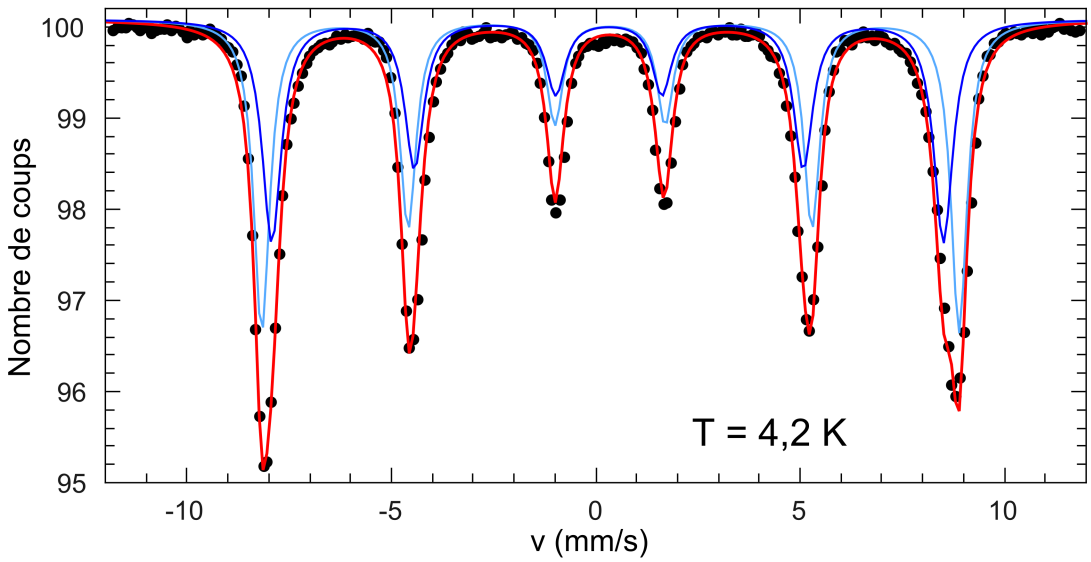

Figure 2.5: Spectre Mössbauer enregistré à 4,2 K pour un composite Fe_2O_3/SiO_2 avec $n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$ après l'étape de séchage à 90°C. Le spectre expérimental a été ajusté par une somme de deux sous-spectres (bleu ciel et bleu foncé). La somme de ces deux sous-spectres est en trait rouge.

1. Cette méthode est implémentée dans la suite de programmes Fullprof[76] (http ://www.ill.eu/sites/fullprof/).

L'état d'oxydation des ions fer peut être identifié à partir du déplacement isomérique, δ. Ce paramètre correspond expérimentalement à un décalage du spectre Mössbauer, qui dépend de la différence entre l'environnement électronique des noyaux émetteurs et absorbeurs. δ vaut 0 pour le fer métallique. Sa valeur est comprise entre 0,6 et 1,4 mm/s dans le cas d'ions Fe^{2+} et entre 0,1 et 0,5 mm/s dans le cas d'ions Fe^{3+}.[77]

Le spectre enregistré à 4,2 K pour des particules enrobées en matrice de silice présente une forme à 6 raies caractéristique de la structure hyperfine du fer. Il a été ajusté à l'aide de deux sous-spectres faiblement résolus (cf. figure 2.5). Les valeurs de déplacement isomérique ainsi obtenues sont de 0,46 et 0,41 mm/s par rapport au fer α, indiquant que les ions fer sont uniquement présents à l'état de valence +III. Par ailleurs, les valeurs des champs hyperfins, 52,8 et 50,8 T, ainsi que la légère « asymétrie » du spectre sont caractéristiques de la maghémite.[78] L'oxyde de fer formé à l'issue de la synthèse est donc bien γ-Fe_2O_3.

2.2 Analyse morphologique et microstructurale

2.2.1 Histogramme de la distribution en taille

Des images MET de la solution colloïdale obtenue après synthèse ont été réalisées par E. Larquet à l'Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés (Université Pierre et Marie Curie) sur un microscope JEOL 2100F fonctionnant à 200 kV, afin d'obtenir des renseignements précis sur la forme, la taille et la distribution en taille des particules synthétisées. Une image représentative des particules obtenues après l'étape de centrifugation sélective est donnée en figure 2.6b.

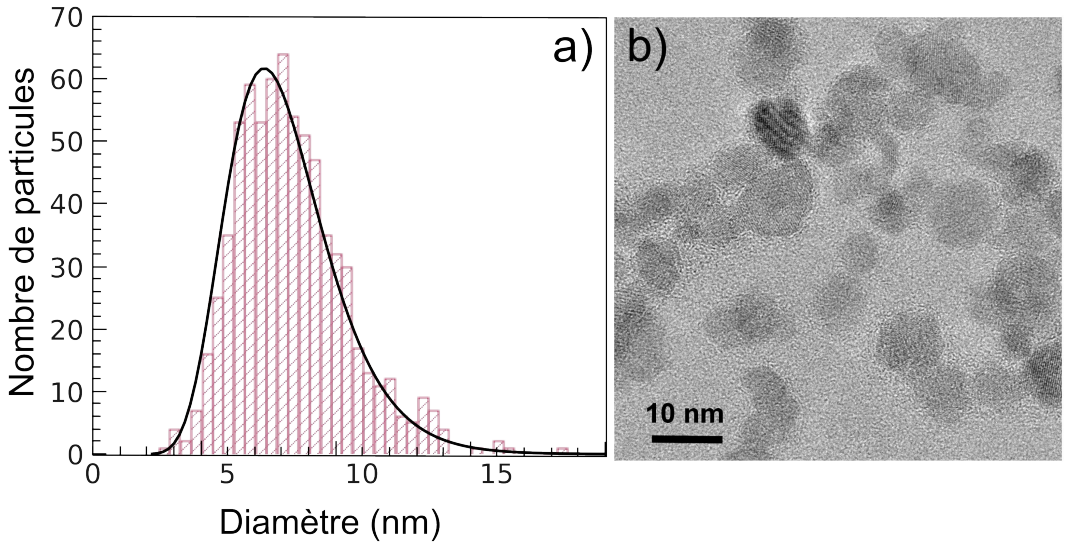

Figure 2.6: (a) Histogramme de la distribution en taille des particules obtenues après synthèse, ajustée par une loi log-normale ; (b) Exemple de cliché MET des particules de maghémite.

Les particules sont de forme quasi-sphérique. Leur distribution en taille a été déduite de l'analyse de plusieurs clichés, en évaluant le diamètre d'environ 700 particules à l'aide du

logiciel Image J. [2] L'histogramme correspondant, reporté en figure 2.6a, a été ajusté par une loi de distribution log-normale :

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}.d.\sigma_d}.\exp\left(-\frac{(ln(d)-\mu)^2}{2\sigma_d^2}\right) \tag{2.1}$$

Le diamètre moyen des particules se calcule selon la formule : $d_m = \exp\left(\mu + \frac{\sigma_d^2}{2}\right)$ et vaut 7,1 nm. La largeur de la distribution, $\sigma = \sqrt{(\exp(\sigma_d^2)-1).\exp(2\mu+\sigma_d^2)}$ vaut 2 nm, ce qui correspond à une déviation standard σ_d de 0,28, en bon accord avec les données de Diffusion Dynamique de la Lumière.

2.2.2 Analyse microstructurale par diffraction des rayons X

La longueur de cohérence des domaines diffractant a également été déterminée à partir du diagramme présenté en figure 2.4 par analyse du profil de raie suivant la méthode de Langford (cf. annexe 2).[79] Cette méthode, implémentée dans la suite de programmes Fullprof, repose sur une étude de la largeur des pics de Bragg, qui provient à la fois de la taille finie des cristallites et de la présence de micro-déformations au sein du cristal. Cette dernière source d'élargissement a pour origine des variations locales de distances inter-réticulaires induites par la présence de défauts cristallins (dislocations, fautes d'empilement ...), de contraintes externes ou de fluctuations locales de composition chimique. L'analyse tient compte d'une fonction de résolution instrumentale qui a été évaluée dans les mêmes conditions d'acquisition à partir d'une poudre de silicium (*Strem Chemicals*, 325 mesh, soit des grains de diamètre ≤ 40 μm). On obtient après affinement la valeur de la taille des cristallites (ou longueur de cohérence, L_C) ainsi que celle du taux de déformation $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ où d représente une distance inter-réticulaire.

En supposant que les dimensions caractéristiques des cristallites et les micro-déformations ne dépendent pas des directions cristallographiques considérées (modèle isotrope), on obtient 7,1±0,5 nm pour la longueur de cohérence des particules brutes. Cette valeur est similaire à la taille moyenne des particules déterminée par microscopie électronique en transmission, les particules peuvent donc être considérées comme monocristallines. La valeur du taux de déformation obtenu reste relativement faible, de l'ordre du dixième de pourcent.

2.2.3 Analyse par MET à haute résolution

Le caractère monocristallin des particules a été confirmé par l'analyse de clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution. A partir d'un certain nombre de particules en axe de zone, des reconstructions du réseau cristallin ont été réalisées par transformée de Fourier (TF), sélection d'une famille de plans et transformée de Fourier inverse. Ces différentes étapes sont illustrées en figure 2.7. L'attribution (111) pour la famille de plans sélectionnée est déduite de la valeur de la distance inter-réticulaire, d sur l'image reconstruite. Même si l'on considère une erreur de 5% sur la mesure de d, les plans considérés

2. http ://rsbweb.nih.gov/ij/

ne peuvent correspondre à la famille (210) (d_{210} = 0,37 nm) ou (110) (d_{110} = 0,59 nm). Pour toutes les particules analysées, et différentes familles de plans, ce type d'analyse n'a pas permis de mettre en évidence d'assemblages polygranulaires, de parois de mâcle, ou de dislocations.

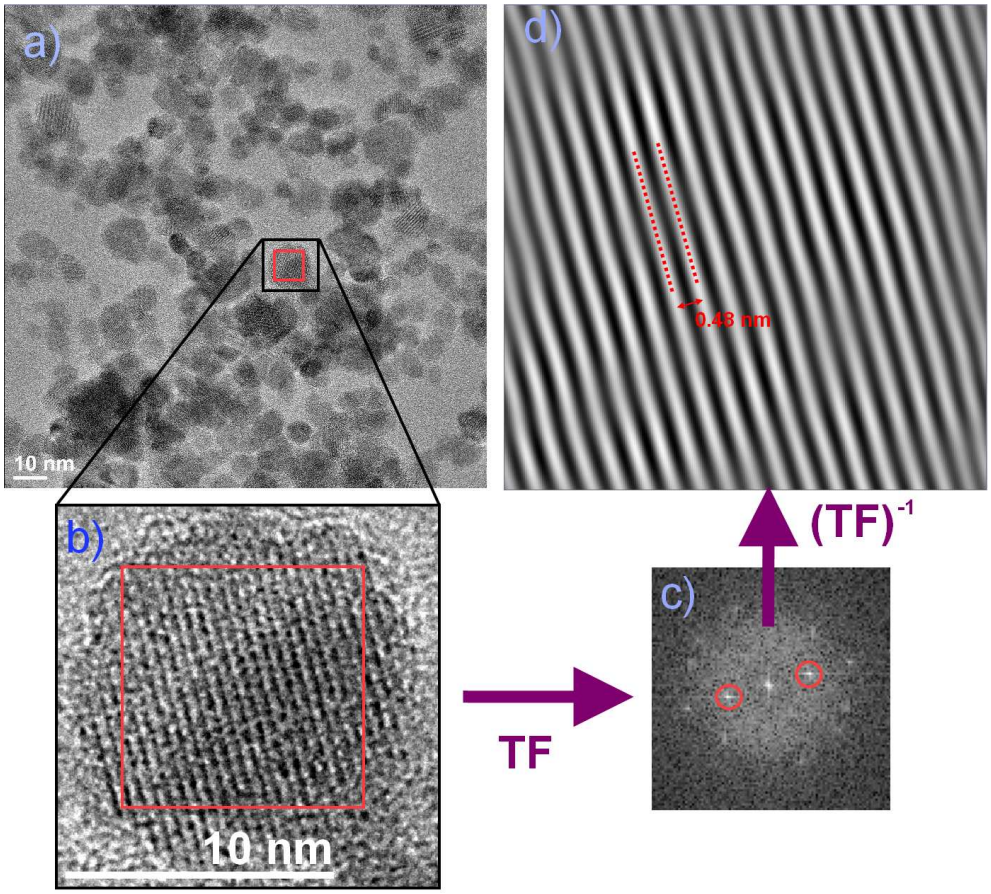

Figure 2.7: a) Cliché MET correspondant à une assemblée de particules de maghémite. b) Vue élargie d'une particule. c) Transformée de Fourier (TF) d'une zone réduite et sélection de la famille de plans (111) pour réaliser une TF inverse. d) Réseau de diffraction reconstruit à partir des taches sélectionnées.

Des particules d'oxyde de fer de 7 nm ont été synthétisées par coprécipitation de fer ferrique et ferreux en milieu ammoniacal. Elles ont ensuite été homogènement dispersées dans une matrice de silice produite par voie sol-gel. A la fois le paramètre de maille de l'oxyde et son spectre Mössbauer montrent que le composé formé est de la maghémite, γ-Fe_2O_3. Ces particules apparaissent monocristallines d'après l'analyse des largeurs de raie en diffraction des rayons X et les clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution.

3 Propriétés magnétiques des particules brutes et dispersées en matrice

Il est mentionné dans la littérature que la présence d'impuretés paramagnétiques, notamment des ions Fe^{3+} libres, pourrait expliquer la diminution de l'aimantation à saturation souvent observée pour les échantillons à base de nanoparticules.[80] Dans le cas étudié, la présence d'ions Fe^{3+} pourrait venir d'un nombre de lavages insuffisant ou d'une redissolution partielle des particules. Après avoir écarté cette hypothèse sur la base des données de spectroscopie Mössbauer, nous avons cherché à préciser l'influence de la dispersion en matrice de silice sur les principaux paramètres issus des données magnétiques comme l'aimantation à saturation ou la température de blocage.

3.1 Des propriétés magnétiques différentes du matériau massif

3.1.1 Courbes $M(H)$ dans le régime superparamagnétique

Les mesures magnétiques présentées à la suite ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID Cryogenic SX600. Ces données ont été systématiquement corrigées de la contribution du porte-échantillon (film alimentaire ou gélule en polycarbonate et paraffine, cf. annexe 3). Des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont tout d'abord été enregistrées à 300 K (cf. figure 2.8). Elles présentent un comportement anhystérétique caractéristique du régime superparamagnétique. Notons que l'ensemble des valeurs d'aimantation présentées à la suite ont été normalisées par rapport à la masse d'oxyde de fer présent dans l'échantillon. Celle-ci est directement déduite de la fraction massique de fer mesurée par analyse élémentaire (ICP-AES), en supposant que cet élément est uniquement présent sous forme d'oxyde Fe_2O_3.

Échantillon	M(5 T) (emu/$g_{Fe_2O_3}$)	$\mu_0 Hc$ (10 K) (G)	T_{peak} (K)
Fe_2O_3/SiO_2 ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$)	57±2	160	75
Fe_2O_3/SiO_2 ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$)	62±2	175	121
Particules brutes	65±2	165	175

Tableau 2.1: Valeurs de l'aimantation à 5 T (M(5 T)), du champ coercitif mesuré à 10 K ($\mu_0 Hc$) et de la température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC (T_{peak}) pour les particules brutes de maghémite et celles dispersées en matrice de silice, avec un rapport n_{Fe}/n_{Si} de 0,25 ou de 0,01.

Les valeurs d'aimantation à 5 T, reportées dans le tableau 2.1, sont toutes inférieures à l'aimantation à saturation de la maghémite à l'état massif ($M_{S_{bulk}} = 75$ emu/g à 300 K).[81] Il convient ici de mentionner que la présence de très petites particules au sein de la distribution tend à décaler la saturation vers les champs magnétiques élevés et à diminuer la valeur de l'aimantation à 5 T. Cet effet est cependant négligeable dans le cas présent. Afin d'évaluer son influence, une courbe $M(H)$ a été calculée pour une assemblée de nanoparticules sans interaction, et avec une distribution en taille de type log-normale identique à celle déterminée par MET (*i.e.* $d_m = 7{,}1$ nm et $\sigma_d = 0,28$). L'aimantation s'exprime alors comme une somme de fonctions de Langevin ($\mathcal{L}_i$) pondérées par la fraction f_i de particules de volume V_i :

$$M(H) = M_{S_{bulk}}.\sum_i f_i.\mathcal{L}(x_i) \quad où \quad \mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad et \quad x_i = \frac{M_{S_{bulk}}.V_i}{k_B.T}.\mu_0 H \tag{2.2}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et μ_0 la perméabilité du vide. Cette courbe est tracée en figure 2.8. La présence de petites particules n'entraîne qu'une faible diminution de l'aimantation à 5 Tesla, 74 emu/g au lieu de 75 emu/g pour un échantillon rigoureusement monodisperse.

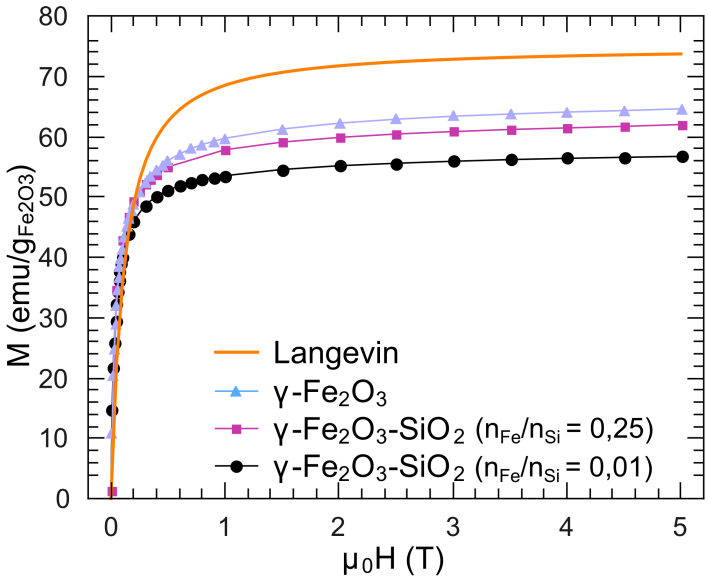

Figure 2.8: Courbes $M(H)$ mesurées à 300 K pour les particules brutes de maghémite (γ-Fe_2O_3) et pour les composites γ-Fe_2O_3/SiO_2 concentré ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$) et dilué ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$). Les données expérimentales sont comparées à une courbe calculée en utilisant une loi de Langevin pour une assemblée de particules sans interaction ayant une distribution en taille log-normale centrée sur d_m = 7,1 nm, une déviation standard σ_d de 0,28 et une aimantation à saturation de 75 emu/g.

3.1.2 Origine des faibles valeurs d'aimantation : ions Fe^{3+} piégés dans la matrice ou structure non colinéaire de spins ?

Une explication à cette diminution d'aimantation, largement mentionnée dans la littérature, [8, 9, 45, 82] est la présence d'arrangements non colinéaires de spins. Une alternative serait la présence d'impuretés paramagnétiques au sein de l'échantillon. Au vu de la pureté des réactifs utilisés (cf. annexe 3), seuls des ions Fe^{3+} n'ayant pas réagi ou relargués par les particules pourraient rendre compte d'une diminution de 12 à 23% (selon l'échantillon) de l'aimantation à saturation. Ortega et coll. ont ainsi montré, à partir de mesures de résonance ferromagnétique, la présence d'ions Fe^{3+} libres dans des composites γ-Fe_2O_3/SiO_2.[80] Il faut toutefois noter que dans ces travaux, les composites ne sont pas obtenus à partir de particules de maghémite préformées mais par polycondensation simultanée de précurseurs de fer et d'alcoxysilane. Dans notre cas, la présence d'ions Fe^{3+} serait liée à un nombre de lavages insuffisant à la suite du traitement oxydant en présence de $Fe(NO_3)_3$ ou encore à une redissolution partielle des particules.

Si l'on considère que la différence d'aimantation à 5 T entre la courbe calculée et les courbes expérimentales de la figure 2.8 provient uniquement de la présence d'ions Fe^{3+} libres, leur quantité représenterait 12 à 23% de la totalité des atomes de fer présents. Ces espèces seraient donc aisément détectables par spectroscopie Mössbauer. Afin de vérifier leur présence, un spectre Mössbauer a été enregistré pour le composite γ-Fe_2O_3/SiO_2 concentré correspondant à un rapport n_{Fe}/n_{Si} de 0,25. Les particules de maghémite sont caractérisées par un spectre hyperfin à 6 raies si elles sont dans un état bloqué et par un doublet quadripolaire si elles sont dans un état superparamagnétique. Cette différence provient du temps de fluctuation de l'aimantation, qui peut être plus rapide ou plus lent que la période de Larmor associée au ^{57}Fe. Comme la présence d'ions Fe^{3+} paramagnétiques devrait également mener à un doublet quadripolaire, la mesure a été réalisée à 4,2 K ; le spectre correspondant est celui de la figure 2.5. A cette température, même les particules les plus petites de la distribution devraient être dans un état bloqué.[18] Comme le spectre expérimental ne met pas en évidence de doublet, la quantité d'ions Fe^{3+} libres est d'au maximum 3%, c'est-à-dire en limite de détection. La présence d'impuretés paramagnétiques n'est donc pas responsable de la forte réduction d'aimantation observée ici.

Ces faibles valeurs d'aimantation sont donc la conséquence d'un arrangement non colinéaire de spins, en surface ou dans le volume des particules, lié à des changements locaux d'anisotropie magnétique.[45, 8, 9, 82] L'origine d'une structure non colinéaire de spins à la surface des nanoparticules a été expliquée par la présence de liaisons pendantes entrainant une coordination réduite des ions Fe de surface et des effets de frustration magnétique.[41] Il a d'ailleurs été montré que la présence d'une couche de ligands phosphonates, dont la liaison avec les atomes de fer de surface mime leur coordination dans le volume, permet d'augmenter l'aimantation à saturation de particules de 39 nm.[49]

Un arrangement non colinéaire de spins peut être également être présent dans le volume des particules comme évoqué dans le chapitre 1. Des calculs d'énergie magnétique ont montré que la présence de lacunes ou d'impuretés diamagnétiques conduisaient à un changement de l'orientation des moments situés à leur voisinage direct.[9] Ce désalignement peut être statique ou dynamique. Il a ainsi été montré que dans le cas d'un système à deux dimensions, représentatif des atomes de surface, une transition statique $\longrightarrow$ dynamique intervenait vers 50 K, alors que dans le cas d'un système à trois dimensions, le désalignement pouvait être dynamique même à très basse température. Ces températures de transition dépendent notamment de la force des interactions d'échange entre moments magnétiques. D'un point de vue expérimental maintenant, Morales *et al.* ont observé que le degré de mise en ordre des lacunes au sein de la structure spinelle a également une influence sur l'arrangement des spins : les particules de maghémite pour lesquelles la distribution des lacunes de fer est aléatoire ont un angle moyen de désalignement (angle entre le moment magnétique moyen sur un type de site et le champ appliqué) qui est presque le double de celui de particules présentant une mise en ordre partielle ou totale de ces lacunes.[82] On peut supposer que des défauts étendus pourraient également générer un désalignement des moments magnétiques.

Dans le régime superparamagnétique, l'aimantation à champ fort des nanoparticules synthétisées est de l'ordre de 60 emu/g, c'est-à-dire bien plus faible que celle du matériau massif (75 emu/g). Cet effet ne peut être expliqué par la présence d'impuretés paramagnétiques et notamment d'ions Fe^{3+} libres, comme montré

par spectroscopie Mössbauer. Il doit donc être attribué au désalignement, statique ou dynamique, d'une partie des spins, en surface et/ou au voisinage de défauts de volume.

3.2 Effet de la matrice sur les propriétés magnétiques

Un résultat, évident sur la figure 2.8 et qui n'a pas été discuté dans la section précédente, est que la valeur de l'aimantation à 5 T est différente pour les trois échantillons étudiés. Cet effet ne peut être lié à une quantité plus ou moins grande d'ions Fe^{3+} libres relargués par les particules. Celle-ci est d'au maximum 3% de la totalité des ions fer pour le composite concentré ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$). Ces écarts entre les valeurs d'aimantation sont donc à relier au taux de dilution des particules dans le composite et aux interactions dipolaires magnétiques, dont l'énergie varie en $1/r^3$ avec r la distance séparant deux particules.

3.2.1 Courbes $M(H)$ dans le régime bloqué

Des courbes $M(H)$ ont également été enregistrées à 10 K (cf. figure 2.9). On constate que le champ coercitif, $\mu_0 H_C$ varie très peu avec la dilution (cf. tableau 2.1), alors que la forme de la courbe à haut champ change radicalement.

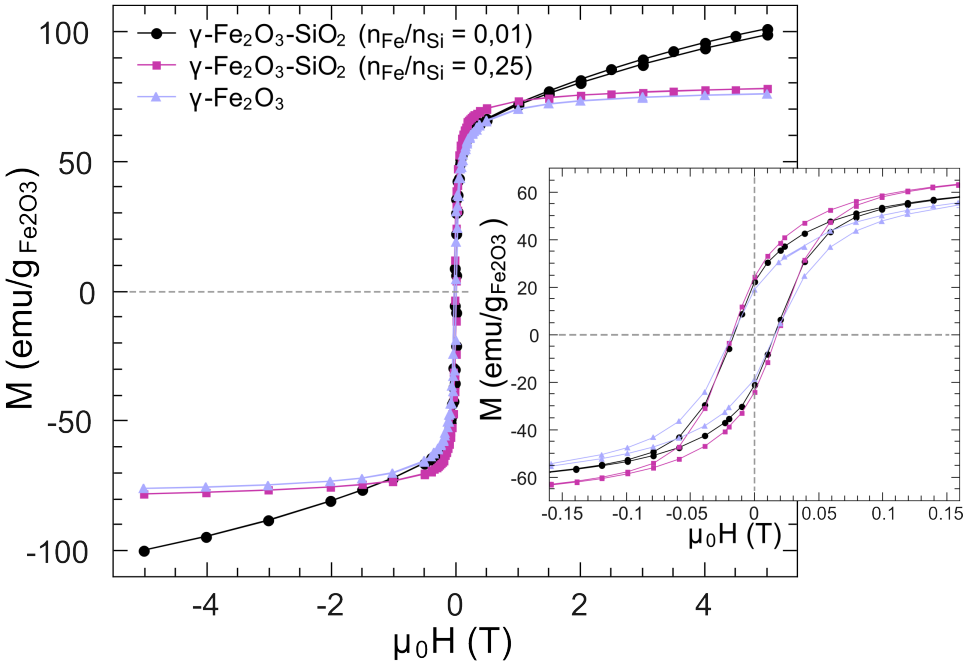

Figure 2.9: Courbes $M(H)$ mesurées à 10 K dans le cas de particules de maghémite de 7 nm brutes et dispersées dans une matrice de silice pour différents taux de charge ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$ et $0,25$). En encart, un agrandissement de la zone entre -0.15 et 0.15 T permettant de visualiser le cycle d'hystérésis.

L'aimantation présente une pente très marquée en champ fort pour le composite le plus dilué alors que celle des particules brutes et du composite concentré tend à saturer. Cette variation de l'aimantation à haut champ pour le composite le plus dilué est à relier à la forte

anisotropie de surface des particules, qui rend plus difficile l'alignement des spins de surface le long du champ magnétique appliqué. Cet effet sera plus amplement discuté en section 3.2.2. La faible évolution du champ coercitif avec le taux de dilution apparaît étonnante car il a été montré à partir de simulations numériques[83, 84, 85] que sa valeur doit diminuer quand la force des interactions dipolaires magnétiques augmente.

3.2.2 Variation de l'aimantation en fonction de la température

La forme des courbes $M(H)$ mesurées à 300 K est similaire pour les trois échantillons, alors que celle des courbes mesurées à 10 K est très différente. Des mesures d'aimantation en fonction de la température et sous un champ magnétique de 5 T ont donc été réalisées afin d'approcher le comportement de l'aimantation à saturation pour les différents taux de dilution étudiés (cf. figure 2.10). Deux méthodes ont été mises en œuvre pour effectuer ces mesures. La première consiste à relever les valeurs de l'aimantation à 5 T sur des courbes $M(H)$ réalisées à différentes températures. Dans la seconde méthode, l'échantillon est tout d'abord refroidi en champ nul, puis un champ de 5 T est appliqué et les mesures s'effectuent lors de la montée en température. Notons que ces deux méthodes conduisent aux mêmes résultats.

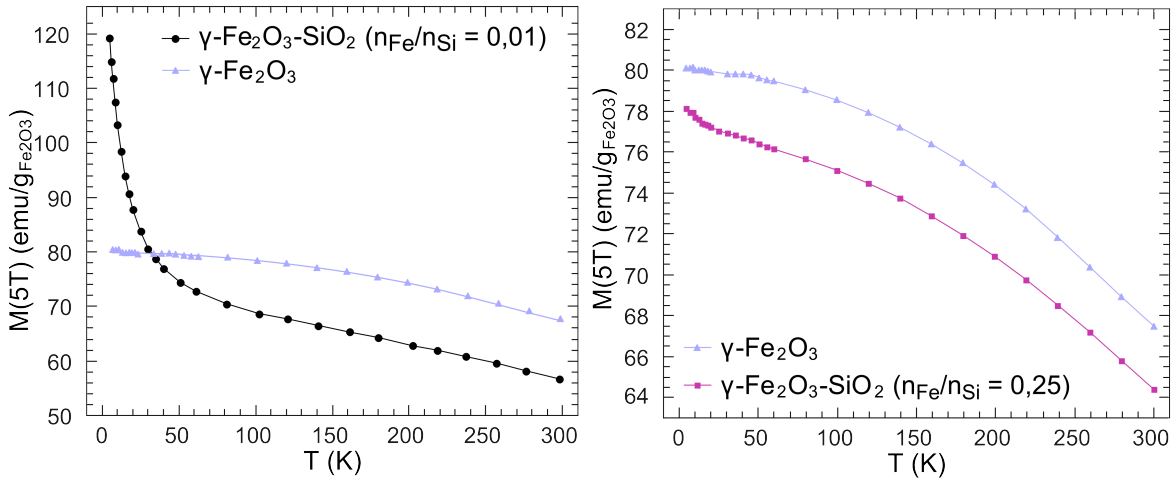

Figure 2.10: Courbes d'aimantation à 5 T en fonction de la température pour des particules de maghémite de 7 nm brutes et dispersées en matrice de silice avec $n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$ et 0,01.

Dans le cas du composite le plus dilué, on observe une augmentation abrupte de l'aimantation à 5 T au-dessous de 50 K, alors que les courbes pour les particules brutes et pour le composite concentré semblent suivre une loi classique de type Bloch avec une variation de l'aimantation en $T^{\frac{3}{2}}$. Une rupture de comportement est également visible à basse température pour le composite concentré mais son amplitude est moindre. Pour l'échantillon constitué des particules brutes, aucun décrochement n'est détecté.

Une décroissance exponentielle, similaire à celle représentée en figure 2.10 a déjà été observée expérimentalement[43, 8, 86] et a été attribuée à la présence de spins en situation de couplage faible à la surface des particules. A haute température, ces spins fluctuent entre des minima locaux, donnant lieu à une forte réduction de l'aimantation. A basse température, ces spins

se bloquent dans des directions déterminées par l'anisotropie locale et contribuent donc à l'aimantation globale des particules.

D'après les courbes $M(H)$ à 300 K (figure 2.8), l'aimantation à 5 T augmente avec la force des interactions magnétiques entre particules. Ces dernières doivent donc induire un blocage des spins faiblement couplés, qui en cessant de fluctuer, contribuent à la valeur de l'aimantation. La quasi disparition de la décroissance exponentielle à basse température pourrait elle être expliquée par le fait que les spins de surface deviennent difficile à renverser malgré l'application d'un champ de 5 T.

Pour établir le comportement d'une assemblée de particules sans interaction et approcher la réponse magnétique d'une nanoparticule individuelle, il est donc nécessaire de se placer dans des conditions de forte dilution dans la matrice de silice. Il a été montré, à partir de mesures $M(H)$ réalisées sur des solutions colloïdales, qu'une fraction volumique en particules d'au maximum 0,5% permettait d'obtenir une loi de Langevin, qui n'est valide que pour des particules sans interaction.[87] Dans notre cas, pour le composite dilué, le rapport $n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$ correspond à une fraction volumique en particules de 0,5% (cf. section 1.4). Notons que le choix du taux de dilution doit faire l'objet d'un compromis. Plus il est faible, plus il permet d'approcher le comportement de particules individuelles, mais la charge en particules du composite est d'autant moins élevée. Pour des mesures quantitatives, comme celles qui seront décrites au chapitre suivant, il est nécessaire de renormaliser les données magnétiques en magnéton de Bohr par atome de fer. On est alors limité par la précision de l'analyse élémentaire. Notons enfin que seules des mesures magnétiques réalisées sur des composites γ-Fe_2O_3/SiO_2 très dilués permettent d'accéder à des informations sur les spins en situation de couplage faible, leur température de gel et leur éventuelle évolution lors des traitements thermiques.

3.2.3 Évolution des courbes d'aimantation ZFC-FC avec la dilution

Des mesures d'aimantation Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC) ont également été réalisées sur les particules brutes et sur les composites, sous un champ magnétique de 25 G (cf. figure 2.11). Comme expliqué dans le chapitre 1, ces mesures sont le reflet de la transition de l'état bloqué à l'état superparamagnétique. La température à laquelle s'effectue cette transition, dite de blocage, est la température qui est nécessaire pour que l'énergie thermique permette le franchissement de la barrière d'énergie séparant les états stables de l'aimantation. Elle est proportionnelle à la constante d'anisotropie des particules multipliée par leur volume. Dans le cas d'une assemblée de nanoparticules monodisperses en taille, la température de blocage, T_B correspond à un maximum très piqué de la courbe d'aimantation ZFC, que l'on désignera par T_{peak} dans la suite du manuscrit. Toutefois, quand la distribution en taille augmente, ce maximum s'élargit et T_B peut être au final très éloigné de la valeur de T_{peak} mesurée.[88, 89] Néanmoins, dans le cas présent, la dispersion en taille est identique pour chacun des échantillons étudiés ; le rapport T_{peak}/T_B l'est donc également, de sorte qu'une évolution de T_{peak} doit rendre compte d'un changement d'énergie de barrière.

D'après la figure 2.11, la température du maximum des courbes d'aimantation ZFC diffère pour les trois échantillons. Elle diminue de 175 K à 85 K entre l'échantillon constitué des particules brutes et le composite correspondant à une fraction volumique de 0,5% en nanoparticules. Cette évolution, graduelle avec le taux de dilution, traduit une modification

de la constante d'anisotropie effective. Encore une fois, ces écarts ne peuvent être dus à un simple effet d'interaction entre les particules et la matrice vu que les températures T_{peak} pour les deux composites sont différentes. Ils doivent donc refléter l'influence des interactions magnétiques entre particules.

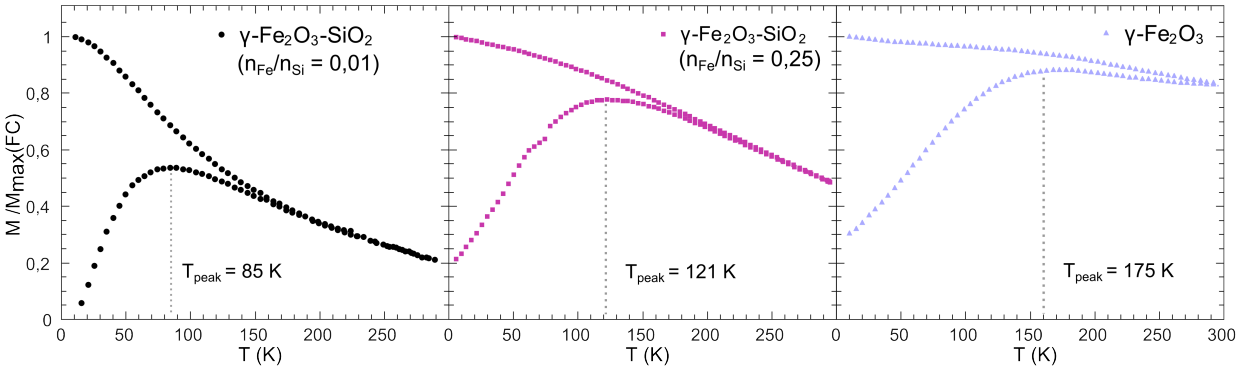

Figure 2.11: Courbes d'aimantation ZFC-FC réalisées sous un champ magnétique de 25 G pour des particules de maghémite de 7 nm, brutes ou dispersées dans une matrice de silice ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$ et 0,25).

Les propriétés magnétiques d'une assemblée de nanoparticules dépendent non seulement d'effets liés à la manière dont elles ont été synthétisées, à leur histoire thermique, mais également de la force des interactions dipolaires magnétiques. Il est mentionné dans la littérature que ces interactions altèrent l'énergie de barrière des particules et que lorsqu'elles deviennent très fortes, il n'est même plus possible de considérer des barrières individuelles. Les particules sont alors dans un état collectif, proche d'un verre de spins.[1, 90, 91] Une conséquence directe est le déplacement de la température de blocage T_B, qui est proportionnelle à l'énergie de barrière.[92, 93, 94] C'est ce que l'on retrouve sur la figure 2.11 : T_{peak} se décale vers les hautes températures quand les particules se rapprochent, c'est-à-dire quand la force des interactions dipolaires magnétiques augmente. Pour que la constante d'anisotropie effective déduite des courbes d'aimantation ZFC traduise bien une contribution de surface ou de volume (anisotropie magnétocristalline), et leur éventuel changement par traitement thermique, il est donc impératif de réaliser ces mesures sur des composites dilués. Rappelons que d'après Klokkenburg *et al.*, le taux de charge maximal en particules d'oxyde de fer pour pouvoir négliger l'influence des interactions dipolaires correspond à une fraction volumique de 0,5%.[87]

Un autre effet des interactions dipolaires est visible sur les mesures réalisées en mode FC : quand les interactions sont fortes, la courbe d'aimantation FC présente un plateau à basse température. Cet effet est caractéristique de l'état collectif de l'assemblée de nanoparticules.

Pour le composite présentant une fraction volumique en particules de 0,5%, la variation en température de l'aimantation à champ fort met en évidence deux régimes. Au-dessous de 50 K, une décroissance forte avec la température, puis une évolution plus graduelle de type loi de Bloch. Cette rupture de comportement correspond vraisemblablement au gel de spins en situation

de couplage faible, qui fluctuent à haute température et prennent des orientations fixes, définies par l'anisotropie locale, à basse température. Pour des taux de charge en particules plus élevés, les interactions dipolaires magnétiques tendent à supprimer cette température de gel. De la même manière, la température de transition entre régimes superparamagnétique et bloqué est fortement influencée par les interactions dipolaires. Il faut donc se placer en condition de forte dilution pour approcher le comportement individuel des particules.

4 Conclusions

Des particules de maghémite de 7 nm de diamètre ont été synthétisées par coprécipitation d'ions ferreux et ferrique en milieu ammoniacal. Elles présentent une distribution en taille relativement étroite, avec une déviation standard de 0,28. Ces particules ont ensuite été homogènement dispersées dans une matrice de silice préparée par voie sol-gel. Par analyse des largeurs de raie de diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission à haute résolution, nous avons montré que ces particules étaient monocristallines.

Les propriétés magnétiques des particules dispersées dans la matrice de silice sont différentes de celles du matériau massif et montrent une réduction de près de 20% de leur aimantation à saturation à température ambiante. Par ailleurs, la variation en température de l'aimantation mesurée en champ fort ne suit pas une simple loi de Bloch en $T^{\frac{3}{2}}$ mais présente une rupture de comportement au-dessous de 50 K avec une première décroissance de type exponentielle. Celle-ci ne peut être expliquée par la simple présence d'ions Fe^{3+} piégés dans la matrice de silice, comme montré à partir de mesures de spectroscopie Mössbauer. Elle doit plutôt résulter de l'existence de spins en situation de couplage faible, qui fluctuent entre plusieurs minima locaux à température ambiante, et qui se bloquent dans une position dépendante de l'anisotropie locale à basse température.

Comme largement évoqué dans d'autres travaux, la mesure des propriétés magnétiques des composites Fe_2O_3/SiO_2 dépend fortement de la force des interactions dipolaires magnétiques entre particules. En premier lieu, ces interactions modifient le comportement des spins en situation de faible couplage : elles tendent à supprimer leurs fluctuations à température ambiante. En second lieu, elles modifient l'énergie de barrière des particules, qui gouverne la transition entre état bloqué et état superparamagnétique. La température de blocage T_B augmente alors avec la force des interactions dipolaires.

Afin de caractériser l'arrangement des spins au sein des particules et de déterminer leurs propriétés intrinsèques, c'est-à-dire en l'absence d'interactions dipolaires, il faut donc se placer dans des conditions de forte dilution. Par la suite, nous nous sommes limités à étudier des composites présentant des fractions volumiques en particules d'environ 0,5% afin de pouvoir doser avec précision la teneur en fer des échantillons. Dans le chapitre suivant, nous abordons le recuit haute température des composites Fe_2O_3/SiO_2 dont la synthèse a été décrite ici, en nous attachant à suivre l'évolution de la structure et de la microstructure des nanoparticules et à corréler les changements observés aux modifications des propriétés magnétiques.

3

Recuit protégé de nanoparticules de maghémite : effets de surface et de volume

Sommaire

1 Influence du recuit sur les propriétés (micro)structurales **48**
- 1.1 Évolution de la taille en fonction de la température de recuit . . . 48
- 1.2 Transformation maghémite $\longrightarrow$ hématite 51
- 1.3 Influence du recuit sur la cristallinité des particules 53

2 Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit **56**
- 2.1 Analyse des courbes $M(H)$ dans l'état superparamagnétique . . . 57
- 2.2 Évolution de l'anisotropie magnétique avec le recuit 58
- 2.3 Relation entre quantité de spins faiblement couplés et anisotropie 63
- 2.4 Étude des courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température de mesure 65

3 Étude de particules de 14 nm pour s'affranchir des effets de surface **69**
- 3.1 Synthèse et caractérisation des particules de 14 nm 69
- 3.2 Influence du recuit sur les propriétés (micro)structurales 71
- 3.3 Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit 74

4 Conclusions **79**

La stratégie de « recuit protégé » présentée au chapitre 1 a été appliquée à des nanoparticules de maghémite synthétisées par coprécipitation d'ions ferreux et ferrique en milieu ammoniacal. Il est souvent mentionné dans la littérature[55, 19, 18] que cette voie de synthèse conduit à des particules de plus faible cristallinité que les techniques reposant sur la décomposition de précurseurs organométalliques, du fait d'une température d'élaboration moins élevée. Notons toutefois que cette affirmation est remise en cause par des résultats récents,[20] couplant mesures magnétiques sur des solutions colloïdales et observations par microscopie électronique en transmission. Il a ainsi été montré que la taille des domaines magnétiques correspond aux dimensions géométriques des particules pour les synthèses par coprécipitation, ce qui n'est pas systématiquement le cas pour les voies « haute température » en solvant à haut point d'ébullition suivant la nature des précurseurs et du solvant utilisé. Pour trancher, nous avons étudié l'influence de traitements thermiques réalisés sous air jusqu'à 1000°C sur les particules de maghémite de 7 nm dont la synthèse et la caractérisation sont décrites dans le chapitre

précédent. Afin de séparer les effets de surface de ceux de volume, une étude similaire a été menée sur des particules plus grosses, de 14 nm.

Comme les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent fortement de leur taille, il était essentiel d'éviter l'agglomération puis la coalescence des particules lors des recuits. Leur dispersion dans une matrice réfractaire devrait permettre d'éviter un tel grossissement.[23] Elle facilite également l'interprétation des mesures magnétiques pour les fractions volumiques en particules inférieures à 0,5% puisqu'on peut alors négliger l'influence des interactions dipolaires magnétiques et leur évolution au cours des recuits.

1 Influence du recuit sur les propriétés (micro)structurales de particules de γ-Fe_2O_3 de 7 nm

Cette section présente l'évolution des propriétés structurales et microstructurales de particules de maghémite de 7 nm de diamètre suite à des traitements thermiques réalisés entre 100 et 1000°C. Ces recuits ont été réalisés simultanément sur les composites Fe_2O_3/SiO_2 et sur les particules brutes non dispersées dans la silice. Le premier point était de vérifier que la matrice empêche effectivement l'agrégation et le grossissement des particules. Les modifications structurales intervenant au cours des recuits ont ensuite été précisées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. L'ensemble de ces mesures ont été réalisées sur le composite Fe_2O_3/SiO_2 concentré ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$) pour des questions de sensibilité. Par la suite, les particules de maghémite brutes seront désignées par le sigle **FeX** et celles dispersées en matrice de silice ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,25$) par **FeSiX**, où **X** représente la température de recuit.

1.1 Évolution de la taille en fonction de la température de recuit

1.1.1 Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer

Une première étude a été conduite afin de comparer l'évolution de la taille moyenne des particules de maghémite brutes et des particules dispersées en matrice de silice en fonction de la température de recuit. Pour mettre en évidence un éventuel grossissement des particules par frittage puis coalescence, nous avons fait le choix de suivre la variation de la taille des cristallites déterminée par diffraction des rayons X directement sur les matériaux composites sans redissolution de la matrice. Des diffractogrammes ont donc été enregistrés pour les échantillons **FeX** et **FeSiX** après traitement thermique de 90 à 990°C. Ces derniers sont réalisés sous air, pour une durée de trois heures. Une sélection des diffractogrammes obtenus est reportée en figure 3.1. Nous n'avons pas cherché à recuire à plus haute température pour éviter une cristallisation de la silice en cristobalite. Cette dernière s'accompagne d'une densification importante de la matrice, qui devient alors très difficile à dissoudre pour récupérer un colloïde de particules recuites.[95]

Dans un premier temps, la longueur de cohérence (L_C) a été évaluée à partir de la formule de Scherrer,[96] $\dfrac{0,9\lambda}{H_L.\cos(\theta)}$, avec λ la longueur d'onde du rayonnement incident et H_L la

largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction considérée après soustraction de la contribution instrumentale. $H_L = H_{L_{mesuré}} - H_{L_{instr}}$, en supposant le profil de raie lorentzien. Cette formule a été appliquée à la famille de plans (311) dans le cas de la maghémite, et (104) dans le cas de l'hématite. Comme dans le chapitre précédent, l'élargissement d'origine instrumentale a été évalué à partir du diffractogramme d'une poudre de silicium (*Strem Chemicals*, 325 mesh). Il correspond à une largeur d'environ 0,08° qui dépend peu de l'angle de diffraction considéré. Rappelons que la formule de Scherrer ne prend en compte que l'élargissement des raies de diffraction due à la taille finie des domaines cristallins en négligeant l'influence de micro-déformations.

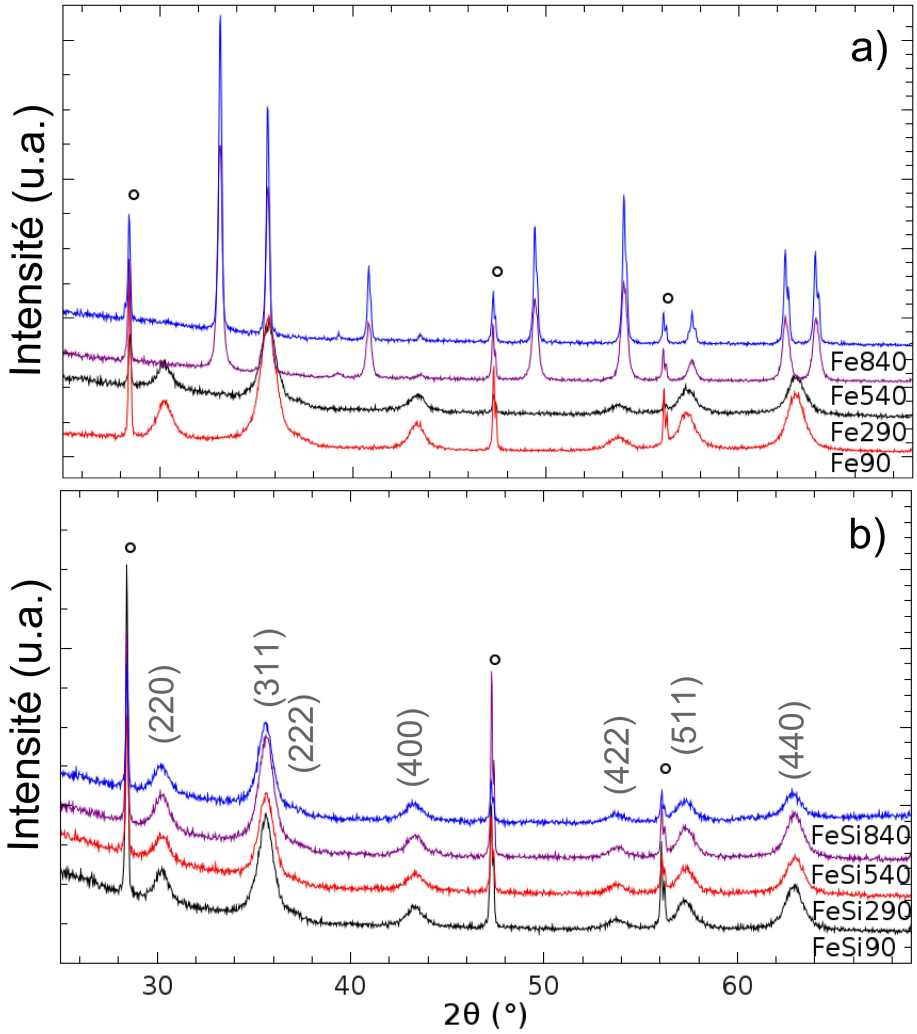

Figure 3.1: Diffractogrammes ($\lambda = 1,5418$ Å) des particules brutes **(FeX)** (a), et enrobées dans la silice **(FeSiX)** (b), traitées à différentes températures. Les indices de Miller correspondent au groupe d'espace Fd$\bar{3}$m. Les pics de l'étalon interne (silicium) sont indiqués par des cercles.

La figure 3.2 montre que pour les particules brutes, sans matrice, la taille des cristallites reste quasi-constante jusqu'à une température de recuit de 400°C, puis augmente de façon quasi exponentielle. Soulignons toutefois que les tailles de cristallites correspondant aux recuits à 740 et 790°C sont très sensibles à une erreur sur la soustraction de la contribution instrumentale. On peut noter que la rupture à 400°C s'accompagne d'une transformation

structurale γ-$Fe_2O_3 \longrightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$ (hématite). A l'inverse, pour les particules enrobées dans la matrice de silice, il n'y pas de changement significatif de la longueur de cohérence, ni de transformation de la maghémite en hématite. Ceci conforte les observations de microscopie électronique à transmission du chapitre précédent qui mettaient en évidence le caractère homogène des composites Fe_2O_3/SiO_2. On peut également noter l'inertie de la matrice car aucun silicate de fer n'a été détecté, même après recuit à 990°C. Notons que la matrice reste à l'état amorphe sur toute la gamme de températures de recuit explorée.

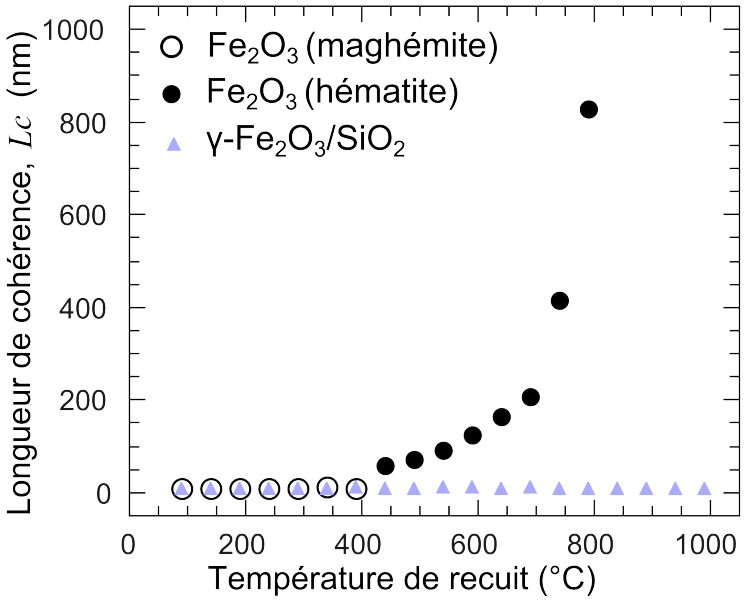

Figure 3.2: Évolution de la longueur de cohérence en fonction de la température de recuit pour les particules brutes de maghémite (cercles vides et pleins) et celles dispersées dans la matrice de silice (triangles).

1.1.2 Analyse microstructurale sur une sélection d'échantillons

Une étude plus détaillée des diffractogrammes a été menée pour les composites séchés à 90°C et recuits à 290, 540 et 840 °C par analyse microstructurale (cf. chapitre 2 et annexe 2). Les diagrammes correspondants sont présentés en figure 3.1b. Dans ce cas, c'est l'ensemble des pics de Bragg qui est pris en compte dans l'analyse et non pas une raie unique, ce qui permet d'obtenir une longueur de cohérence avec une meilleur précision et également de séparer les effets de taille et de micro-contraintes. Nous avons supposé pour cette analyse un groupe d'espace $Fd\overline{3}m$ pour tous les échantillons bien qu'il puisse y avoir une mise en ordre partielle des lacunes de fer avec abaissement de symétrie au groupe d'espace $P4_332$. Néanmoins, la comparaison entre deux diagrammes calculés pour les groupes d'espace $Fd\overline{3}m$ et $P4_332$ (figure 3.3) montre que les raies additionnelles induites par le changement de symétrie sont d'intensité faible. Elles ne vont donc pas influencer de manière significative les largeurs des pics principaux et donc les résultats de l'affinement même si l'on se limite au groupe d'espace $Fd\overline{3}m$.

Le paramètre de maille et la taille des cristallites ainsi déterminés pour les composites **FeSiX** sont rapportés dans le tableau 3.1. On constate que le paramètre de maille n'est quasiment

pas modifié après recuit. Par ailleurs, la taille des cristallites reste constante pour des températures de recuit inférieures à 840°C. L'augmentation observée au delà reste faible et pourrait être associée à une diffusion des ions fer au sein de la matrice et/ou à un début d'agglomération et de frittage faisant suite à une densification de la matrice de silice.

Échantillon	a (±0,003 Å)	L_C (±0,5 nm)
FeSi90	8,349	8,4
FeSi290	8,346	8,3
FeSi540	8,346	8,3
FeSi840	8,356	9,3

Tableau 3.1: Paramètre de maille, a et longueur de cohérence, L_C pour des composites γ-Fe_2O_3/SiO_2 recuits à différentes températures (**FeSiX**).

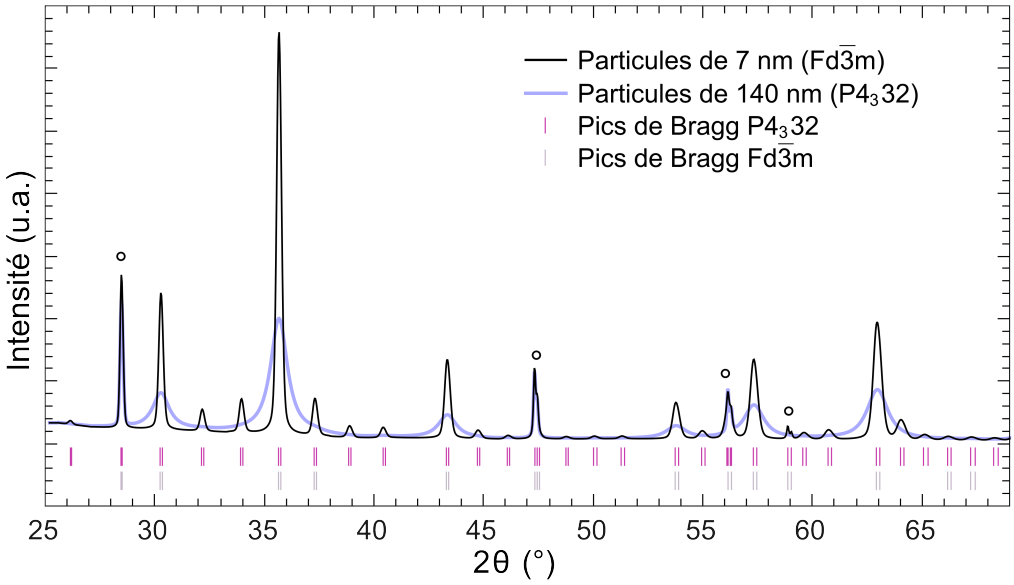

Figure 3.3: Diffractogrammes calculés pour des particules de maghémite de 7 nm dans le cas d'un groupe d'espace Fd$\bar{3}$m (bleu) et pour des particules de 500 nm avec un groupe d'espace P4$_3$32 (noir). Ces diffractogrammes ont été simulés à partir des données structurales issues des références [97] et [98]. En rouge, la position des raies de Bragg correspondant au groupe d'espace P4$_3$32 et en gris au groupe d'espace Fd$\bar{3}$m.

1.2 Transformation maghémite ⟶ hématite

Les mesures de diffraction des rayons X de la figure 3.1b montrent que la phase maghémite est conservée tout au long des recuits dans le cas du composite. Ce n'est pas ce qui est observé pour les particules brutes : une transformation en hématite (α-Fe_2O_3) intervient pour des températures de recuit supérieures à 400°C (figure 3.1a). Comme mentionné par le groupe de J.-P. Jolivet, la dispersion de particules de maghémite dans une matrice de silice empêche leur transformation en hématite par chauffage.[99, 100]

Cette transformation en hématite est également détectable par analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD). Les mesures correspondantes sont reportées en

figure 3.4a, elles ont été réalisées sur un appareil Netzsch (Luxx STA 409 PC) sous flux de N_2 (50%) et de O_2 (50%), entre 30 et 1200°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Dans le cas des particules brutes, la courbe ATD présente un pic exothermique vers 510°C, caractéristique de la transformation maghémite $\longrightarrow$ hématite. Cette température de transition est du même ordre de grandeur que celles indiquées dans la littérature. [101, 46, 102] Aucun pic exothermique n'apparait dans le cas des particules enrobées dans la matrice de silice, confirmant les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

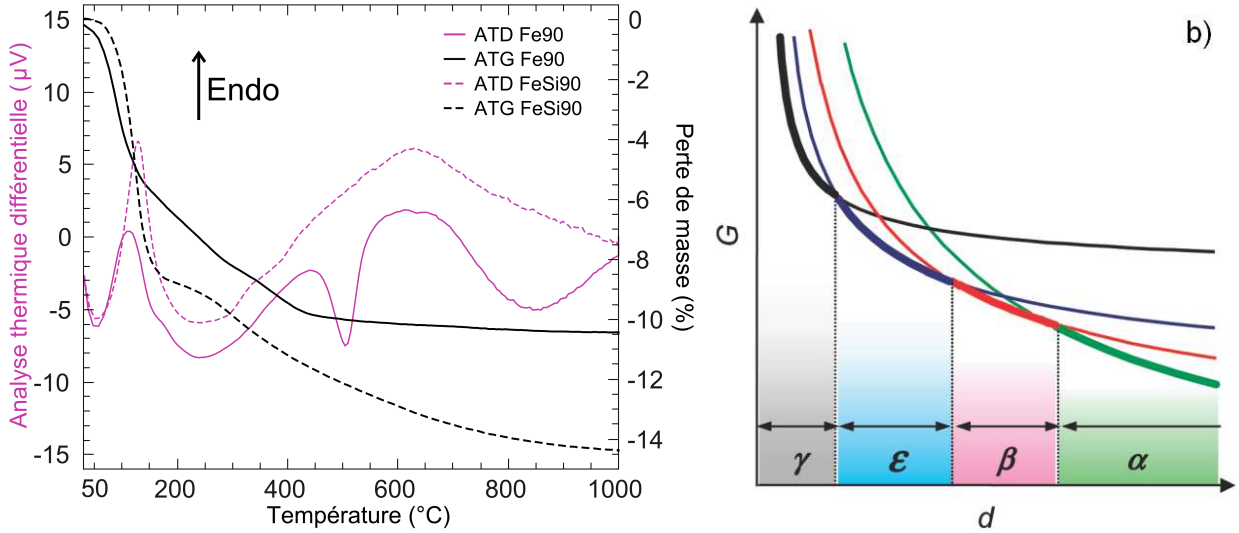

Figure 3.4: (a) Courbes ATD-ATG des particules de maghémite brutes, **Fe90** et enrobées dans la silice, **FeSi90**. (b) Énergie libre (G) en fonction du diamètre (d) des particules de Fe_2O_3, d'après la référence [103]. Le domaine de stabilité de chaque polymorphe est indiqué par un trait gras sur les courbes d'énergie libre.

Il a été montré dans la littérature[103, 26] que l'énergie libre (G) de particules de Fe_2O_3 est minimisée pour différents polymorphes en fonction de leur taille (figure 3.4b). De ce fait, les phases γ, ϵ, β et α sont successivement stabilisées au fur et à mesure du grossissement des particules. Les phases ϵ et β sont rarement détectées car leur domaine de stabilité est réduit. C'est donc la transition γ-Fe_2O_3 $\rightarrow$ α-Fe_2O_3 qui est le plus souvent observée. Une petite perte de masse est souvent mise en évidence lors de cette transformation,[104] et il est communément accepté qu'elle est associée à un frittage des particules agglomérées provoquant la libération de molécules d'eau chimisorbées présentes entre les agglomérats. L'état de surface des particules serait donc également un paramètre important pour expliquer la stabilité de tel ou tel polymorphe.[105] Dans le cas présent, il est probable que l'état de surface des particules soit modifié au cours des recuits, mais c'est surtout le fait que la matrice empêche le grossissement des particules qui explique le maintien de la phase maghémite.

Des traitements thermiques post-synthèse ont été effectués sur des particules de maghémite de 7 nm de diamètre préparées par coprécipitation et dispersées dans une matrice de silice sol-gel. Le caractère réfractaire de cette matrice et son inertie vis-à-vis de l'oxyde de fer permet des traitements thermiques jusqu'à 990°C sans formation de silicate de fer, ni cristallisation de la matrice en cristobalite. Ce recuit protégé permet d'éviter le grossissement des particules de maghémite et leur transformation en hématite.

1.3 Influence du recuit sur la cristallinité des particules

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux modifications structurales intervenant lors des traitements thermiques. Ces modifications peuvent être de différents types : élimination de défauts étendus, réarrangement des lacunes de fer au sein de la structure spinelle et/ou reconstruction de surface.

1.3.1 Une mise en ordre des lacunes de fer

Suivi par diffraction des rayons X

Afin d'obtenir des informations plus précises quant à l'évolution de la cristallinité des particules au cours des recuits, des mesures de diffraction des rayons X ont également été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron, sur la ligne de lumière suisse norvégienne BM1A à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Les échantillons ont été scellés dans des tubes en verre de 0,4 mm de diamètre. Les images des anneaux de Debye-Scherrer ont été enregistrées à l'aide d'un détecteur de type image plate (MAR345) positionné à 110 mm de l'échantillon. Les images obtenues ont été intégrées à l'aide du programme Fit2D, développé à l'ESRF, pour conduire à des diagrammes intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ. La calibration de la longueur d'onde ($\lambda = 0,72108$ Å), de la distance échantillon-détecteur et de la résolution instrumentale a été réalisée en utilisant une poudre de référence (LaB_6, standard NIST, SMR 660).

L'utilisation du rayonnement synchrotron permet une bien meilleure statistique de comptage et l'obtention d'informations complémentaires sur l'arrangement des lacunes de fer dans la structure spinelle. Les diffractogrammes reportés en figure 3.5 présentent des agrandissements de la gamme angulaire 5-25° en 2θ dans laquelle sont attendus des pics supplémentaires en cas d'abaissement de symétrie liée à une mise en ordre partielle ou totale des lacunes.[106] Pour rappel, le groupe d'espace $Fd\overline{3}m$ correspond à une distribution aléatoire des lacunes sur les sites octaédriques alors que le groupe d'espace $P4_332$ est observé lorsqu'une mise en ordre partielle intervient. Lorsque cette mise en ordre est totale, la maille est triplée et adopte une symétrie quadratique (groupe d'espace $P4_32_12$).[107] D'après les diffractogrammes des figures 3.5a et 3.5b, pour les particules brutes et le composite non recuits (échantillons **Fe90** et **FeSi90**), l'arrangement des lacunes de fer ne présente pas d'ordre à longue distance, et les seules raies de diffraction visibles peuvent être indexées dans le groupe d'espace $Fd\overline{3}m$. Après recuit à 290°C, il y a apparition de pics additionnels correspondant au groupe d'espace $P4_332$ dans le cas des particules brutes. Pour le composite Fe_2O_3/SiO_2, ces raies ne sont pas clairement visibles mais leur détection pourrait être gênée par le signal de la matrice de silice (bande large centrée autour de 11°) qui intervient dans la même gamme angulaire. Ces pics sont toutefois détectés pour le composite traité à 840°C, suggérant le caractère progressif de cette mise en ordre.

Pour le composite recuit à 840°C, on observe également la formation d'une phase ϵ-Fe_2O_3 (pics de Bragg marqués par des flèches dans la figure 3.5b), mais en quantité très faible. Cette transformation $\gamma \longrightarrow \epsilon$-$Fe_2O_3$ pourrait être liée à l'augmentation de la taille des cristallites, de 8,3 à 9,3 nm observée à cette même température. Ce résultat semble en accord avec les données de Sakurai et coll. qui avaient déterminé 7-8 nm comme taille critique

pour la transformation $\gamma \longrightarrow \epsilon$ dans le cas de particules d'oxyde de fer synthétisées par coprécipitation dans la silice mésoporeuse. Une différence essentielle avec les résultats obtenus par cette équipe est que dans leur cas, il est probable que l'état de surface des particules ne change pas alors qu'ici la température de recuit provoque à la fois un grossissement des particules mais également une modification de leur énergie de surface par élimination de molécules d'eau chimisorbées. Notons que la transformation γ-$Fe_2O_3 \longrightarrow \epsilon$-$Fe_2O_3$ n'a été détectée qu'après recuit à 990°C avec le diffractomètre du laboratoire, du fait d'un moins bon rapport signal sur bruit.

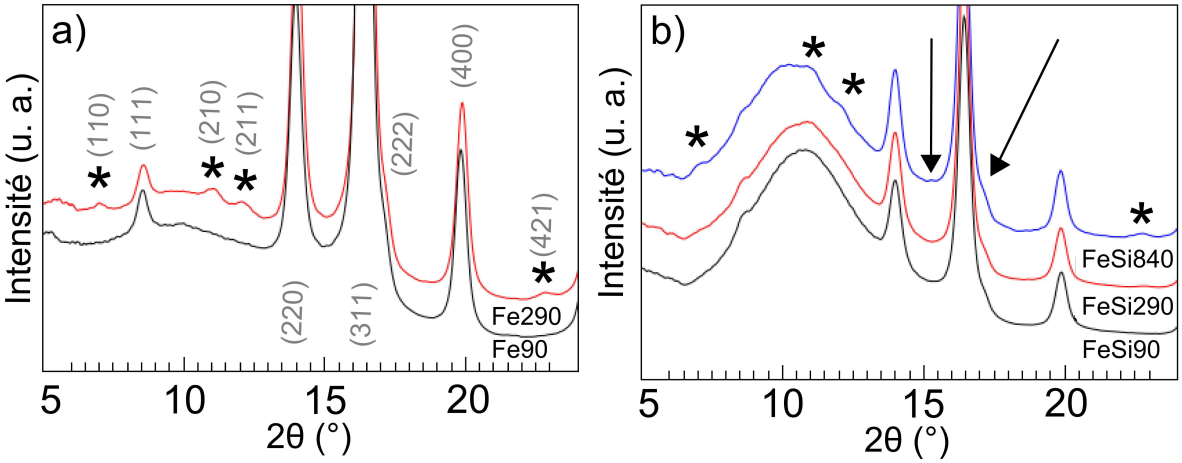

Figure 3.5: Diffractogrammes ($\lambda = 0,72108$ Å) des particules brutes de maghémite (a) recuites à 90 et 290°C (**Fe90** et **Fe290**), ainsi que du composite Fe_2O_3/SiO_2 (b) traité à 90, 290 et 840°C (**FeSi90**, **FeSi290** et **FeSi840**). Les pics additionnels correspondant au groupe d'espace $P4_332$ sont indiqués par des astérisques. Les pics de Bragg relatifs à la phase ϵ-Fe_2O_3 sont eux marqués par des flèches.

Suivi par spectroscopie infrarouge

Seuls les cinq diffractogrammes présentés ici ont été enregistrés en utilisant le rayonnement synchrotron, il est donc difficile de conclure quant à la température à partir de laquelle la mise en ordre des lacunes de fer intervient pour le composite Fe_2O_3/SiO_2 et si celle-ci est progressive. Des mesures complémentaires par spectroscopie infrarouge ont donc été réalisées. Les spectres ont été enregistrés en transmission, entre 4000 et 400 cm^{-1}, avec un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Equinox 55. Pour cela, les échantillons ont été dilués dans une poudre de KBr et pressés sous forme de pastilles. [1] Ces spectres, restreints à la gamme 1300-400 cm^{-1}, sont reproduits en figure 3.6.

Le fait que les ions Fe^{3+} soient distribués aléatoirement dans les sites interstitiels de la structure spinelle implique une distribution large des distances Fe-O et donc des énergies caractéristiques des modes de vibration des liaisons Fe-O-Fe. La maghémite dans sa forme désordonnée présente donc des bandes de vibration larges et de faible intensité. A l'inverse, pour une répartition ordonnée des cations, la distribution des distances Fe-O s'affine et des bandes de vibration supplémentaires apparaissent.[18, 66] Pour le composite Fe_2O_3/SiO_2, les bandes à 565 et 640 cm^{-1} sur la figure 3.6, sont attribuées aux modes d'élongation des liaisons Fe-O-Fe dans la maghémite.[32] Deux autres bandes d'élongation des ponts Fe-O-Fe, à 694 et 727 cm^{-1}, apparaissent après recuit à 290°C. Elles sont caractéristiques d'une

1. Environ 2 mg d'échantillon pour 200 mg de KBr.

mise en ordre des lacunes. Celle-ci intervient donc après un recuit à 290°C, que ce soit pour les particules brutes ou les particules enrobées dans la matrice de silice. Par ailleurs, l'augmentation progressive de l'intensité des bandes à 694 et 727 cm^{-1} avec la température de recuit irait dans le sens d'un réarrangement progressif de la structure cristalline. Celui-ci peut toutefois faire intervenir une redistribution des lacunes, l'élimination de défauts dans le volume ou des modifications en surface avec l'élimination de groupements hydroxylés premiers voisins et la formation de nouveaux ponts oxo.[70]

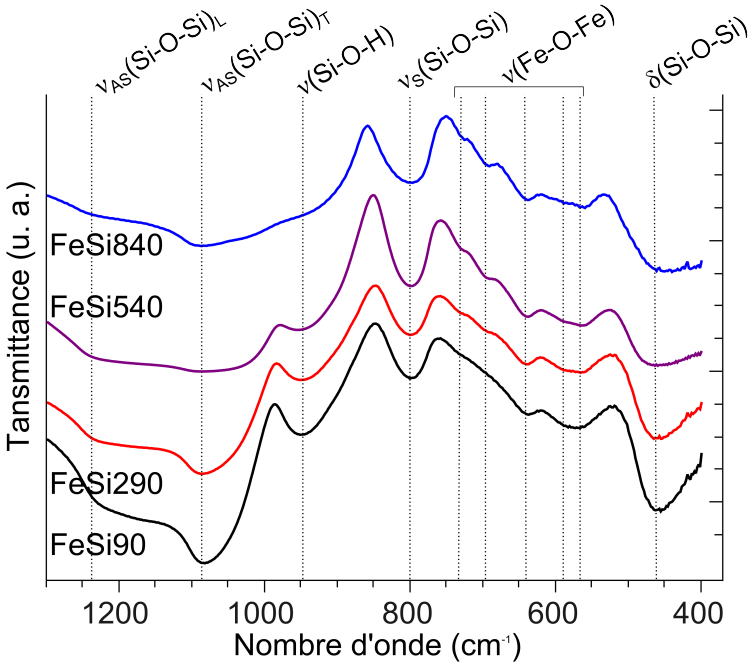

Figure 3.6: Spectres infrarouge enregistrés pour le composite Fe_2O_3/SiO_2 concentré (**FeSiX**) traité à 90, 290, 540 et 840°C. La lettre L se réfère à un mode longitudinal et T à un mode transverse, alors que les indices AS et S se rapportent au caractère antisymétrique ou symétrique du mode de vibration considéré.

En parallèle, on observe sur la figure 3.6 une modification des bandes d'absorption à 459, 801, 948, 1084 et 1223 cm^{-1} qui sont caractéristiques du réseau de silice.[108] La bande à 948 cm^{-1}, correspondant à la fréquence d'élongation des groupements silanol (Si-OH), disparaît quasiment complètement lorsqu'on augmente la température de recuit. Au contraire, la bande à 801 cm^{-1}, attribuée à la formation des ponts Si-O-Si, voit son intensité augmenter. Ces variations indiquent une condensation graduelle du xérogel entre 90 et 840°C. L'interprétation des changements observés pour les bandes situées entre 1050 et 1250 cm^{-1}, correspondant aux vibrations antisymétriques des liaisons Si-O-Si, est moins triviale car leur intensité dépend fortement de la structure polymérique du réseau de silice.[109]

1.3.2 Évolution de l'état de surface des particules au cours des recuits

La spectroscopie infrarouge devrait également permettre d'observer des modifications de l'état de surface des particules dues à une réaction avec la matrice de silice. Pour des composites similaires, préparés par polymérisation de silice autour de particules préformées, Chanéac et coll. ont observé que leurs spectres FTIR pouvaient être décrits comme la simple

superposition du spectre des particules seules et de celui de la silice.[54] A l'opposé, pour des composites produits par thermolyse d'un sel de fer en présence d'un alcoxysilane, Bruni *et al.* ont suggéré la présence de ponts Fe-O-Si formés par l'élimination au chauffage des groupements hydroxyles entre la surface des particules et la matrice de silice.[108] Dans le cas présent, les spectres des composites recuits à 290 et 540°C montrent clairement une bande de vibration d'intensité faible à 584 cm^{-1} qui pourrait être attribuée à l'élongation de la liaison Fe-O dans des enchaînements Fe-O-Si,[108, 110] mais également Fe-O-Fe.[111] Comme la détection du second mode d'élongation des ponts Fe-O-Si, attendu à 1016 cm^{-1},[112] pourrait être gênée par la bande relativement large à 1084 cm^{-1}, il est difficile de préciser la nature de l'interface entre les particules et la matrice, ainsi que son évolution au cours des recuits.

Toutefois, il est évident que l'état de surface des particules évolue lors des traitements thermiques, du fait de l'élimination des groupements hydroxylés Fe-OH. On peut voir sur la courbe ATG correspondant aux particules brutes de maghémite (figure 3.4a) une perte de masse d'environ 7,5% ; elle est très importante jusqu'à 450°C, puis beaucoup plus graduelle jusqu'à 1200°C. Comme la transformation maghémite $\rightarrow$ hématite se fait ici à composition chimique fixe, la déshydratation doit être la seule cause aux pertes de masse observées. D'après J.-P. Jolivet, l'eau physisorbée à la surface des oxydes part entre 100 et 200°C, en donnant un pic endothermique en ATD.[70] Puis, jusqu'à 700°C, les groupes hydroxylés de surface se déshydratent par élimination d'une molécule d'eau entre deux groupements voisins : 2 M-OH $\rightarrow$ M-O-M + H_2O. Pour finir, entre 800 et 1100°C selon la nature de l'oxyde, les groupes hydroxylés isolés migrent en surface par diffusion, conduisant à une déshydratation totale.

La stratégie de recuit protégé a permis d'augmenter la cristallinité de particules de maghémite, sans induire de grossissement des grains. Une mise en ordre des lacunes de fer a ainsi été observée après recuit à 290°C à partir de mesures de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge. Il est probable que des défauts étendus aient pu être éliminés par chauffage à 840°C, mais ceci reste difficile à établir par simple analyse des largeurs de raies de diffraction ou MET haute résolution. Aucune réaction de surface entre les particules et la matrice n'a pu être mise en évidence. Il est cependant évident que l'état de surface des particules est modifié par traitement thermique, avec l'élimination de groupes hydroxylés Fe-OH.

2 Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit

Comme les particules de maghémite dispersées dans la silice n'ont pas grossi au cours des recuits, l'impact des réarrangements structuraux sur les propriétés magnétiques peut être étudié à taille de particule fixe. Rappelons comme mentionné au chapitre 1, que pour des tailles de particules inférieures à une quinzaine de nm, les propriétés magnétiques et notamment l'aimantation à saturation sont sensibles à une modification des dimensions des particules.[18] Toutes les mesures magnétiques présentées à la suite ont été réalisées sur le composite le plus dilué ($\mathbf{FeSi_dX}$, $n_{Fe}/n_{Si} = 0,01$), dont la fraction volumique en particules

est d'environ 0,5%. De la sorte, il est possible de négliger l'influence des interactions dipolaires magnétiques et leurs éventuels changements avec le recuit. Il est important de noter que si la silice cristallise en cristobalite, l'augmentation de la densité de la matrice de 1,5 à 2,3 ne conduit qu'à augmenter la fraction volumique en particules à 0,7%. On resterait donc à un taux de charge en particules relativement faible, permettant de limiter l'influence des interactions dipolaires. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudre montés dans des gélules de polycarbonate (cf. annexe 3). Pour rappel, les données magnétiques sont renormalisées en emu par gramme d'oxyde de fer, la masse de maghémite étant déduite de la fraction massique de fer déterminée par analyse élémentaire (ICP-AES) pour chacun des échantillons étudiés.

2.1 Analyse des courbes $M(H)$ dans l'état superparamagnétique

2.1.1 Loi d'approche à la saturation

Des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont tout d'abord été enregistrées à 300 K (cf. figure 3.7). Elles présentent un comportement anhystérétique caractéristique du régime superparamagnétique.

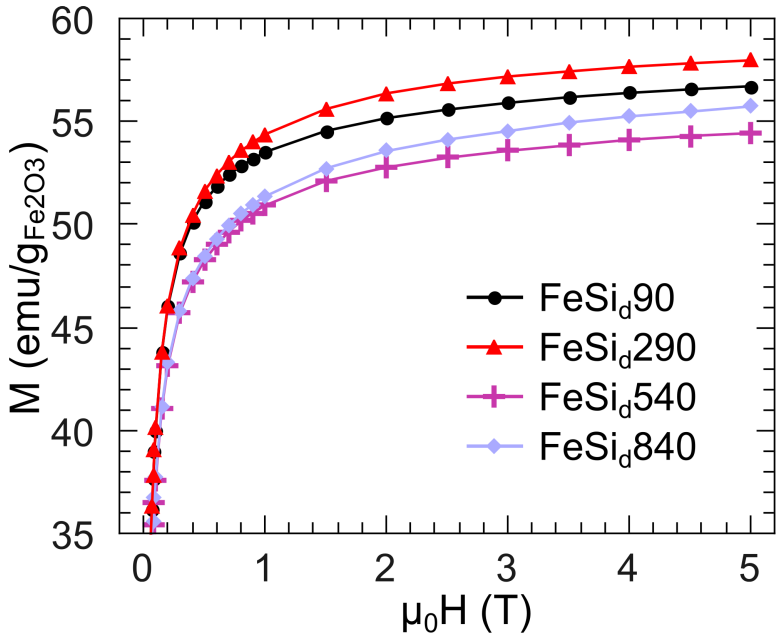

Figure 3.7: Courbes $M(H)$ mesurées à 300 K pour les composites **FeSi$_d$X** après traitement thermique à 90, 290, 540 et 840°C.

Pour les champs magnétiques élevés, le retournement de l'aimantation se fait de manière cohérente, que ce soit dans le cas de particules mono ou polydomaines magnétiques.[113, 7, 114] Dans ce cas, la valeur de l'aimantation à saturation (M_S) et celle de la pente à champ fort (χ) peuvent être estimées par une loi d'approche à la saturation modifiée qui s'écrit comme suit dans le cas d'une assemblée de particules sans interaction :[115, 94]

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2}\right) + \chi.H \tag{3.1}$$

Les paramètres obtenus après ajustement des courbes, pour H compris entre 1,5 et 5 T, sont regroupés dans le tableau 3.2 pour les composites recuits à 90, 290, 540 et 840°C.

2.1.2 Évolution de l'aimantation à saturation et de la pente à champ fort avec le recuit

Dans le chapitre 2 (section 3.1), nous avions discuté de la réduction de près de 20% de l'aimantation à saturation à 300 K par rapport à celle du matériau massif. Elle est caractéristique de la présence de spins en situation de couplage faible, et non pas de la présence d'impuretés paramagnétiques. A température ambiante, ils fluctuent plus ou moins librement entre différentes orientations et au-dessous de 50 K se bloquent dans des directions définies par l'anisotropie locale. En supposant pour ces spins une contribution à l'aimantation de type paramagnétique, la valeur de la pente en champ fort χ serait une indication du nombre de spins désalignés. Une augmentation de la pente à fort champ pourrait également être associée à une diminution de l'anisotropie de surface. Les spins de surface s'aligneraient alors plus facilement sur le champ magnétique appliqué.

Notons par ailleurs que la valeur de M_S varie peu avec le recuit, ce qui indique qu'il n'y a pas de redistribution importante des lacunes dans les sites interstitiels, comme mentionné par certains auteurs.[82, 107, 116, 46] En effet, une forte augmentation de l'aimantation à saturation (de 2,5 à 5 μ_B par Fe_2O_3) aurait été observée si les lacunes s'étaient toutes déplacées des sites octaédriques aux sites tétraédriques, moins favorables énergétiquement.

Échantillon	M_S (emu/$g_{Fe_2O_3}$)	χ	$\mu_0 H_C$ (10 K) (G)	T_{peak} (K)	T_B (K)	K (erg/cm^3)	K_S (erg/cm^2)
$FeSi_d$90	55±2	0,33±0,02	160	75	23	4,2±0,2 10^5	0,044
$FeSi_d$290	57±2	0,29±0,02	170	80	25	4,6±0,2 10^5	0,049
$FeSi_d$540	53±2	0,36±0,03	200	84	26	4,8±0,2 10^5	0,051
$FeSi_d$840	53±2	0,49±0,03	260	102	31	5,7±0,2 10^5	0,067

Tableau 3.2: Paramètres obtenus après ajustement des courbes $M(H)$ à 300 K par une loi d'approche à la saturation pour des particules de maghémite dispersées en matrice de silice et recuites à différentes températures (**$FeSi_dX$**). La valeur de l'aimantation à saturation (M_S) et de la pente à champ fort (χ) ainsi déduites sont reportées pour les différents échantillons. La valeur du champ coercitif mesuré à 10 K ($\mu_0 H_C$), de la température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC (T_{peak}), de la température de blocage (T_B), de la constante d'anisotropie (K) et de la constante d'anisotropie de surface (K_S) y sont également indiquées.

2.2 Évolution de l'anisotropie magnétique avec le recuit

Pour avoir une vue plus complète des modifications magnétiques associées aux traitements thermiques et tester l'hypothèse d'une diminution de l'anisotropie de surface, des mesures Zero Field Cooled ont été effectuées sur les composites recuits à différentes températures, sous un champ magnétique de 25 G (cf. figure 3.8).

Les mesures d'aimantation ZFC permettent de remonter à la valeur de la constante d'anisotropie magnétique K pour chacun des échantillons. Elle peut en effet être approximée par

$25.k_BT_B/V$ dans le cas d'une assemblée de particules sans interaction, d'orientations aléatoires et en supposant l'anisotropie uniaxiale, ce qui est communément admis dans le cas de nanoparticules de maghémite.[117, 94, 118] k_B représente ici la constante de Boltzmann, V le volume moyen des particules et T_B la température de blocage.

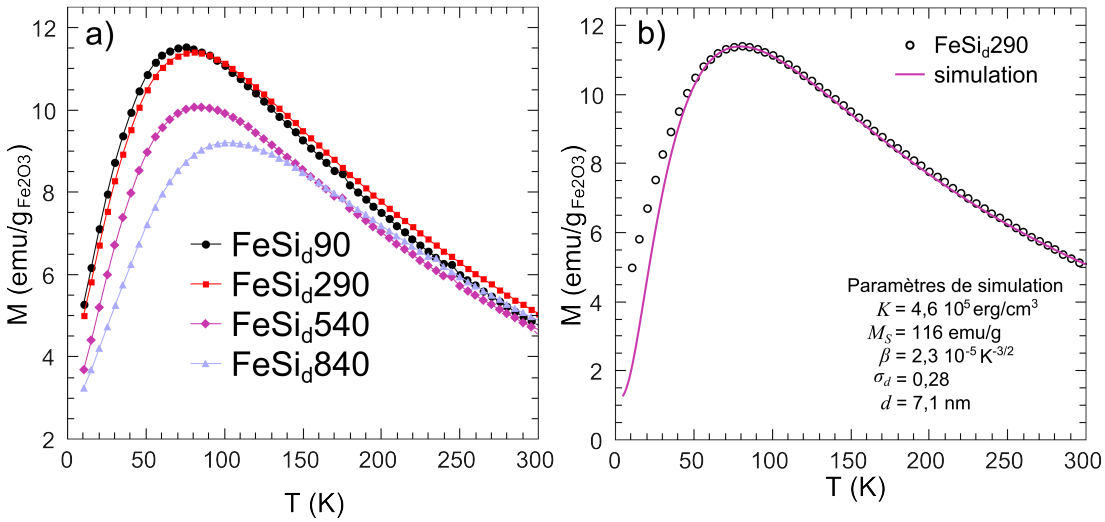

Figure 3.8: (a) Courbes d'aimantation ZFC pour les composites Fe_2O_3/SiO_2 (**FeSi$_d$X**) recuits à 90, 290, 540 et 840°C. (b) Courbe d'aimantation ZFC mesurée pour le composite recuit à 290°C (cercles vides) et courbe calculée en trait plein. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans la figure.

2.2.1 Détermination de la constante d'anisotropie

Dans le cas d'une assemblée de nanoparticules toutes de même taille, la température de blocage correspond à un maximum très piqué de la courbe d'aimantation ZFC. Mais, quand la dispersion en taille augmente, ce maximum s'élargit et on obtient une distribution de valeurs de T_B. La valeur de T_B correspondant au volume moyen peut être au final très éloignée de la température correspondant au maximum de la courbe d'aimantation ZFC mesurée (T_{peak}).[88, 89] Afin d'évaluer correctement la constante d'anisotropie K, la valeur exacte du ratio T_{peak}/T_B est donc nécessaire. Il est possible de l'obtenir par des simulations de courbes d'aimantation ZFC dans le cas de particules sans interaction, en considérant une distribution log-normale ($P(V)$) du volume des particules avec différentes valeurs de déviation standard.[119, 120] Ces simulations ont été réalisées à l'aide d'un programme en fortran développé par P. Bonville (SPEC, CEA Saclay). Si l'on considère que dans le régime superparamagnétique, l'aimantation mesurée suit une loi de Curie et que l'on prend en compte la dépendance en température de l'aimantation à saturation, on peut écrire :

$$M_{ZFC}(T,H) = M_r(T,H) + \frac{M_S(T)^2}{3k_BT}.H.\int_0^{V_B(T)} P(V).V^2dV \tag{3.2}$$

où V_B correspond au volume de blocage, c'est-à-dire au volume des particules bloquées à la température T considérée. M_r représente la contribution réversible liée au déplacement des minima d'énergie lors de l'application d'un champ magnétique, qui s'écrit comme :

$$M_r(T,H) = \frac{M_S(T)^2 H}{3K} \int_{V_B(T)}^{\infty} P(V).V dV \tag{3.3}$$

La dépendance en température de l'aimantation à saturation s'écrit *a priori* comme une loi de Bloch :

$$M_S(T) = M_S(0).(1 - \beta.T^{\frac{3}{2}}) \tag{3.4}$$

où $M_S(0)$ correspond à l'aimantation à saturation à température nulle et où β est un paramètre dépendant de la température de Curie T_C ($\beta = (1/T_C)^{\frac{3}{2}}$).

Les courbes d'aimantation ZFC simulées en supposant que M_S ne dépend pas de la température (c'est-à-dire pour $\beta = 0$) sont représentées en figure 3.9a pour différentes distributions en taille des particules, centrées sur 7,1 nm et caractérisées par leur déviation standard σ_d. Le maximum de chacune des courbes a été relevé, divisé par la valeur de la température de blocage (déterminée en supposant une largeur de distribution en taille nulle) et tracé en fonction de σ_d (cf. figure 3.9b). Les points obtenus peuvent être ajustés par la fonction :

$$\frac{T_{peak}}{T_B} = 0,98 + 0,21 \exp(8,5\sigma_d) \tag{3.5}$$

Dans le cas des particules de maghémite étudiées, σ_d vaut 0,28, on obtient donc un rapport T_{peak}/T_B de 3,25.

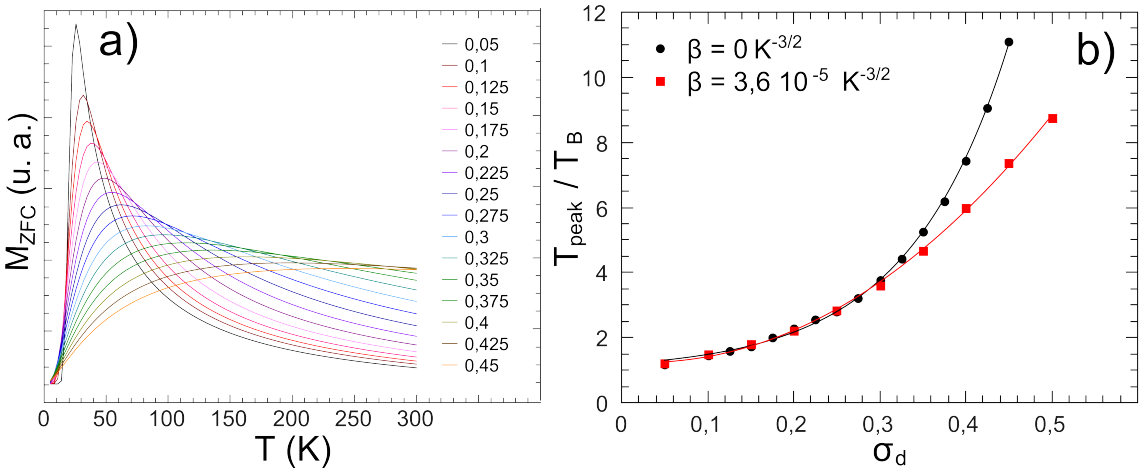

Figure 3.9: (a) Courbes d'aimantation ZFC simulées, dans le cas où $\beta = 0$ K$^{-\frac{3}{2}}$, pour différentes distributions de taille caractérisées par leur déviation standard σ_d. (b) Variation du rapport T_{peak}/T_B en fonction de σ_d dans les cas où $\beta = 0$ K$^{-\frac{3}{2}}$ et où $\beta = 3,6\ 10^{-5}$ K$^{-\frac{3}{2}}$.

Les mêmes simulations ont été réalisées en prenant en compte une dépendance en température de l'aimantation à saturation, de type loi de Bloch. En considérant que la température de Curie des nanoparticules est la même que celle du matériau massif, c'est-à-dire 918 K, on

obtient une valeur de β de 3,6 10^{-5} $K^{-\frac{3}{2}}$. Les valeurs de T_{peak}/T_B en fonction de σ_d obtenues dans ce cas sont tracées en figure 3.9b et peuvent être ajustées par un polynôme de degré 3 : $1,3 - 1,6\sigma_d + 31\sigma_d^2 + 5\sigma_d^3$. On remarque que l'effet de l'introduction de β ne se fait sentir que pour les valeurs de déviation standard supérieures à 0,3. La valeur du ratio T_{peak}/T_B déterminée en considérant $\beta = 0$ $K^{-\frac{3}{2}}$ reste donc correcte pour les particules de maghémite étudiées ici.

2.2.2 Évolution de la constante d'anisotropie avec la température de recuit

Comme les particules de maghémite sont homogènement dispersées dans la matrice de silice, il n'y a ni agrégation, ni grossissement des particules lors des recuits, tout au moins jusqu'à 840°C. La distribution en taille ne devrait donc pas changer et le même rapport T_{peak}/T_B peut être considéré pour les composites recuits entre 90 et 840°C. La valeur de l'anisotropie magnétique calculée pour chacun des composites est reportée dans le tableau 3.2. Comme on peut le voir dans ce tableau et sur les courbes d'aimantation ZFC de la figure 3.8a, T_{peak}, et donc K, augmente avec la température de recuit.

Cette augmentation de l'anisotropie est d'ailleurs confirmée par les courbes $M(H)$ mesurées à 10 K, c'est-à-dire dans le régime bloqué. En effet, ces courbes montrent que le champ coercitif $\mu_0 H_C$ augmente avec les recuits (cf. figure 3.10 et tableau 3.2). Comme mentionné dans le chapitre 1, le champ coercitif est proportionnel à l'anisotropie et inversement proportionnel à l'aimantation à saturation. Dans le cas présent, M_S varie très peu, et l'évolution de $\mu_0 H_C$ reflète principalement celle de K.

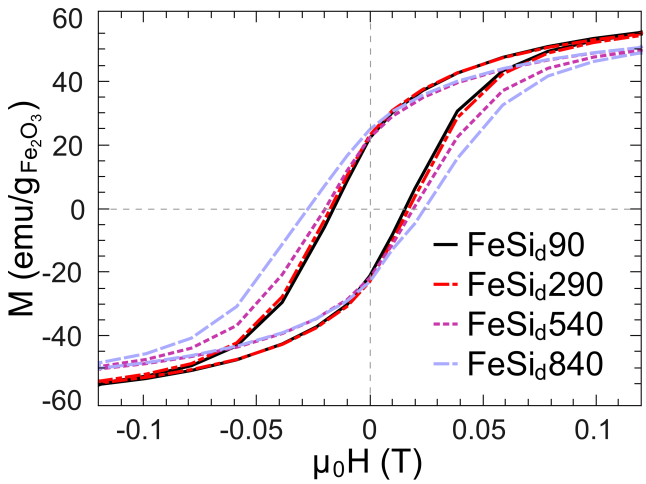

Figure 3.10: Courbes $M(H)$ mesurées à 10 K pour les composites Fe_2O_3/SiO_2 (**FeSi$_d$X**) recuits à 90, 290, 540 et 840°C.

On constate par ailleurs dans le tableau 3.2 que les valeurs de K calculées ici sont environ un ordre de grandeur plus grandes que celle du matériau massif ($K_C = 4,7\ 10^4$ erg/cm^3).[2] Ce phénomène est souvent observé dans les systèmes à base de nanoparticules, pour lesquels l'anisotropie de surface (K_S) devient beaucoup plus élevée que celle de volume.[34] L'augmentation de K observée avec le recuit serait donc la conséquence d'une augmentation de l'anisotropie de surface. Cette dernière peut être évaluée à partir de la formule *ad hoc* :

$$K = K_C + \frac{6K_S}{d} \tag{3.6}$$

avec d le diamètre des particules exprimé en cm. Cette dernière formule serait néanmoins inexacte dans le cas de particules sphériques, comme montré par Yanes *et al.*[121] Les valeurs de K_S calculées d'après l'équation 3.6 sont données dans le tableau 3.2.

2.2.3 Superposition des courbes d'aimantation ZFC simulées et expérimentales

Afin de montrer la cohérence de cette démarche pour la détermination de la constante d'anisotropie, des courbes d'aimantation ZFC ont été simulées pour chacun des échantillons, en considérant pour K la valeur obtenue précédemment (cf. tableau 3.2) et en fixant la taille moyenne des particules et la largeur de leur distribution aux valeurs déterminées par MET. La valeur de l'aimantation à saturation et celle du paramètre β, nécessaire ici pour prendre en compte la décroissance de l'aimantation à haute température, ont été modulées afin de superposer au mieux les courbes expérimentales et simulées. Les résultats obtenus sont reportés en figure 3.8b dans le cas du composite recuit à 290°C. Les deux courbes sont en bon accord, excepté à basse température. Cet écart pourrait être expliqué par la présence d'interactions dipolaires résiduelles entre les particules au sein de la silice ou encore par le fait que la dépendance de l'aimantation à saturation en température n'est pas correcte. Cette deuxième explication semble la plus plausible car, comme nous allons le voir dans la suite, la courbe expérimentale $M_S = f(T)$ pour ces particules de maghémite ne suit pas une loi de Bloch, et s'en écarte d'autant plus que la température est faible. L'introduction d'une dépendance en température incorrecte pour l'aimantation est sans doute la cause des valeurs assez surprenantes obtenues pour M_S et β (cf. figure 3.8b). Pour l'échantillon recuit à 290°C, la valeur de M_S, 116 emu/g, est en effet trop élevée car supérieure à celle du matériau massif. Celle de β conduit à une valeur de T_C de 1236 K, qui est également assez éloignée de celle du matériau massif.

L'ajustement des valeurs de M_S et de β permet également une bonne superposition des courbes d'aimantation ZFC expérimentales et simulées pour les composites traités à 90 et 540°C (figure 3.11), excepté à nouveau dans la zone basse température. Cependant, dans le cas du composite recuit à 840°C, la température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC simulée est décalée par rapport à celle de la courbe expérimentale. Une augmentation du diamètre des particules de 7,1 à 7,3 nm est nécessaire afin de superposer les deux courbes. Cette augmentation du volume « magnétique » serait en accord avec le grossissement des particules déduit de l'analyse microstructurale par diffraction des rayons X.

Le bon accord entre courbes d'aimantation ZFC expérimentales et simulées permet également de conclure que les particules sont bien monodomaines magnétiques. La distribution en taille prise en compte dans la simulation, c'est-à-dire la taille géométrique des particules déterminée par MET, correspond en effet à la distribution de taille « magnétique » des particules. Il est important de noter que la forme de ces courbes est très dépendante de la valeur de déviation standard σ_d, alors que cette dépendance est moins marquée pour les courbes $M(H)$.[122]

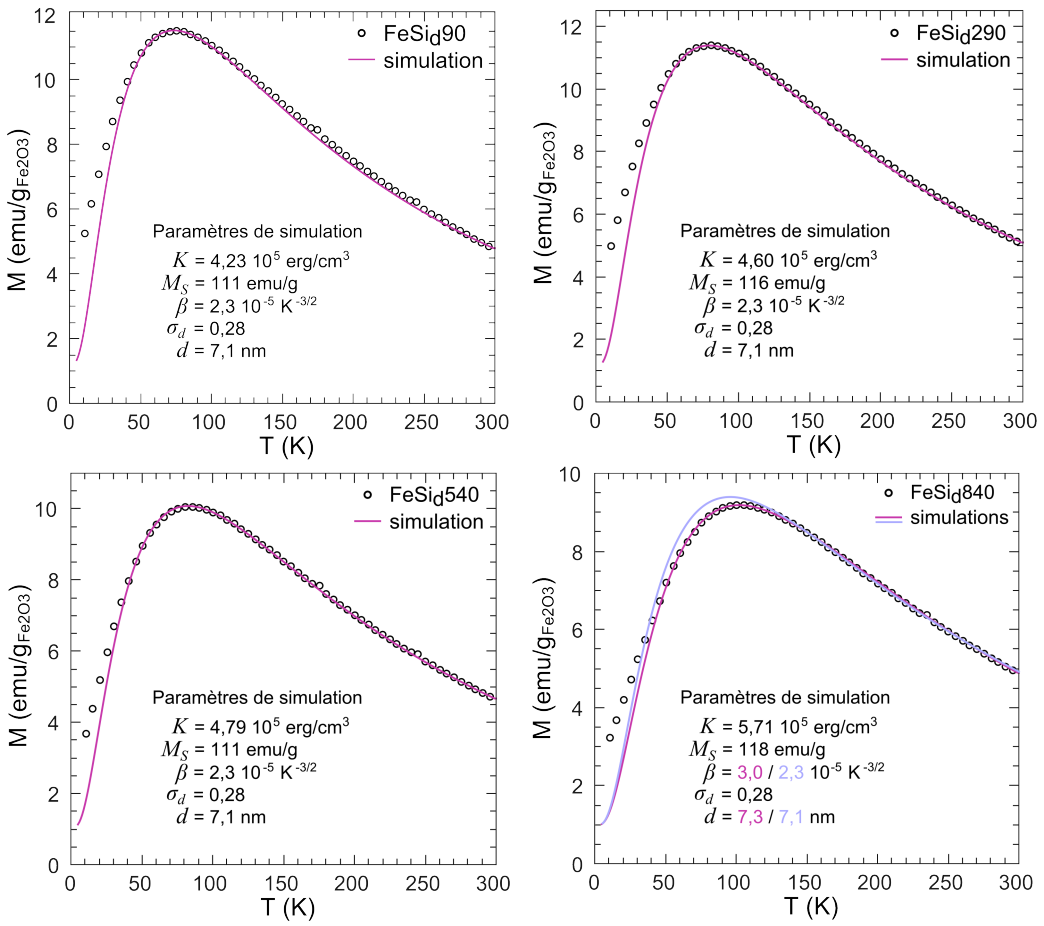

Figure 3.11: Courbes d'aimantation ZFC expérimentales et simulées pour les composites Fe_2O_3/SiO_2 (**FeSi$_d$X**) recuits à 90, 290, 540 et 840°C.

2.3 Relation entre quantité de spins faiblement couplés et anisotropie

D'après le tableau 3.2, la pente à grand champ magnétique augmente progressivement avec la température de recuit. Celle-ci traduirait plutôt une augmentation du nombre de spins faiblement couplés qu'une diminution de l'anisotropie puisque l'étude précédente a révélé une augmentation de K_S avec la température de recuit. Cette conclusion est confortée par la diminution de l'aimantation à saturation avec le traitement thermique. Par ailleurs, il a été montré que la mise en ordre des lacunes conduit à une diminution de l'angle d'inclinaison (ou angle de *canting*) entre les moments magnétiques et le champ magnétique appliqué et à une augmentation de l'aimantation à saturation.[18] C'est donc la tendance opposée à celle observée ici. Il est clair que l'amélioration de la cristallinité des particules, due à une mise en ordre des lacunes de fer dès 290°C et à l'élimination possible de défauts étendus dans le volume, n'est pas le moteur des changements de propriétés magnétiques observés. Ces derniers sont plutôt à mettre en relation avec des effets de surface.

Dans le cas de particules de maghémite, des simulations Monte Carlo ont montré que la présence d'une couche de spins non colinéaires en surface avait pour origine une différence entre la valeur de l'anisotropie de volume, ou de cœur (K_C), et celle de l'anisotropie surface (K_S).[11] Plus le rapport K_S/K_C est grand, plus l'arrangement non colinéaire de spins se

propage dans le volume *via* les interactions d'échange antiferromagnétiques entre les atomes de fer (cf. figure 3.12). Dans le cas d'une particule « idéale », c'est-à-dire parfaitement cristallisée, les spins non colinéaires sont donc localisés en surface, dans une couche d'épaisseur variable suivant la valeur de l'anisotropie de surface. Les mêmes auteurs ont également montré que l'augmentation du rapport K_S/K_C conduit à un accroissement du champ coercitif.

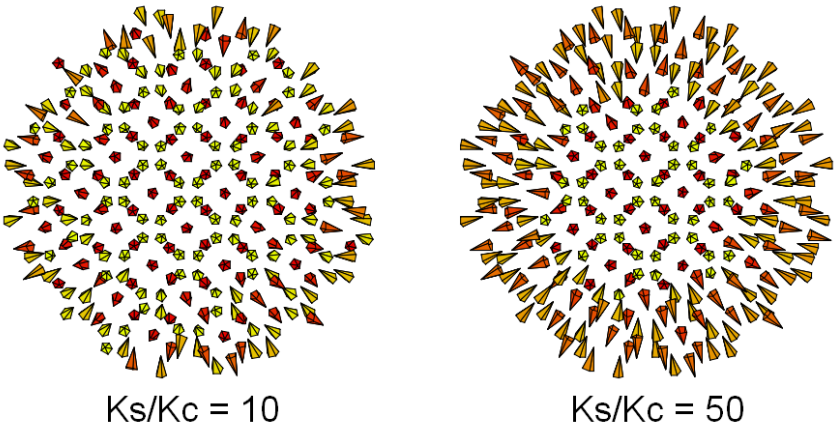

Figure 3.12: Simulations Monte Carlo de la configuration des moments magnétiques pour des particules de maghémite avec $K_S/K_C = 10$ et 50.[11] Coupe équatoriale par rapport à l'axe du champ magnétique appliqué.

Tous nos résultats expérimentaux sont donc en accord avec une expansion de cette couche de spins non colinéaires avec la température de recuit qui serait la conséquence d'une augmentation de l'anisotropie de surface. A température ambiante, lorsque ces spins fluctuent entre plusieurs minima locaux,[43, 44] la propagation de la couche de spins non colinéaires tend à réduire l'aimantation à saturation et donne lieu à une augmentation de la pente des courbes $M(H)$ à champs forts.

Différentes raisons peuvent être invoquées pour expliquer l'augmentation de l'anisotropie de surface. La première implique un changement d'état de surface des particules, dû à l'élimination progressive de la couche de molécules d'eau chimisorbées. Cette élimination des groupements hydroxylés Fe-OH conduit à la formation de ponts oxo et à d'éventuelles reconstructions qui peuvent modifier la coordinance des atomes de surface et leur longueur de liaison, impliquant des changements locaux d'anisotropie magnétique. Une interaction entre les particules et la matrice de silice, d'autant plus importante que la température du recuit est élevée, due à la rétractation de cette dernière, pourrait également modifier l'anisotropie de surface. On peut enfin mentionner que le recuit de défauts structuraux et la mise en ordre des lacunes de fer dans le volume doivent renforcer les interactions de superéchange entre atomes de fer, et pourraient donc également favoriser la propagation des spins mal alignés vers le cœur des particules.

L'analyse des courbes $M(H)$ mesurées à 300 K sur des composites γ-Fe_2O_3/SiO_2 a mis en évidence une augmentation de la contribution correspondant aux spins en situation de couplage faible avec le recuit. Toutes les données expérimentales sont en accord avec une propagation de la couche de spins non colinéaires de la surface vers le cœur des particules. La comparaison de ces

résultats avec des simulations Monte Carlo suggère que cet effet est principalement dû à l'augmentation de l'anisotropie de surface. Il pourrait également être favorisé par un renforcement des interactions antiferromagnétiques dans le volume dû à la mise en ordre des lacunes et à l'élimination de défauts étendus.

2.4 Étude des courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température de mesure

Dans la section précédente, la présence d'une couche de spins en situation de couplage faible, localisée en surface des particules, a été déduite de l'évolution de l'aimantation à saturation et de la pente à fort champ magnétique en fonction de la température de recuit. Son expansion dans le cœur des particules au cours des traitements thermiques s'expliquerait par l'augmentation de l'anisotropie de surface. Dans la suite, une analyse des courbes $M_S = f(T)$ va permettre de quantifier le nombre de spins non colinéaires et sa variation après traitement thermique.

2.4.1 Procédure de renormalisation de l'aimantation

Des mesures $M(H)$ complémentaires ont été effectuées à des températures allant de 5 à 300 K, voir la figure 3.13 pour le composite γ-Fe_2O_3/SiO_2 recuit à 290°C.

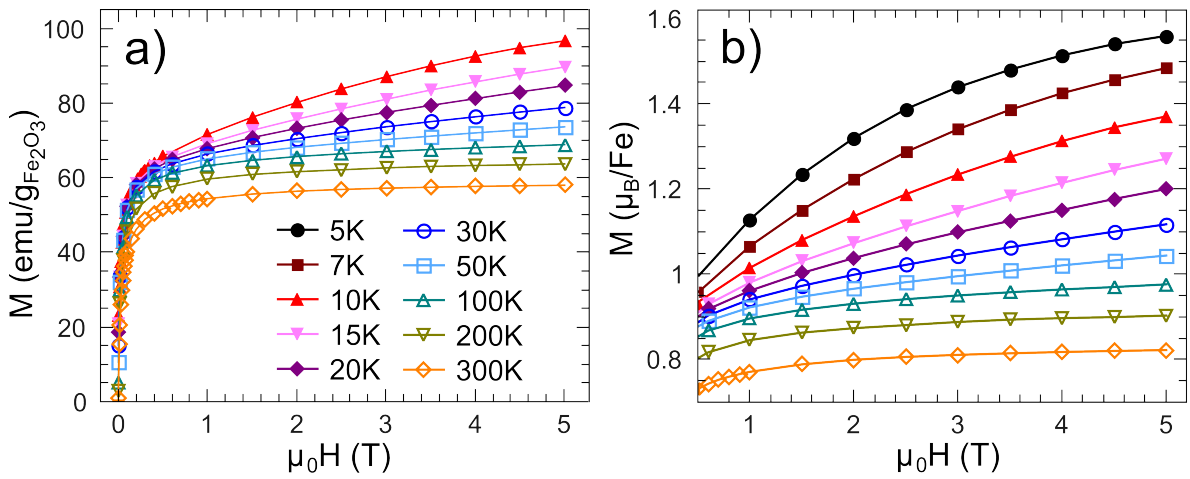

Figure 3.13: Courbes $M(H)$ réalisées à des températures allant de 5 à 300 K pour le composite recuit à 290°C (**FeSi$_d$290**). L'aimantation est donnée en emu/g (a) et en μ_B par atome de fer (b).

Comme illustré par cette figure, lorsque l'aimantation est exprimée par unité de masse de Fe_2O_3, les courbes enregistrées au-dessous de 15 K montrent des valeurs d'aimantation à 5 T plus élevées que l'aimantation à saturation du matériau massif (80-85 emu/g). Ceci ne peut être dû à la présence d'une phase minoritaire de magnétite au sein des échantillons puisque nous avons montré par spectroscopie Mössbauer que les particules peuvent être considérées comme totalement oxydées après synthèse. Ceci est également confirmé par l'absence de variation notable du paramètre de maille lors des recuits (cf. section 1.1.2). Par la suite, les

courbes d'aimantation ont été renormalisées en magnéton de Bohr par atome de fer (figure 3.13b), afin de ne faire aucune supposition quant à la stœchiométrie locale en oxygène, qui pourrait être différente en surface et dans le volume des particules.

2.4.2 Analyse des courbes $M_S = f(T)$

De nouvelles mesures $M(H)$ à 5 K ont été réalisées entre 0 et 14 T, au Service de Physique de l'État Condensé (CEA, Saclay), à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de marque Cryogenic. On peut voir sur la figure 3.14 que l'aimantation à 5 T correspond à 98% de la valeur à saturation, M_S. Par la suite, M_S sera donc approximée par la valeur de l'aimantation à 5 T.

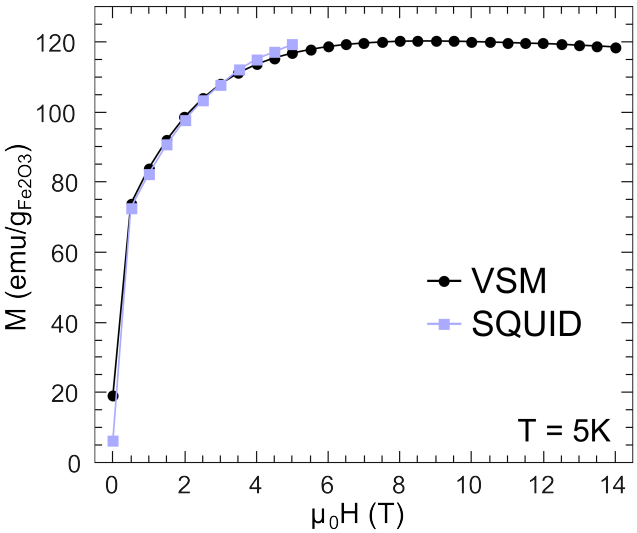

Figure 3.14: Courbes $M(H)$ réalisées à 5 K et jusqu'à 5 T à l'aide du magnétomètre à SQUID du laboratoire et jusqu'à 14 T en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant.

L'évolution de l'aimantation à saturation en température est tracée en figure 3.15 pour les composites **FeSi$_d$X** traités à 90, 290, 540 et 840°C. On peut clairement voir que la valeur de M_S ne suit pas une loi classique de Bloch en $T^{\frac{3}{2}}$, mais montre une variation exponentielle à basse température qui peut être attribuée à la contribution des spins faiblement couplés de surface.[123, 39] Les nanoparticules peuvent donc être modélisées comme un système à deux composantes avec (i) un cœur ferrimagnétique, dans lequel la force des interactions d'échange et l'anisotropie sont similaires à celles du matériau massif et (ii) une couche de surface, où les interactions d'échange sont plus faibles et l'anisotropie plus forte que dans le matériau massif, du fait de la coordination réduite des atomes de surface. A haute température, les spins de la couche de surface fluctuent entre plusieurs directions. Quand la température diminue, ces spins se bloquent dans des directions qui dépendent de l'anisotropie locale et seuls des champs magnétiques élevés sont capables de les retourner. On obtient alors une structure « étranglée » pour laquelle l'aimantation totale est augmentée par rapport aux données haute température (cf. figure 3.16).[11]

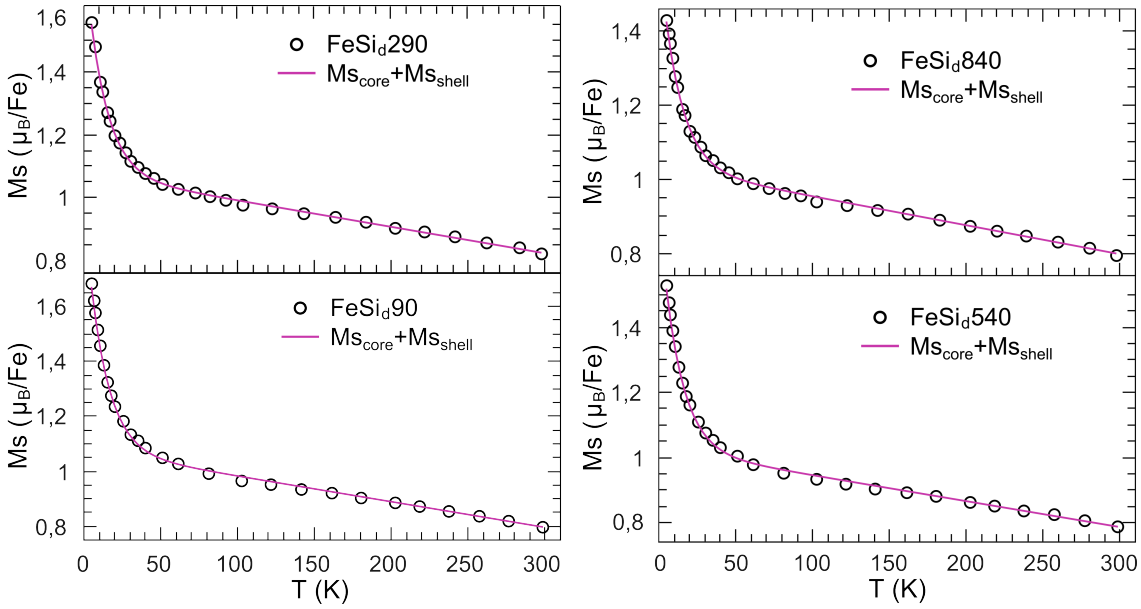

Figure 3.15: Courbe $M_S = f(T)$ pour les composites **FeSi$_d$X** traités à 90, 290, 540 et 840°C. Les courbes rouges correspondent à l'ajustement des points expérimentaux suivant le modèle décrit dans le texte principal.

La contribution des spins de surface peut être modélisée par l'expression suivante :[43, 123, 44]

$$M_{S_{shell}} = M_{S_{shell}}(0).\exp\left(-\frac{T}{T_f}\right) \tag{3.7}$$

où T_f est la température de gel de ces spins. Pour la partie « cœur », l'aimantation à saturation devrait suivre une loi de Bloch en $T^{\frac{3}{2}}$.[124, 43] Cependant, pour les systèmes nanoparticulaires, comme les niveaux d'énergie des magnons sont quantifiés du fait de la taille finie des particules, la loi de Bloch peut être simplifiée. Comme la différence d'énergie entre le mode uniforme (E_0) et les modes de plus haute énergie (E_n, $n \geq 1$) est importante, la contribution du mode uniforme peut être considérée comme prédominante. Il en résulte une variation linéaire de l'aimantation à saturation en fonction de la température.[125] La contribution du cœur à M_S peut donc s'écrire comme :

$$M_{S_{core}} = M_{S_{core}}(0).(1 + a.T) \tag{3.8}$$

Comme montré sur la figure 3.15, la somme des deux termes $M_{S_{shell}}(T)$ et $M_{S_{core}}(T)$ permet de décrire correctement les courbes correspondants aux quatre échantillons étudiés. L'ajustement des données expérimentales pour chacun des composites **FeSi$_d$X** permet de déterminer la température de gel des spins de surface (T_f) et les contributions relatives du cœur et de la surface à l'aimantation. Si l'on suppose que dans le cœur, la valeur de M_S à 0 K est de 2,5 μ_B/Fe_2O_3, c'est-à-dire 1,25 μ_B par atome de fer, il est possible de déduire la fraction d'atomes de fer contribuant au comportement de type « cœur » : $nFe_{core} = M_{S_{core}}(0)/1,25$. La fraction résiduelle, nFe_{shell}, est alors attribuable à la couche de surface. Les paramètres d'ajustement obtenus pour les différents composites sont résumés dans le tableau 3.3.

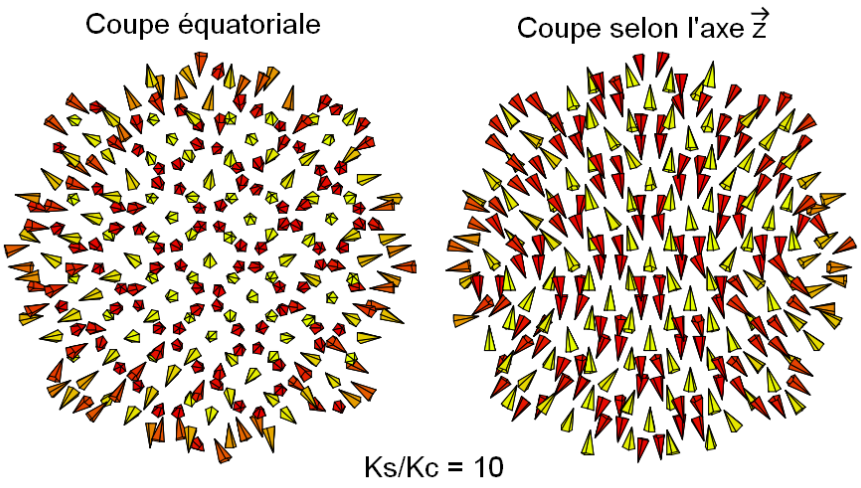

Figure 3.16: Simulation Monte Carlo de la configuration des moments magnétiques pour une particule de maghémite avec $K_S/K_C = 10$: coupe équatoriale et coupe selon l'axe $\vec{z}$, c'est-à-dire celui du champ magnétique appliqué.[11]

Échantillon	$M_{S_{core}}(0)$ ($\pm$0,01 μ_B/Fe)	$M_{S_{shell}}(0)$ ($\pm$0,01 μ_B/Fe)	nFe_{core} ($\pm$2%)	nFe_{shell} ($\pm$2%)	T_f ($\pm$0,1 K)
$FeSi_d$90	1,08	0,89	86,4 %	13,6 %	12,6
$FeSi_d$290	1,07	0,71	85,6 %	14,4 %	12,6
$FeSi_d$540	1,03	0,74	82,4 %	17,6 %	12,6
$FeSi_d$840	1,03	0,59	82,4 %	17,6 %	12,7

Tableau 3.3: Paramètres d'ajustement des courbes $M_S = f(T)$ pour les composites **$FeSi_d$X** recuits à 90, 290, 540 et 840°C.

La température de gel des spins de surface est d'environ 13 K pour tous les échantillons. Cette valeur est en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour des particules de ferrite de structure spinelle.[43, 44] Les courbes $M(H)$ mesurées à 300 K (section 2.1) avaient montré que les traitements thermiques post-synthèse conduisaient à une plus grande contribution des spins faiblement couplés, mise en évidence par une diminution de M_S et une augmentation de χ avec le recuit. Cette conclusion est confirmée par l'ajustement des courbes $M_S = f(T)$: la proportion de spins désordonnés passe de 14% du nombre total d'atomes de fer après synthèse à 18% après recuit à 840°C. Si l'on fait l'approximation que la densité en atomes de fer est similaire en surface et dans le volume des particules, il est possible d'obtenir une estimation de l'épaisseur de cette couche de spins non colinéaires. Elle varie de 0,17 nm après synthèse à 0,23 nm après recuit à 540/840°C. C'est une épaisseur plus faible que celle communément mentionnée dans la littérature (de l'ordre de 1 nm, cf. [10] et autres références indiquées dans l'article). L'épaisseur donnée ici est cependant sous-estimée car nous avons adopté une structure cœur-coquille pour modéliser les particules et non pas un gradient d'angle d'inclinaison. Par ailleurs, la valeur de l'aimantation à saturation du cœur pourrait être plus faible que 1,25 μ_B par atome de fer, notamment pour les composites recuits à faible température, à cause de la présence de défauts étendus dans le volume et de la répartition désordonnée des lacunes de fer.

Ces résultats sont en bon accord avec la réduction de l'aimantation à saturation observée à 300 K (figure 3.7), qui correspondait à une taille « magnétique » des particules de 6,3 nm, et donc à une couche « magnétiquement morte » d'épaisseur de 0,4 nm dans le cas des composites traités à 840°C. Il faut noter ici que les barres d'erreur importantes sur les valeurs d'aimantation mentionnées dans les tableaux 3.2 et 3.3 proviennent principalement de l'incertitude sur la masse de fer contenue dans les échantillons, déterminée par analyse élémentaire. Toutefois, deux mesures indépendantes, basées sur des modélisations différentes des données expérimentales (la loi d'approche à la saturation de l'équation 3.1 et la loi de Bloch modifiée des équations 3.7 et 3.8) ont mis en évidence une diminution de l'aimantation à saturation des particules de maghémite après traitement thermique.

L'analyse des courbes $M_S = f(T)$ a permis de confirmer la présence de spins en situation de couplage faible, qui se bloquent dans des directions particulières au-dessous d'une température de gel d'environ 13 K. En faisant l'hypothèse d'une structure de type cœur-coquille et en supposant pour le cœur une aimantation comparable à celle du matériau massif, on trouve que le nombre de spins faiblement couplés augmente avec la température de recuit : ils passent de 14% de la totalité des atomes de fer après synthèse à 18% après recuit à 840°C.

3 Étude de particules de 14 nm pour s'affranchir des effets de surface

Nous avons montré que pour des particules de maghémite de 7 nm de diamètre, un traitement thermique post-synthèse conduit à une diminution de l'aimantation à saturation du fait de l'expansion de la couche de spins faiblement couplés situés en surface des particules. Pourtant, l'analyse des données structurales par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge suggère une amélioration de la cristallinité des particules avec le recuit. On s'attendrait donc à ce que l'élimination de défauts étendus, comme la mise en ordre des lacunes de fer, conduisent à une augmentation de l'aimantation à saturation.[82, 9] Cet effet serait masqué ici par la contribution prédominante des spins de la couche de surface.

Afin de s'affranchir ou tout du moins de minimiser l'influence des effets de surface, des particules de maghémite de 14 nm ont été synthétisées et dispersées en matrice de silice. L'évolution de leurs propriétés (micro)structurales et magnétiques avec la température de recuit ont été étudiées en suivant les mêmes procédures que celles établies précédemment.

3.1 Synthèse et caractérisation des particules de 14 nm

3.1.1 Protocole expérimental

La synthèse est en tout point similaire à celle des particules de maghémite de 7 nm, décrite au chapitre 2, mais comporte une étape supplémentaire de traitement hydrothermal qui

permet de faire grossir les particules. Un colloïde de magnétite est tout d'abord synthétisé par coprécipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu alcalin. La solution est ensuite transférée dans une autoclave de 125 mL, et un traitement hydrothermal à 150°C pendant 4h permet le grossissement des particules préformées probablement par mûrissement d'Ostwald. Les particules sont ensuite récupérées et lavées 3 fois à l'eau désionisée. Suivent deux étapes, d'abord d'oxydation en maghémite puis de peptisation comme dans le cas des particules de 7 nm. Trois centrifugations successives à 845 g pendant 10 min permettent finalement de diminuer le pourcentage de polydispersité de 50 à 36%, d'après des mesures par DDL.

Ces particules sont ensuite dispersées dans une matrice de silice sol-gel. 0,5 mL de colloïde (respectivement 5 mL) sont ajoutés à 13,25 mL de sol hydrolysé afin de conduire, après séchage à l'étuve à 90°C, à un composite Fe_2O_3/SiO_2 pour lequel le rapport atomique Fe/Si est de 0,009 (respectivement 0,09). Les composites sont ensuite traités thermiquement sous air à 290, 540 ou 840°C pendant 3h. Dans la suite, les particules brutes sont désignées par le sigle **FeGX**, et les composites par **FeSiGX** et **$FeSi_dGX$** respectivement pour le composite concentré et le composite dilué. **X** fait de nouveau référence à la température de recuit.

3.1.2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission

Afin de vérifier que l'étape de traitement hydrothermal a bien conduit au grossissement des particules, des clichés de microscopie électronique en transmission ont été réalisés par P.-E. Coulon sur un microscope Philips CM30 fonctionnant à 300 kV. Un cliché MET des particules brutes **FeG90** est donné en figure 3.17a. Un histogramme de la distribution en taille a été déduit de l'analyse de plusieurs images, en considérant 300 particules environ. Il est représenté en figure 3.17b. On constate que la distribution suit une loi de type log-normale avec un diamètre moyen, d_m de 14 nm et une déviation standard, σ_d de 0,23 ce qui correspond à une largeur de distribution σ de 3 nm.

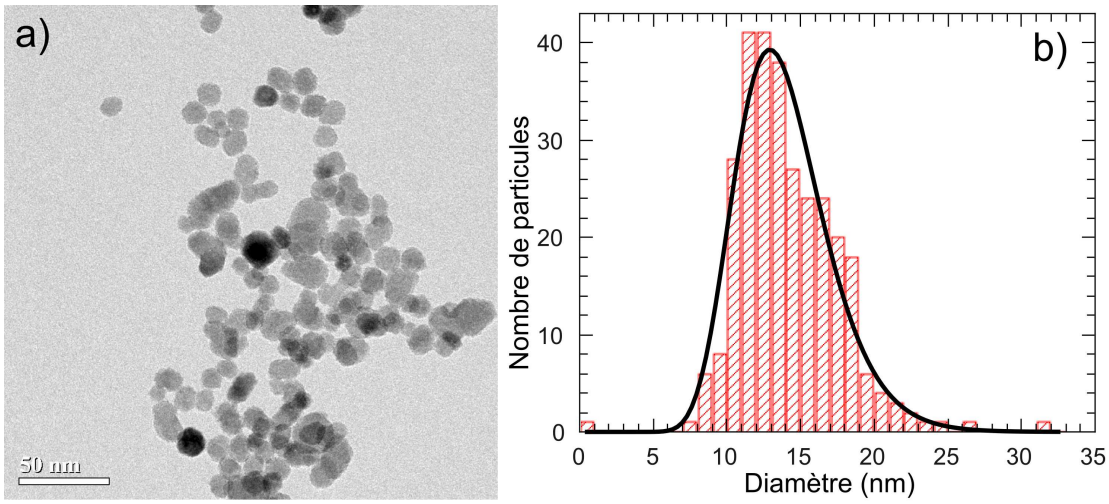

Figure 3.17: Cliché MET de l'échantillon **FeG90** (a) et histogramme de la distribution en taille des particules, ajustée par une fonction log-normale (b).

Des images MET haute résolution ont également été enregistrées. Une analyse de ces images montre que les particules sont monocristallines comme celles de 7 nm (cf. figure 3.18).

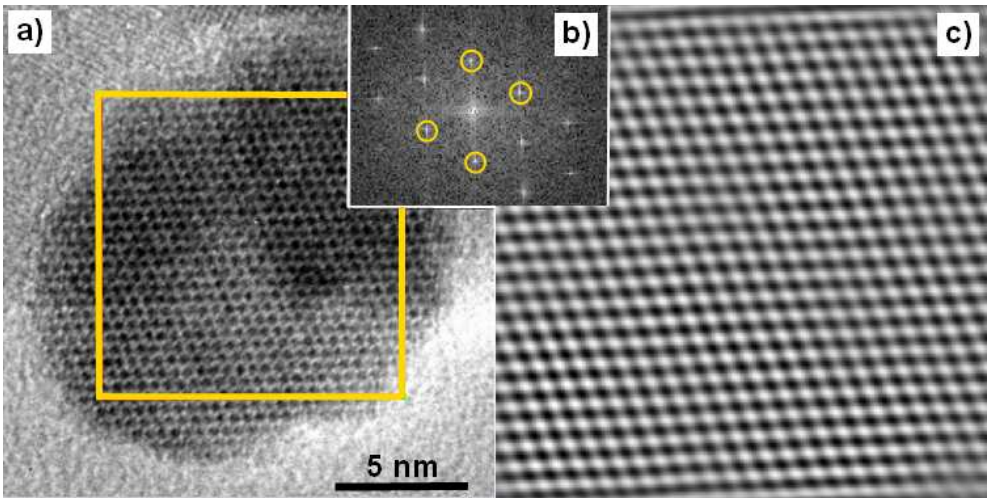

Figure 3.18: (a) Cliché MET haute résolution d'une particule. (b) Image dans l'espace réciproque des familles de plans diffractant (après transformée de Fourier de la zone sélectionnée). (c) Image dans l'espace réel d'une famille de plans reconstruite par TF inverse.

3.2 Influence du recuit sur les propriétés (micro)structurales

Comme dans le cas des particules de maghémite de 7 nm, l'évolution de la taille moyenne des cristallites, ainsi que l'arrangement des lacunes ont été précisées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge pour différentes températures de recuit.

3.2.1 Détermination des phases en présence

Les diffractogrammes des particules brutes et des composites Fe_2O_3/SiO_2 (pour $n_{Fe}/n_{Si} = 0,09$) sont reportés en figure 3.19 pour des températures de recuit de 90, 290, 540 et 840°C. Pour les composites, aucun de ces diagrammes ne met en évidence de silicate de fer, même après recuit à 840°C. Comme observé pour les particules de 7 nm, il y a maintien de la phase maghémite jusqu'à 840°C, alors que la transformation en hématite est totale dès 540°C dans le cas des particules brutes. D'après les courbes ATD, cette transition donne un pic exothermique à 570°C pour une vitesse de rampe de 10°C/min.

Des expériences utilisant le rayonnement synchrotron n'ayant pu être réalisées pour ces échantillons, des mesures complémentaires ont été conduites au laboratoire, en augmentant le temps d'acquisition de façon à obtenir une meilleur statistique. Ces mesures ont été restreintes à des gammes angulaires où les pics les plus intenses des phases secondaires les plus probables sont attendus. Elles montrent la présence d'hématite dans le cas du composite recuit à 840°C (voir l'encart de la figure 3.19b), mais cette phase reste minoritaire. Les valeurs du paramètre de maille pour les particules dispersées en matrice et traitées à différentes températures ont été déterminées par affinement de profil avec contrainte de maille, elles sont données dans le tableau 3.4. Comme dans le cas des particules de 7 nm, le paramètre de maille évolue peu avec le recuit, confirmant l'oxydation totale en maghémite des particules synthétisées.

Échantillon	a (±0,003 Å)	L_C (±0,3 nm)
FeSiG90	8,349	14,1
FeSiG290	8,346	15,2
FeSiG540	8,346	16,4
FeSiG840	8,350	16,4

Tableau 3.4: Paramètre de maille (a) et longueur de cohérence (L_C) pour les composites **FeSiGX** traités à 90, 290, 540 et 840°C.

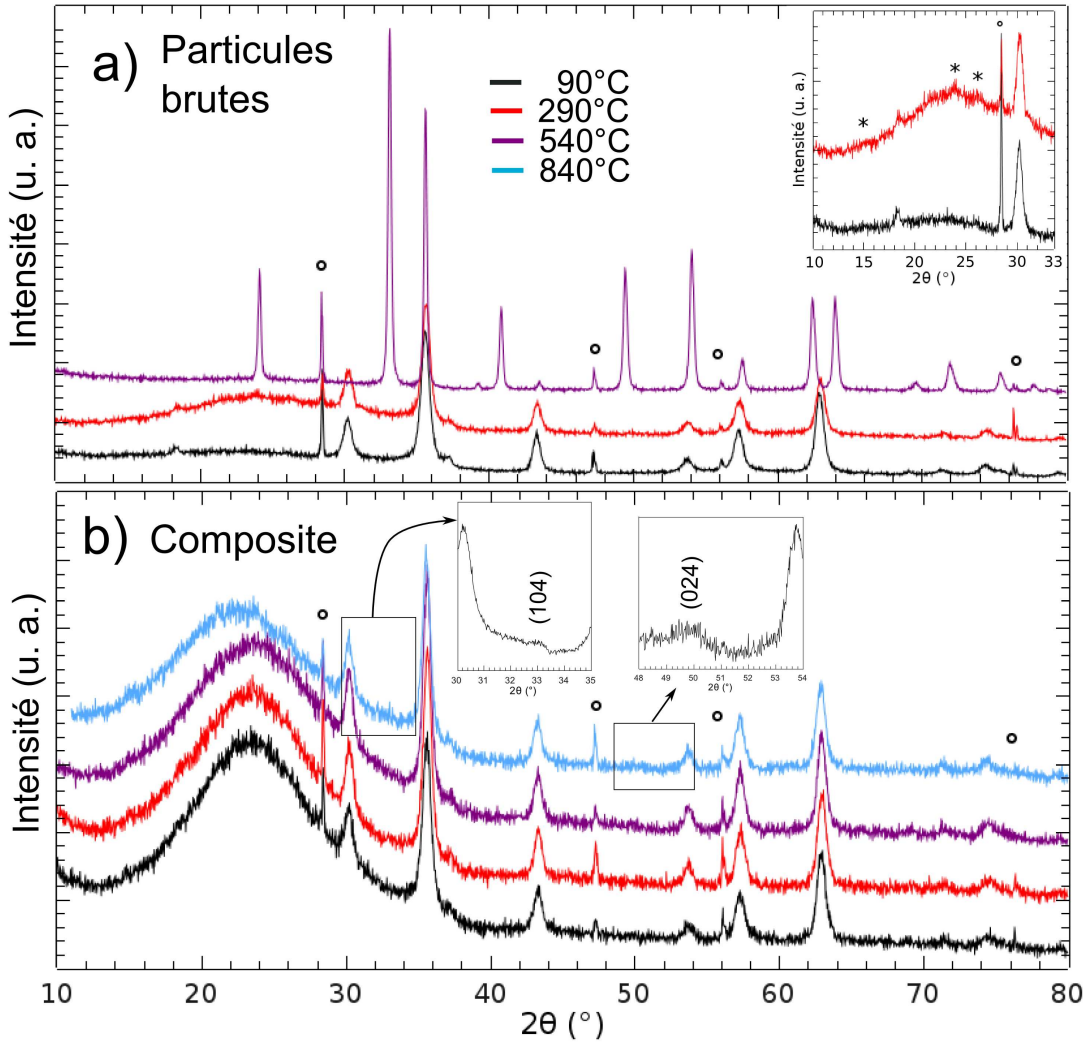

Figure 3.19: Diffractogrammes des particules de maghémite de 14 nm brutes (a) et enrobées dans une matrice de silice ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,09$) (b), après recuit à différentes températures. Les cercles vides indiquent les pics de la référence interne (Si). En encart de la figure du haut, un agrandissement de la gamme 10-33° : les pics additionnels relatifs au groupe d'espace $P4_332$ sont indiqués par des astérisques. En encart de la figure du bas : deux diagrammes réalisés avec un temps d'accumulation plus long dans les gammes 30-35° et 48-54° pour le composite recuit à 840°C. Les pics indexés correspondent à la phase hématite. La bande large centrée à 24° correspond au signal de la matrice de silice (mais également à la lame de verre supportant la poudre lors des mesures).

3.2.2 Évolution de la taille avec le recuit

La longueur de cohérence des particules pour les échantillons composites Fe_2O_3/SiO_2 a été déterminée à partir de la formule de Scherrer, en considérant le pic de diffraction le plus intense de la maghémite (famille de plans (311)). Elle vaut 14,1, 15,2, 16,4 et 16,4±0,3 nm pour les composites **FeSiGX** respectivement traités à 90, 290, 540 et 840°C (cf. tableau 3.4). Ces valeurs sont très proches de la taille moyenne des particules déterminée par MET, confirmant que les particules sont monocristallines. La taille des cristallites n'a pas pu être déterminée par analyse microstructurale. En effet, le modèle implémenté suppose que la longueur de cohérence comme le taux de contraintes ne dépendent pas des directions cristallographiques considérées. Comme montré en figure 3.20, ce modèle ne conduit pas à un très bon accord, à la différence de ce qui avait été observé pour les particules de 7 nm (cf. figure 2.4, chapitre 2). Ceci peut être dû à une anisotropie de forme des particules. On constate en effet sur les images MET des figures 3.17 et 3.18 la présence de particules de forme plus ellipsoïdale que sphérique.

L'évolution de la longueur de cohérence pourrait traduire un grossissement des particules. Cette hypothèse est d'ailleurs confortée par le début de transformation en hématite observé après recuit à 840°C, malgré la dispersion des particules dans la matrice de silice. Cependant, le grossissement des cristallites, qui implique une diffusion atomique à longue distance, ne permet pas d'expliquer l'augmentation de L_C aux faibles températures de recuit, notamment entre 90 et 290°C. Une partie de cette évolution doit donc être liée à l'élimination de défauts de volume.

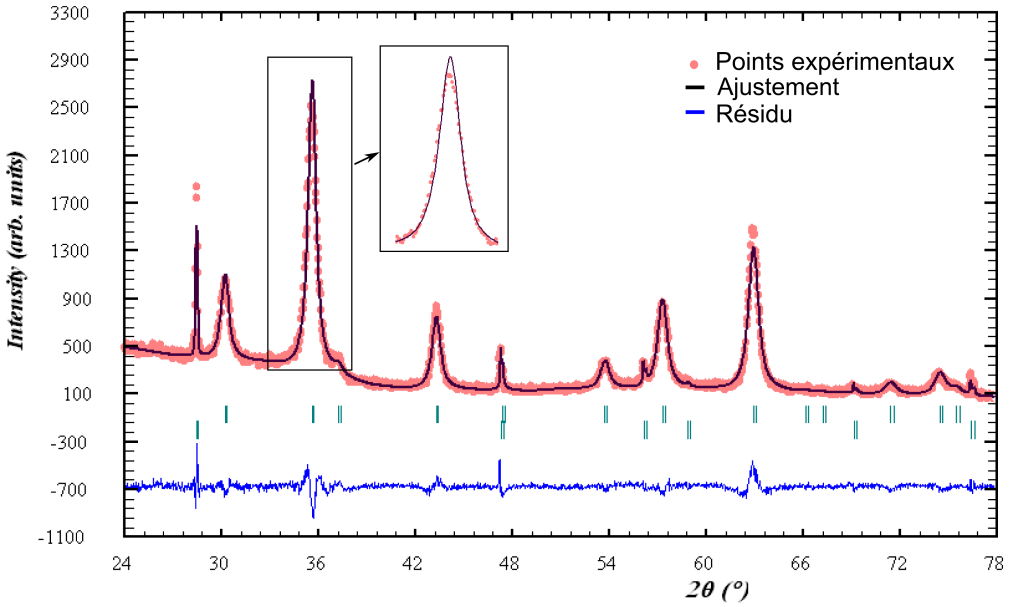

Figure 3.20: Affinement de profil avec contrainte de maille (trait noir) pour le diagramme correspondant aux particules brutes de 14 nm (**FeG90**, rose).

3.2.3 Mise en ordre des lacunes

Comme pour les particules de 7 nm, une mise en ordre des lacunes intervient dès un recuit à 290°C dans le cas des particules brutes (cf. l'encart de la figure 3.19a). Cependant, cette

mise en ordre n'est pas détectée sur les diffractogrammes des échantillons Fe_2O_3/SiO_2, du fait de la contribution de la matrice de silice. Des mesures complémentaires de spectroscopie infrarouge (FTIR) ont donc été réalisées sur les composites **FeSiGX** traités à 90, 290, 540 et 840°C.

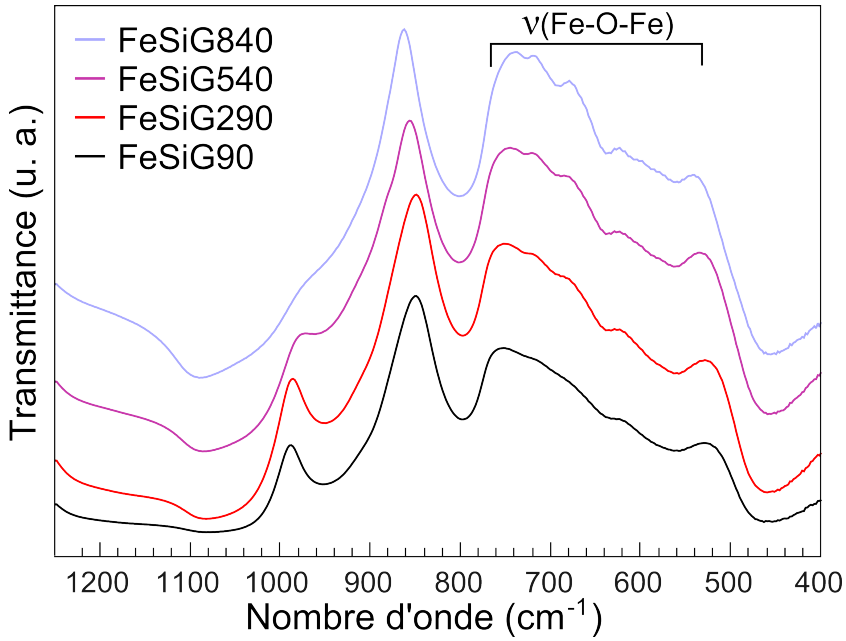

Figure 3.21: Spectres infrarouge des composites **FeSiGX** traitées à 90, 290, 540 et 840°C.

Comme pour les particules de 7 nm, les spectres reportés en figure 3.21 montrent l'apparition de bandes d'absorption entre 550 et 750 cm^{-1}, correspondant aux modes de vibration des liaisons Fe-O-Fe. Ces bandes s'affinent et deviennent plus intenses lorsque l'on augmente la température de recuit, indiquant une discrétisation de plus en plus prononcée des longueurs de liaison Fe-O. Ceci suggère une augmentation progressive de la cristallinité avec le recuit, comme pour les particules de 7 nm, liée notamment à la mise en ordre des lacunes, mais l'élimination d'autres types de défauts n'est pas à exclure.

Des particules de maghémite de 14 nm ont été synthétisées par coprécipitation, suivie d'un traitement hydrothermal à 150°C. Des traitements thermiques ont été effectués sur ces nanoparticules après dispersion dans une matrice de silice. Ils conduisent à une mise en ordre des lacunes de fer dès 290°C et à une augmentation de la cristallinité des particules, sans grossissement, tout du moins jusqu'à 540°C. Une phase minoritaire d'hématite est observée après recuit à 840°C.

3.3 Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit

Comme pour les particules de maghémite de 7 nm, nous avons cherché à établir une relation entre l'évolution des propriétés magnétiques des composites dilués (**FeSi$_d$GX**, n_{Fe}/n_{Si} =

$0,009$) et l'augmentation de la cristallinité des particules après traitement thermique. Deux types de mesures ont été entreprises, d'une part des courbes d'aimantation à 5 T en fonction de la température, qui permettent d'obtenir des informations sur la présence et la quantité de spins non colinéaires, et d'autre part des courbes d'aimantation ZFC. Ces dernières permettent de remonter à la constante d'anisotropie des particules. Au contraire de ce qui a été fait pour les particules de 7 nm, les courbes $M(H)$ à 300 K n'ont pas été exploitées car une partie des particules est alors dans un état bloqué.

3.3.1 Évolution de la constante d'anisotropie avec le recuit

Afin d'évaluer la constante d'anisotropie et d'établir son évolution après traitement thermique, des courbes d'aimantation ZFC ont été réalisées sur les composites **FeSi$_d$GX**. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS-5 au Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide (ICMMO, Université Paris sur XI) avec le concours de P. Berthet. L'aimantation est mesurée jusqu'à 400 K ; la poudre est placée dans une capsule en gélatine dont la contribution a été mesurée et peut être considérée comme négligeable. Les courbes obtenues sont données en figure 3.22a.

Afin de calculer la valeur du rapport entre la température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC et la température de blocage (T_{peak}/T_B), des courbes d'aimantation ont à nouveau été simulées pour une taille moyenne de 14 nm et différentes valeurs de déviation standard σ_d pour la distribution en taille. Ces calculs ont été fait avec un paramètre β égal à zéro et une constante d'anisotropie de 4 10^5 erg/cm^3 et ont conduit à la relation $T_{peak}/T_B = 0,6 + 14\sigma_d - 66\sigma_d^2 + 188\sigma_d^3$. Notons ici que la valeur de K utilisée lors de la simulation n'a aucune influence sur la loi $T_{peak}/T_B = f(\sigma_d)$ obtenue dans le cas de simulations conduites avec β nul. La déviation standard pour les particules étudiées étant égale à 0,23, le rapport T_{peak}/T_B vaut donc 2,62. Les valeurs de T_{peak}, T_B, de l'anisotropie calculée comme $K = 25k_BT_B/V$, et de l'anisotropie de surface ($K_S = (K - 4,7\,10^4).d/6$) sont reportées dans le tableau 3.5.

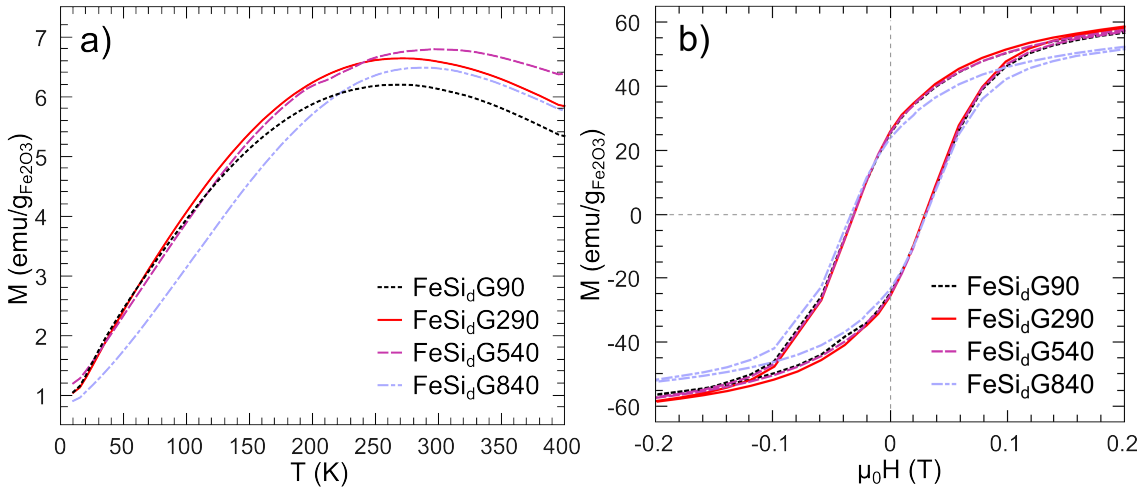

Figure 3.22: Courbes d'aimantation ZFC (a) et courbes $M(H)$ à 10 K (b) des composites **FeSi$_d$GX** traités à 90, 290, 540 et 840°C.

On constate que les valeurs d'anisotropie de surface sont similaires à celles calculées dans le cas des particules de 7 nm, ce qui semble tout à fait normal vu que l'état de surface des particules de maghémite reste le même, quelque soit leur taille, pour une température de recuit donnée. Les valeurs de constante d'anisotropie effective, K sont en revanche plus faibles que celles des particules de 7 nm, ce qui est également en accord avec le fait que le rapport surface/volume est plus faible, et donc que la contribution de surface à l'anisotropie est plus faible.

Échantillon	T_{peak} (K)	T_B (K)	K (erg/cm^3)	K_S (erg/cm^2)	$\mu_0 H_C$ (10 K) (G)
$FeSi_dG90$	270	103	2,47±0,03 10^5	0,047	304
$FeSi_dG290$	272	104	2,50±0,03 10^5	0,047	300
$FeSi_dG540$	298	114	2,74±0,03 10^5	0,053	307
$FeSi_dG840$	289	110	2,64±0,03 10^5	0,051	321

Tableau 3.5: Température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC (T_{peak}), température de blocage (T_B), constante d'anisotropie (K), constante d'anisotropie de surface (K_S), et champ coercitif mesuré à 10 K ($\mu_0 H_C$) pour les nanoparticules de maghémite de 14 nm dispersées dans la silice (**$FeSi_dGX$**) et traitées à 90, 290, 540 et 840°C.

La valeur de l'anisotropie augmente pour les températures de recuit comprises entre 90 et 540°C et diminue après traitement à 840°C. Encore une fois, pour ce composé, vu qu'une partie des particules a été transformée en hématite, la valeur de T_{peak} et donc celle de K pourraient être faussées. En effet, il est possible que la présence d'hématite affecte la forme des courbes d'aimantation ZFC et donc la position du maximum. De plus, si l'on considère que les plus grosses particules ont été transformées en hématite, la taille moyenne des particules de maghémite devrait être plus petite. Comme K est inversement proportionnel au volume moyen (qui doit être plus faible que celui considéré), sa valeur devrait alors être plus grande que celle indiquée dans le tableau 3.5. Cette plus forte valeur de K pourrait d'ailleurs expliquer l'augmentation de la valeur du champ coercitif sur les courbes $M(H)$ enregistrées à 10 K entre un recuit à 540 et à 840°C (figure 3.22b et tableau 3.5).

Cette augmentation de la constante d'anisotropie après recuit peut être liée à une augmentation de la cristallinité des particules (élimination de défauts ponctuels ou étendus) et/ou aux changements d'état de surface liés à la déshydratation des particules. L'anisotropie de surface augmentant après recuit, comme dans le cas des particules de 7 nm, la couche de spins faiblement couplés de surface devrait se propager vers le cœur des particules. Cependant, si l'on compare le ratio K_S/K_C pour les deux tailles de particules, on voit que celui des particules de 14 nm est beaucoup plus faible (K_S/K_C varie de 4,3 à 4,8 suivant la température de recuit) que celui des particules de 7 nm (K_S/K_C compris entre 7,9 et 11,1). Il ne doit donc pas y avoir d'expansion importante de cette couche de spins désalignés dans le cas de particules de 14 nm.

3.3.2 Évolution de la contribution des spins en situation de couplage faible avec le recuit

Afin d'évaluer la quantité de spins en situation de couplage faible au sein des particules, et son évolution avec les traitements thermiques, des mesures d'aimantation à saturation en

fonction de la température ont été analysées. A nouveau, l'aimantation à saturation M_S est approximée par la valeur de l'aimantation mesurée à 5 T. Les courbes correspondantes sont présentées en figure 3.23.

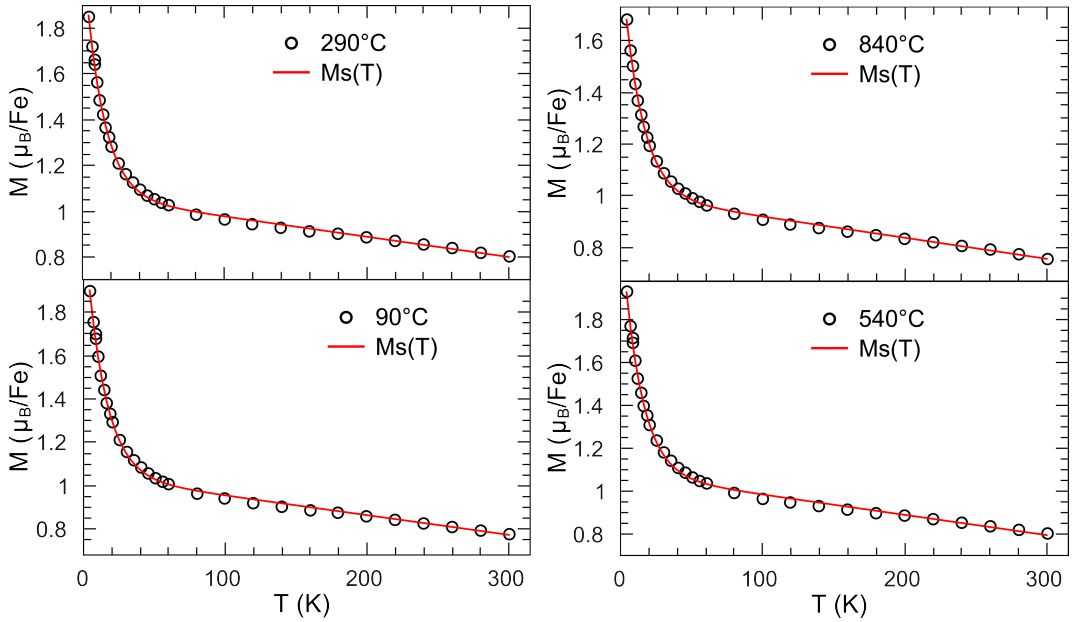

Figure 3.23: Courbes $M_S = f(T)$ pour les composites **FeSi$_\mathbf{d}$GX** traités à 90, 290, 540 et 840°C. Les courbes rouges correspondent à des ajustements suivant l'équation 3.9.

Les données expérimentales mettent en évidence une partie exponentielle à basse température, caractéristique de la présence de spins faiblement couplés, comme dans le cas des particules de 7 nm. Les courbes ont donc été ajustées par la somme d'une fonction affine en T, décrivant le comportement des spins rigidement couplés, et d'une exponentielle en $-T/T_f$, pour les spins plus faiblement couplés, T_f étant leur température de gel. La loi s'écrit comme précédemment :

$$M_S(T) = M_{S_{stat}}(0).(1 + a.T) + M_{S_{dyn}}(0).\exp\left(-\frac{T}{T_f}\right) \tag{3.9}$$

où $M_{S_{stat}}$ représente la contribution des spins fortement couplés à haute température et $M_{S_{dyn}}$ celle des spins faiblement couplés, qui présentent une transition dynamique $\rightarrow$ statique et qui peuvent être localisés en surface ou dans le volume des particules. Notons ici que la contribution « statique » prend en compte à la fois des spins colinéaires, mais également des spins désalignés dont l'angle d'inclinaison ne change pas avec la température. Dans ce cas, comme les particules sont plus grosses, il n'est plus possible de faire l'approximation que les spins fluctuants sont uniquement situés en surface.

Les valeurs de $M_{S_{stat}}(0)$ et de T_f sont reportées dans le tableau 3.6 pour les composites **FeSi$_\mathbf{d}$GX** traités à 90, 290, 540 et 840°C. La température de gel des spins faiblement couplés est comprise entre 13 et 14 K pour chacun des échantillons. Cette valeur est similaire à celle trouvée pour les particules de 7 nm. Le tableau 3.6 montre également une augmentation de l'aimantation à saturation à zéro Kelvin ($M_{S_{stat}}(0)$) correspondant aux spins rigidement

couplés pour des recuit jusqu'à 540°C. Il est possible d'expliquer cette tendance de deux manières :

1. Le nombre de spins rigidement couplés augmente, et donc celui des spins faiblement couplés diminue, avec le recuit. Comme le nombre de spins faiblement couplés de surface varie peu avec le recuit (faible variation du rapport K_S/K_C), ce serait la quantité de spins faiblement couplés dans le volume qui diminuerait. Cette hypothèse serait en accord avec l'élimination de défauts de volume, qui, comme suggéré par S. Morup,[9] induisent un désalignement dynamique des spins situés à leur voisinage.
2. Le nombre de spins fortement couplés reste fixe mais l'angle de désalignement moyen des spins diminue avec le recuit.

La deuxième hypothèse serait confortée par les résultats expérimentaux de Morales *et al.*, qui ont montré par spectroscopie Mössbauer que le passage d'un arrangement aléatoire des lacunes à une mise en ordre totale ou partielle réduit significativement le désalignement des spins, et augmente la valeur de l'aimantation à saturation.[82]

Échantillon	$M_{S_{stat}}(0)$ ($\pm$0,01 μ_B/Fe)	$M_{S_{dyn}}(0)$ ($\pm$0,01 μ_B/Fe)	T_f (K)
$FeSi_dG90$	1,05	1,18	13,7
$FeSi_dG290$	1,07	1,10	13,3
$FeSi_dG540$	1,08	1,18	13,2
$FeSi_dG840$	1,00	0,93	13,8

Tableau 3.6: Paramètres d'ajustement des courbes $M_S = f(T)$ pour les composites **$FeSi_dGX$** traités à 90, 290, 540 et 840°C.

Par contre, la valeur de $M_{S_{stat}}(0)$ diminue fortement après recuit à 840°C. Ceci est probablement dû à une mauvaise normalisation des valeurs d'aimantation : tous les ions fer ont été considérés comme appartenant à une phase maghémite, alors qu'après un recuit à 840°C, une partie des particules se transforme en hématite, d'après les mesures de diffraction des rayons X présentée en section 3.2.1.

Pour les particules de 14 nm, l'analyse des données magnétiques, courbes d'aimantation $M_S = f(T)$ et ZFC, a montré une diminution du nombre de spins non colinéaires après recuit ou de leur angle d'inclinaison, qui traduit la prépondérance des effets de volume modifiés *via* la mise en ordre des lacunes et l'élimination éventuelle d'autres défauts cristallins. Dans ce cas, l'augmentation de l'anisotropie de surface avec le recuit ne s'accompagne pas d'une expansion significative de la couche de spins faiblement couplés de surface. Il s'ensuit une augmentation de l'aimantation à saturation après recuit protégé.

4 Conclusions

Des particules de maghémite de 7 et 14 nm de diamètre ont été synthétisées par coprécipitation, éventuellement suivie d'un traitement hydrothermal. Les particules préformées ont ensuite été dispersées dans une matrice de silice élaborée par voie sol-gel. Cet enrobage permet d'effectuer des traitements thermiques jusqu'à près de 1000°C et ce sans agglomération ni grossissement significatif des particules. Les données de diffraction des rayons X ont montré que cette matrice se révélait inerte, car ne conduisant pas à la formation de silicate de fer, et restait amorphe jusqu'à 1000°C. De la sorte, il s'est avéré possible d'étudier l'évolution des propriétés magnétiques par traitement thermique à taille de particule fixe. Dans le cas présent, le recuit s'accompagne d'une mise en ordre des lacunes de fer, d'une modification de l'état de surface des particules liée à leur déshydratation, et de l'élimination possible de défauts étendus dans le volume. Toutefois, comme observé par analyse microstructurale par diffraction des rayons X et microscopie électronique, les particules obtenues par coprécipitation se sont avérées bien cristallisées dès synthèse. La principale source de désordre structural est une répartition aléatoire des lacunes de fer à la fois pour les particules de 7 et de 14 nm (groupe d'espace $Fd\overline{3}m$). Une mise en ordre intervient dès 290°C dans les deux cas étudiés avec abaissement de la symétrie au groupe d'espace $P4_332$. La mise en ordre pourrait même être totale (groupe d'espace $P4_32_12$), mais la statistique de comptage est insuffisante pour conclure.

L'évolution des propriétés magnétiques a été interprétée sur la base de ces modifications structurales. Des mesures d'aimantation à saturation en fonction de la température ont permis de mettre en évidence et de quantifier la présence de spins faiblement couplés, qui fluctuent suivant différentes orientations à haute température et qui se bloquent dans des minima locaux au-dessous de 13 K. Ces spins peuvent être situés au voisinage de lacunes, de défauts dans le volume ou encore à la surface des particules du fait de la brisure de symétrie. L'épaisseur de la couche de spins non colinéaires de surface dépend du rapport entre l'anisotropie de surface et celle de volume (K_S/K_C). L'analyse des courbes d'aimantation ZFC a permis de déterminer la valeur de l'anisotropie de surface, qui augmente avec le recuit quelle que soit la taille des particules. Il s'ensuit une propagation de la couche de spins désalignés de la surface vers le cœur des particules. Il faut toutefois noter qu'au vu des rapports K_S/K_C, les particules de 14 nm ont une couche d'épaisseur moindre et qui varie peu avec les traitements thermiques.

Pour ce qui est des valeurs d'aimantation, une diminution de la contribution des spins rigidement couplés a été observée pour les particules de 7 nm et au contraire une augmentation de leur aimantation pour celles de 14 nm. Ces tendances opposées peuvent être expliquées sur la base du rapport surface/volume. Pour les petites particules, l'effet de la surface est prépondérant : l'augmentation du rapport K_S/K_C implique un accroissement important du nombre de spins désalignés au voisinage de la surface et une diminution globale de l'aimantation à saturation. Pour les particules de 14 nm, le rapport K_S/K_C est moindre et évolue peu avec le recuit. Dans ce cas, la mise en ordre des lacunes et l'élimination éventuelle d'autres défauts de volume entraîne une diminution du nombre de spins en situation de couplage faible et/ou la réduction de l'angle de désalignement des spins statiques rigidement couplés. Il en résulte une augmentation de la valeur de l'aimantation à saturation. Des mesures de l'angle de canting par spectroscopie Mössbauer sous champ pourraient permettre de trancher entre ces deux hypothèses.

Au vu de résultats récents,[20, 21] cette méthode de recuit protégé devra être étendue à des particules de maghémite synthétisées par décomposition d'oléate ou de pentacarbonyle de fer. Il a été montré que ce type de synthèse, qui a l'avantage vis-à-vis de la coprécipitation de conduire à une faible dispersion en taille, mène à des particules mal cristallisées et présentant différents types de défauts étendus comme des parois de mâcle, des dislocations ou des fautes d'empilement.

4

Application du recuit protégé aux nanoparticules de ferrite de cobalt

Sommaire

1 Synthèse et caractérisation de nanoparticules de $CoFe_2O_4$ **82**
1.1 Protocole expérimental 82
1.2 Caractérisation microstructurale des particules 83
2 Influence du recuit sur la structure cristalline **84**
2.1 Nature de la phase formée après synthèse 84
2.2 Évolution du taux d'inversion 87
3 Étude des propriétés magnétiques des particules de $CoFe_2O_4$ **89**
3.1 Influence du taux d'inversion sur la force des interactions d'échange 89
3.2 Évolution de la constante d'anisotropie avec le recuit 90
3.3 Calcul de l'angle de canting par spectroscopie Mössbauer 93
3.4 Évolution de l'aimantation à saturation 95
4 Conclusions **100**
5 Appendice : Calcul de la constante d'anisotropie **101**

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que pour les nanoparticules de maghémite, l'état de surface et la mise en ordre des lacunes avaient une influence sur la quantité de spins non colinéaires et donc sur la valeur de l'aimantation. Dans le cas du ferrite de cobalt, spinelle mixte de fer et de cobalt, un autre paramètre, le taux d'inversion, peut également modifier le désalignement des spins. Le taux d'inversion (x) est un paramètre défini par la répartition des cations dans les sites interstitiels. Dans le cas présent, il représente la quantité d'ions Co^{2+} en sites tétraédriques. La formule développée du ferrite de cobalt est ainsi : $(Fe_xCo_{1-x})[Fe_{2-x}Co_x]O_4$. Or, la valeur des constantes d'échange (J) dépend de la distribution des cations Co^{2+} et Fe^{3+} dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B).[47] La force des couplages antiferromagnétiques entre spins en sites A et B est ainsi modulée par le paramètre x. On s'attend donc à une influence du taux d'inversion sur l'angle entre leurs moments magnétiques. Le taux d'inversion a ainsi un effet sur l'aimantation à saturation (M_S), mais également sur la constante d'anisotropie magnétocristalline des particules.[56] Ceci est dû au fait que d'une part, les moments magnétiques des ions Co^{2+} et Fe^{3+} ne sont pas égaux, et d'autre part que la valeur de l'anisotropie des ions Co^{2+} dépend de leur environnement. Or, le protocole de synthèse[126, 37, 127, 86] et l'histoire thermique[127] des particules

sont connus pour modifier la répartition des cations en sites interstitiels. La détermination du taux d'inversion est donc une étape cruciale dans la compréhension de la structure et des propriétés magnétiques des particules de ferrite de cobalt. Dans ce chapitre, la stratégie du recuit protégé a été appliquée à des particules de $CoFe_2O_4$ de 11,5 nm de diamètre produites par coprécipitation. Cette synthèse « basse température » a été choisie car elle permet d'obtenir un taux d'inversion plus faible que celui du matériau massif.[30] Les cations n'étant pas tous placés dans leur site le plus favorable thermodynamiquement, des traitements thermiques post-synthèse devraient permettre leur diffusion de façon à tendre vers le taux d'inversion du composé massif.

1 Synthèse et caractérisation de nanoparticules de $CoFe_2O_4$

1.1 Protocole expérimental

1.1.1 Synthèse d'un colloïde de ferrite de cobalt par coprécipitation

Les nanoparticules de ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) étudiées ont été synthétisées par coprécipitation d'ions Fe^{3+} et Co^{2+} en milieu alcalin. 32 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (10 M) ont été ajoutés rapidement et sous forte agitation à 70 mL d'une solution aqueuse de nitrates de Fe(III) et de Co(II) ($[Co^{2+}] + [Fe^{3+}] = 0,43$ M, $[Co^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0,5$). Le précipité de ferrite de cobalt ainsi formé est laissé sous agitation pendant une demi-heure, transféré dans un ballon puis porté à reflux pendant 2h. Les particules sont ensuite lavées quatre fois à l'eau désionisée et finalement dispersées par peptisation dans 30 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique à pH 2. Le ferrofluide ainsi obtenu est soniqué 2 min afin de casser d'éventuels agrégats. La polydispersité en taille, mesurée par DDL, est alors de 38%. Notons qu'une étape supplémentaire de centrifugation à 11400 g censée réduire la distribution en taille conduit à une agrégation des particules. Ceci pourrait être dû à un trop grand nombre de lavages à l'eau désionisée, qui auraient induit une diminution de la charge de surface des particules. La composition chimique du colloïde obtenu a été déterminée par analyse ICP-AES, elle conduit à un rapport atomique n_{Fe}/n_{Co} de 2,0±0,1.

1.1.2 Dispersion des particules dans la silice

Afin de pouvoir effectuer des traitements thermiques sur les particules sans qu'elles ne grossissent ou ne s'agglomèrent, celles-ci ont été dispersées dans une matrice de silice synthétisée selon le protocole décrit au chapitre 2. 0,48 mL de colloïde (respectivement 3,8 mL) ont été ajoutés à 13,25 mL de sol de silice hydrolysé afin d'obtenir après séchage à 100°C, un composite $CoFe_2O_4/SiO_2$ avec un rapport atomique Co/Si de 0,004 (respectivement 0,03). Ces deux composites ont ensuite été recuits sous air pendant 3h à des températures allant de 200 à 1000°C. Les vitesses de rampe de chauffage et de refroidissement ont été systématiquement fixées à 4°C/min.

Dans la suite, les particules brutes seront désignées par le sigle **CX**, avec **X** la température de recuit. Les composites concentré ($n_{Co}/n_{Si} = 0,03$) et dilué ($n_{Co}/n_{Si} = 0,004$) seront respectivement notés **CSX** et $\mathbf{CS_dX}$. La fraction volumique en particules des composites dilué et concentré est de 0,3 et de 2,6%.

1.2 Caractérisation microstructurale des particules

Dans un premier temps, la taille et la distribution en taille des particules ont été déterminées par microscopie électronique en transmission (MET). Des informations qualitatives sur leur cristallinité ont également été obtenues par analyse de clichés en haute résolution.

1.2.1 Distribution en taille des particules

L'histogramme de la distribution en taille a tout d'abord été établi par analyse de clichés MET. Une image représentative est donnée en figure 4.1a. Elle montre des particules de forme quasi-sphérique. Leur distribution en taille a été ajustée par une loi log-normale (figure 4.1b), conduisant à un diamètre moyen d_m de 11,5 nm et à une déviation standard σ_d de 0,5, ce qui correspond à une largeur de distribution de 6 nm. On peut également observer sur le cliché MET du composite concentré **CS90** que les particules sont homogènement dispersées dans la matrice de silice (figure 4.1c).

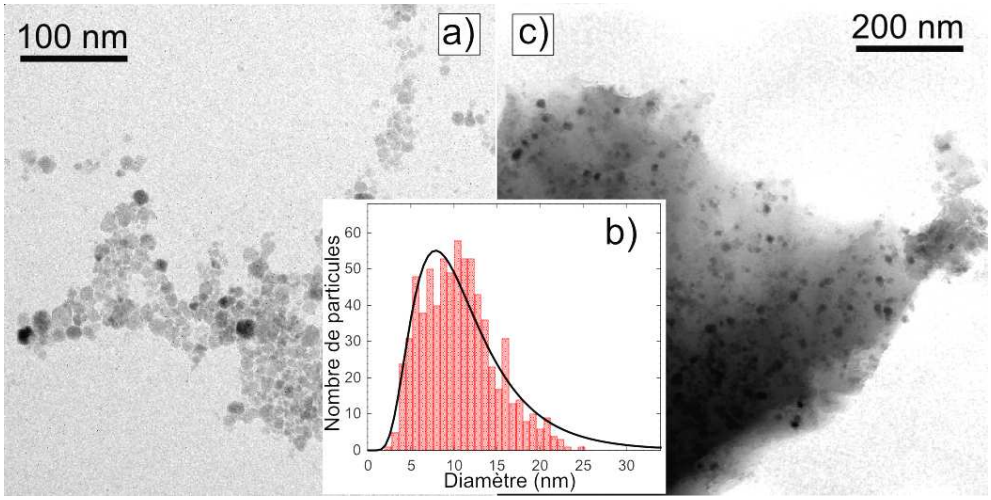

Figure 4.1: Clichés MET des particules brutes (a) et du composite **CS90** ($n_{Co}/n_{Si} = 0,03$) (c). (b) Histogramme de la distribution en taille des particules, établi à partir d'environ 800 particules et ajusté par une loi log-normale.

1.2.2 Cristallinité des particules

L'analyse d'images haute résolution permet d'obtenir des informations qualitatives sur le degré de cristallinité des particules. La figure 4.2 montre l'exemple d'une particule en axe de zone et le filtrage de l'image par transformée de Fourier. L'image reconstruite à partir de

la famille de plans sélectionnée met en évidence le caractère monocristallin de la particule. Toutefois, on observe une variabilité de la distance inter-réticulaire, probablement liée à la présence de défauts cristallins étendus.

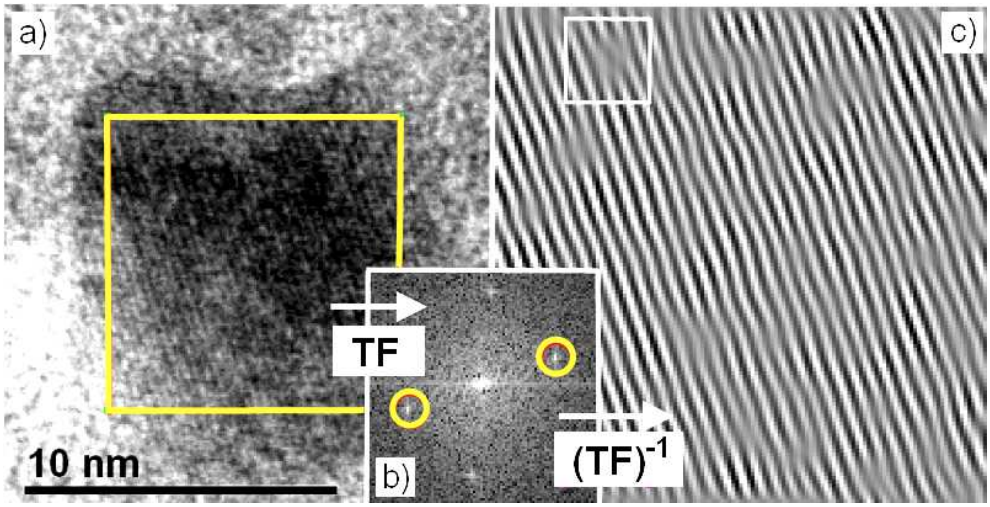

Figure 4.2: (a) Cliché MET d'une particules de ferrite de cobalt et zone sélectionnée avant transformée de Fourier (TF). (b) Image de la zone sélectionnée dans l'espace réciproque. (c) Image reconstruite de la famille de plans sélectionnée.

2 Influence du recuit sur la structure cristalline

Des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les particules brutes (**CX**) et dispersées dans la silice (**CSX**) afin de caractériser les particules synthétisées dans un premier temps, puis de suivre l'évolution de leur taille et de leur structure cristalline avec les traitements thermiques. La répartition des cations Co^{2+} et Fe^{3+} dans les sites interstitiels, et son évolution avec le recuit, a été précisée par spectroscopie Mössbauer.

2.1 Nature de la phase formée après synthèse

Sur le diffractogramme correspondant aux particules brutes (figure 4.3), toutes les raies de diffraction, à l'exception de celles de la référence interne (Si), peuvent être indexées dans un même système cubique avec un mode de réseau à faces centrées. L'oxyde formé est du ferrite de cobalt, de groupe d'espace $Fd\overline{3}m$ (JCPDS 022-1086). Le paramètre de maille, obtenu par affinement de profil avec contrainte de maille, est de 8,370±0,003 Å. D'après la figure 4.3a, les pics s'affinent après recuit, traduisant un grossissement des cristallites. Un décalage en angle des pics est également observé.

Dans le cas du composite (figure 4.3b), on peut voir à partir d'un traitement thermique à 800°C l'apparition de pics de diffraction correspondant à un silicate, la fayalite (α-Fe_2SiO_4, JCPDS 01-070-1861). La matrice de silice a donc réagi avec les particules de ferrite de cobalt. Étant donné qu'aucun silicate de fer n'a été détecté, même après recuit à 990°C, pour les

particules de maghémite (chapitre 3), il est probable que ce soit la présence de cobalt en surface qui ait favorisé la formation de la fayalite. Le silicate obtenu correspondrait alors à un système quaternaire, α-$(Fe,Co)_2SiO_4$. Au vu de la quantité de silicate formée après un recuit à 1000°C, les échantillons étudiés dans la suite seront restreint à la gamme 100-800°C pour la température de recuit.

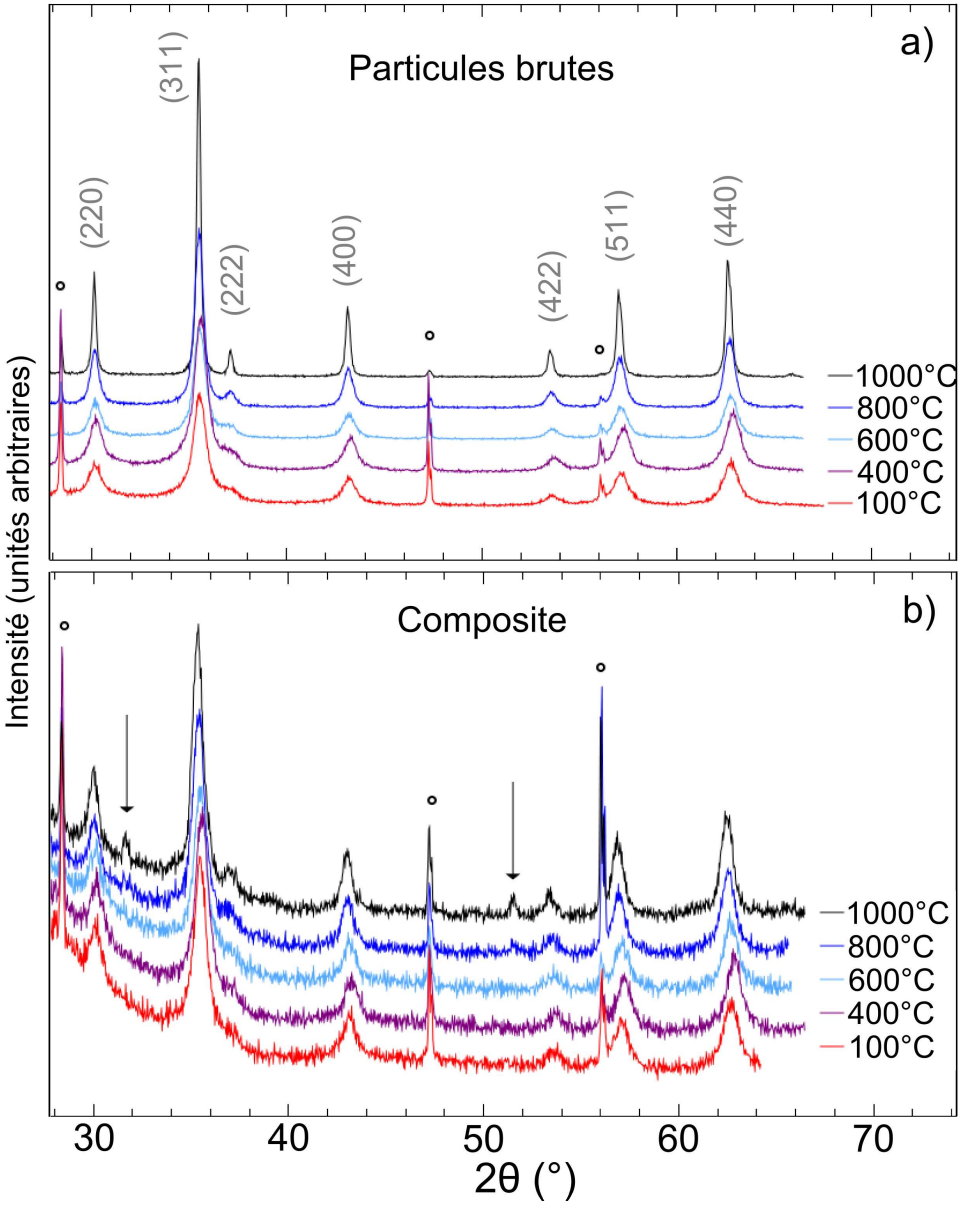

Figure 4.3: Diffractogrammes des particules brutes (**CX**, a) et dispersées dans la silice ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,03$, **CSX**, b), traitées à 100, 400, 600, 800 et 1000°C. Les flèches correspondent aux pics de la fayalite (α-Fe_2SiO_4) et les cercles à la référence interne (Si).

Le paramètre de maille et la longueur de cohérence ont été déterminés par affinement de profil avec contrainte de maille et analyse microstructurale en utilisant le programme Fullprof, à la fois pour l'échantillon constitué des particules brutes et le composite $CoFe_2O_4/SiO_2$. Leurs valeurs sont reportées dans le tableau 4.1.

T_{recuit}	a ($\pm 0,003$ Å)		L_C ($\pm 0,5$ nm)	
	CSX	**CX**	**CSX**	**CX**
100°C	8,375	8,370	9,3	8,2
400°C	8,356	8,355	9,1	8,0
600°C	8,373	8,371	9,7	10,1
800°C	8,392	8,378	10,5	16,0
1000°C	8,396	8,387	13,2	53,0

Tableau 4.1: Paramètre de maille (a, déterminé avec un calibrant de silicium) et longueur de cohérence (L_C) pour les particules de ferrite de cobalt enrobées dans la silice (**CSX**, $n_{Co}/n_{Si} = 0,03$) et brutes (**CX**), traitées à 100, 400, 600, 800 et 1000°C (cf. les explications données au chapitre 3 pour l'évaluation des barres d'erreur).

2.1.1 Évolution de la taille des cristallites avec le recuit

Une augmentation de la taille des cristallites intervient vers 600°C pour les deux types d'échantillon. Néanmoins, celle-ci s'avère limitée, de 9,3 à 13,2 nm, pour le composite $CoFe_2O_4$ /SiO_2 recuit à 800°C, alors qu'elle est multipliée par plus de 6 dans le cas des particules brutes. Ceci conforte bien le rôle de « protection » vis-à-vis du grossissement de la matrice de silice, comme dans le cas des particules de maghémite. Le second point important est l'absence de grossissement important pour les particules brutes jusqu'à 800°C, alors qu'un traitement similaire réalisé sur les particules de maghémite conduisait à des tailles de cristallite de plusieurs centaines de nanomètre. Le ferrite de cobalt est donc un composé relativement réfractaire, à la différence de la maghémite pour laquelle les réarrangements et la diffusion atomique doivent être facilités par la présence des lacunes de fer. Notons ici que la température maximale de traitement thermique considérée dans la suite, 800°C, est deux fois moins élevée que la température de fusion du ferrite de cobalt (environ 1600°C). A cette température, il est possible que la diffusion atomique ne puisse intervenir sur de longues distances.

2.1.2 Évolution du paramètre de maille avec le recuit

Les valeurs de paramètre de maille obtenues pour les particules non recuites brutes ou enrobées dans la silice diffèrent de celle donnée dans la fiche JCPDS 022-1086 pour le ferrite de cobalt ($a = 8,392$ Å). Cette différence pourrait être liée à une valeur différente du taux d'inversion. En effet, comme les rayons ioniques des ions Co^{2+} et Fe^{3+} sont différents (respectivement 2,124 et 2,020 Å en coordinance 6, et 1,970 et 1,858 Å en coordinance 4), la répartition des ions en sites tétraédriques ou octaédriques a une influence sur le paramètre de maille.[128] La présence de défauts peut également jouer sur la valeur du paramètre de maille. Des évolutions contraires sont cependant rapportées dans la littérature : la génération de micro-contraintes par broyage peut induire une augmentation du paramètre de maille,[129] alors que la présence de défauts cristallins liés à une synthèse « basse température » entraînerait une réduction du paramètre a.[71]

Un recuit à 800°C des particules de ferrite de cobalt enrobées dans la silice, et à 1000°C des particules brutes a permis de retrouver des valeurs de paramètre de maille similaires à celle

donnée dans la fiche JCPDS 022-1086. Une augmentation de a par traitement thermique post-synthèse a également été observée par Soler *et al.*[71] La différence de paramètre de maille, à température de recuit donnée, entre particules brutes et enrobées dans la silice, pourrait être expliquée par des interactions particules/particules ou particules/silice, qui changeraient l'énergie de surface (cas des recuits à 800 et 1000°C). L'augmentation de a avec la température de recuit pour les deux échantillons ne peut être expliquée par des changements de taux d'inversion (x). D'après les analyses par spectroscopie Mössbauer présentées dans la section suivante, x augmente de 0,61 à 0,66 entre 100 et 800°C, ce qui devrait conduire à une faible diminution du paramètre de maille selon P. Poix.[128] L'élimination de défauts en volume parait donc être l'explication la plus plausible pour rendre compte de l'évolution observée, d'autant que les images de microscopie en haute résolution ont mis en évidence une faible cristallinité des particules après synthèse. La forte diminution de a observée après recuit à 400°C pourrait elle être liée à des changements d'état de surface, associés à l'élimination des groupements hydroxylés.

2.2 Évolution du taux d'inversion

Des spectres d'absorption Mössbauer des particules brutes (**CX**) traitées à 100, 400, 600 et 800°C ont été enregistrés à 4,2 K et sous un champ magnétique de 7 T appliqué perpendiculairement à la direction de propagation des rayons γ (figure 4.4) afin de déterminer le taux d'inversion des différents échantillons. Les mesures ont été effectuées sur les particules brutes pour une question de sensibilité, cependant, les résultats seront extrapolables aux composites vu que les particules grossissent peu avec le recuit et que la réaction avec la silice n'intervient qu'à partir de 800°C.

Échantillon	P_A/P_B	x ($\pm 0,04$)	$H_{eff}(A)$	$H_{hf}(A)$	$H_{eff}(B)$	$H_{hf}(B)$
C100	0,44	0,61	57,6	51,1	46,2	53,3
C400	0,43	0,60	57,5	51,1	46,2	53,3
C600	0,47	0,64	57,3	51,0	46,7	53,6
C800	0,50	0,66	57,2	50,9	46,8	53,7

Tableau 4.2: Valeurs du rapport des poids des sous-spectres (P_A/P_B), du taux d'inversion (x), des champs hyperfins (H_{hf}) et effectifs (H_{eff}) pour les sites A et B (en Tesla) dans les cas des nanoparticules brutes de ferrite de cobalt (**CX**) traitées à 100, 400, 600 et 800°C.

Ces mesures ont été réalisées au Service de Physique de l'État Condensé (CEA, L'orme des Merisiers) et les données analysées avec le concours de P. Bonville. Les spectres ont été ajustés par la somme de deux contributions, correspondant à des ions fer en environnement tétraédrique (A) et en environnement octaédrique (B). L'application d'un champ magnétique permet de séparer ces deux contributions et donc de faciliter l'analyse des données. Le rapport du poids de ces deux sous-spectres (P_A/P_B) permet de calculer le taux d'inversion x, c'est-à-dire la fraction d'ions divalent (ici Co^{2+}) localisés en sites octaédriques : $(Co_{1-x}Fe_x)_A[Co_xFe_{2-x}]_BO_4$.[130] Ainsi, $P_A/P_B = x/(2-x)$. Les valeurs du rapport P_A/P_B et du taux d'inversion x ainsi calculés sont reportées dans le tableau 4.2 pour chacun des échantillons. Y sont également indiquées les valeurs des champs hyperfins ($\overrightarrow{H_{hf}}$), obtenues par ajustement de spectres réalisés sans champ magnétique, et des champs effectifs ($\overrightarrow{H_{eff}} = \overrightarrow{H_{hf}} + \overrightarrow{H}$)

déduites des spectres réalisés sous 7 T. La valeur du déplacement isomérique, par rapport au fer α, vaut 0,26 mm/s pour les ion fer en sites A et 0,37-0,38 mm/s pour ceux en sites B, indiquant que le fer est à l'état de valence +III, quelque soit l'échantillon considéré.

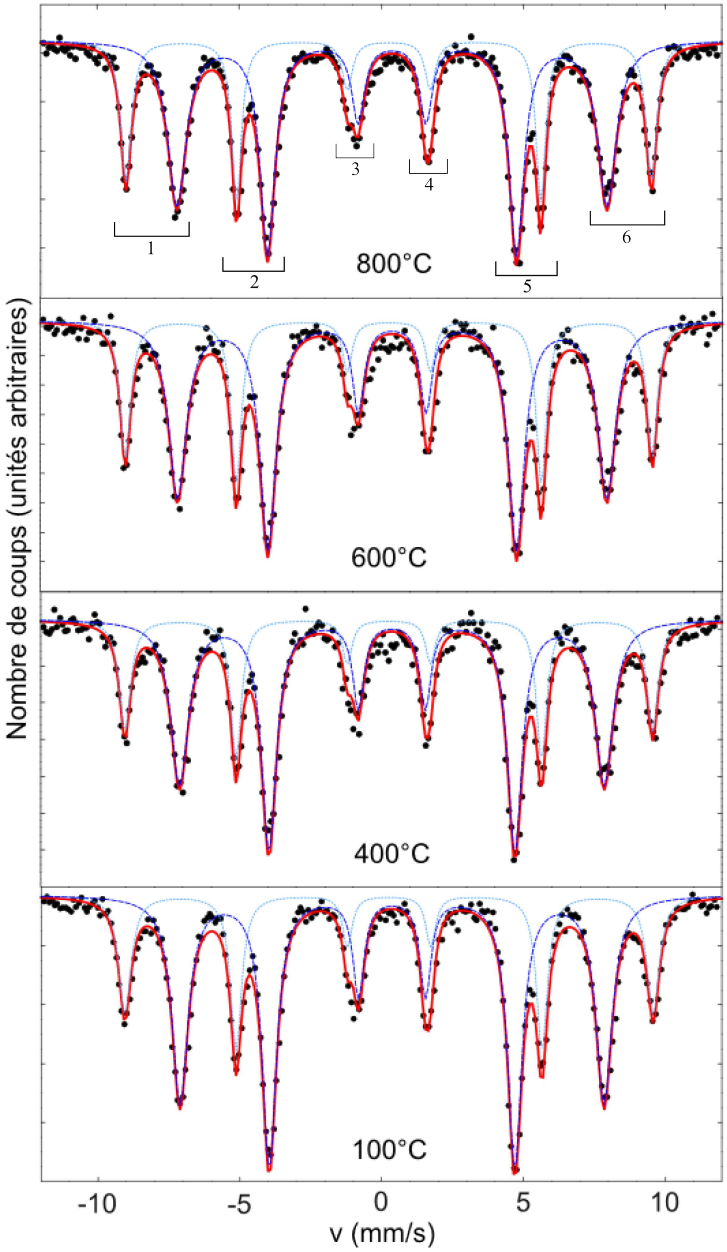

Figure 4.4: Spectres Mössbauer enregistrés à 4,2 K sous un champ magnétique de 7 T pour les particules de ferrite de cobalt brutes (**CX**) traitées à 100, 400, 600 et 800°C. Le champ magnétique est ici perpendiculaire à la direction du rayonnement gamma. Les données expérimentales (points noirs) ont été ajustées par la somme de deux sous-spectres correspondant à des ions Fe^{3+} en environnements tétraédrique (bleu ciel) et octaédrique (bleu foncé). La somme de ces deux sous-spectres est en trait rouge.

Les valeurs de taux d'inversion calculées ici sont similaires à celles données dans la littérature $(0,5 < x < 1)$.[130, 29, 30, 127] Cette large gamme de taux d'inversion pour une même composition nominale a pour origine différents types de synthèse et différentes histoires

thermiques pour les échantillons étudiés. Par exemple, une synthèse « basse température » conduit en général à un taux d'inversion plus faible qu'une synthèse « haute température »,[30] et une vitesse de refroidissement lente après un traitement thermique induit un grand taux d'inversion.[127] Pour tous les échantillons étudiés, la vitesse de refroidissement a été fixée à 4°C/min.

On observe dans le tableau 4.2 que le taux d'inversion augmente avec la température de recuit, mais cette variation reste très limitée. Cette évolution est bien celle attendue car les ions Co^{2+}, de terminaison d^7 haut spin, sont plus stabilisés en sites octaédriques qu'en sites tétraédriques. Le recuit permet donc l'activation thermique des mouvements de diffusion vers ces sites énergétiquement plus favorables. Il est important de mentionner ici que cette augmentation du taux d'inversion montre que les échantillons ont été refroidis lentement après leur traitement thermique. En effet, il a été montré que quand les échantillons subissent une trempe après un recuit, plus la température du traitement thermique est élevée, plus il y a de cobalt en sites tétraédriques (*i.e.* plus le taux d'inversion est faible).[131] Dans le cas présent, la valeur du taux d'inversion évolue assez peu, probablement du fait du caractère réfractaire du ferrite de cobalt, mis en évidence par la faible augmentation de la longueur de cohérence des particules brutes avec le recuit.

Des traitements thermiques post-synthèse ont été effectués sur des particules de ferrite de cobalt de 11,5 nm de diamètre préparées par coprécipitation et dispersées dans une matrice de silice. Ces recuits ont permis d'améliorer leur cristallinité, probablement par élimination de défauts étendus, tout en empêchant leur grossissement et leur agrégation. Une réaction partielle entre les particules et la matrice a cependant été observée à 800°C avec la formation d'un silicate, probablement de fer et de cobalt, de structure fayalite. L'étude des spectres Mössbauer a également permis de mettre en évidence un faible déplacement des ions cobalt des sites tétraédriques vers les sites octaédriques après recuit.

3 Étude des propriétés magnétiques des particules de $CoFe_2O_4$

L'étude des propriétés magnétiques présentée à la suite a pour objectif de préciser l'évolution de l'aimantation à saturation et de la constante d'anisotropie après traitement thermique jusqu'à 800°C. L'analyse des spectres Mössbauer permet également d'obtenir des informations complémentaires sur la structure magnétique adoptée, notamment sur l'angle moyen de désalignement des spins non colinéaires.

3.1 Influence du taux d'inversion sur la force des interactions d'échange

Il a été calculé que la valeur de l'interaction d'échange entre un ion fer en site B et un ion cobalt en site A, Fe(B)-Co(A) vaut 13,7 K. Elle est plus faible qu'entre un ion fer en

site B et un ion fer en site A (Fe(B)-Fe(A) = 20,1 K). Pour les ions fer en site A, il n'y a pas de différence de valeur d'interaction d'échange que son voisin en site B soit un fer ou un cobalt.[47] Les interactions de double échange, entre sites de même nature, B-B ou A-A, étant beaucoup moins fortes que celles de super-échange, entre sites A et B, elles ne seront pas prises en compte dans le calcul. Supposons un ferrite de cobalt de structure spinelle inverse $(Fe)_A[FeCo]_BO_4$, un ion fer en site B va être entouré de 6 ions en sites A, qui seront uniquement des ions fer. La somme des constantes d'échange sera donc égale à 120,6 K. Si l'on considère maintenant une spinelle mixte $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_A[Fe_{1.5}Co_{0.5}]_BO_4$, l'ion fer en site B sera entouré de 50% d'ions cobalt et de 50% d'ions fer. La somme des constantes d'échange sera alors égale à 101,4 K. Une augmentation du taux d'inversion tend donc à augmenter la force des interactions d'échange antiferromagnétiques. Pour les nanoparticules de ferrite de cobalt étudiées, le taux d'inversion passe de 0,61 après synthèse à 0,66 après recuit à 800°C, d'où une augmentation de 105,6 à 107,5 K de la somme des constantes d'échange. Cette augmentation étant très faible, l'influence du changement de répartition des cations n'a donc qu'un effet négligeable sur la force des interactions d'échange.

3.2 Évolution de la constante d'anisotropie avec le recuit

Toutes les mesures magnétiques présentées dans la suite ont été réalisées sur les composites dilués ($\mathbf{CS_dX}$, $n_{Co}/n_{Si} = 0,004$) afin de pouvoir négliger l'effet des interactions dipolaires et leur éventuelle évolution après recuit du fait d'une rétractation de la matrice de silice.

3.2.1 Analyse des courbes d'aimantation Zero Field Cooled

Une manière qualitative de confirmer l'évolution du taux d'inversion des particules de $CoFe_2O_4$, préalablement déterminée par spectroscopie Mössbauer, est de suivre la variation de leur constante d'anisotropie (K) par le biais de la modification de leur température de blocage. Comme les ions cobalt présentent une anisotropie plus marquée en sites octaédriques qu'en sites tétraédriques,[56] on devrait observer une augmentation de K avec la température de traitement thermique.

Pour ces échantillons, les mesures n'ont pas été effectuées sur le magnétomètre à SQUID du laboratoire car la valeur du maximum de la courbe d'aimantation ZFC se situe au-delà de la température maximale de fonctionnement de l'appareil. Nous avons donc utilisé un magnétomètre à SQUID équipé d'un four au LPCES à l'Université Paris Sud, qui permet des mesures jusqu'à 800 K. Les échantillons sous forme de poudre ont été placés dans une papillote d'aluminium, elle-même glissée dans un tube d'aluminium massif. La papillote est bloquée à mi-hauteur dans le tube à l'aide de tiges de silice. La contribution de la papillote d'aluminium à l'aimantation totale a été évaluée et peut être considérée comme négligeable. Pour réaliser ces mesures, les échantillons ont tout d'abord été portés à 575 ou 675 K (*i.e.* à une température inférieure à leur température de recuit) puis refroidis en l'absence de champ jusqu'à 300 K. Un champ magnétique de 25 G a ensuite été appliqué, et les mesures ont été effectuées lors de la remontée en température. Seuls les composites recuits à 400, 600 et 800°C ont été analysés. Une mesure sur l'échantillon séché à 100°C n'aurait eu aucun sens du fait de la température à laquelle il fallait le porter afin d'atteindre le domaine superparamagnétique.

En effet, chauffer l'échantillon au-dessus de la température à laquelle il a été séché pourrait éventuellement modifier son taux d'inversion et donc sa constante d'anisotropie.

Une augmentation de K est effectivement déduite de l'analyse des courbes d'aimantation ZFC (figure 4.5) : la température correspondant au maximum des courbes (T_{peak}) croît avec la température de recuit indiquant une augmentation de la constante d'anisotropie. T_{peak} vaut 370, 390 et 400 K respectivement pour les échantillons **CS_d400**, **CS_d600** et **CS_d800**.

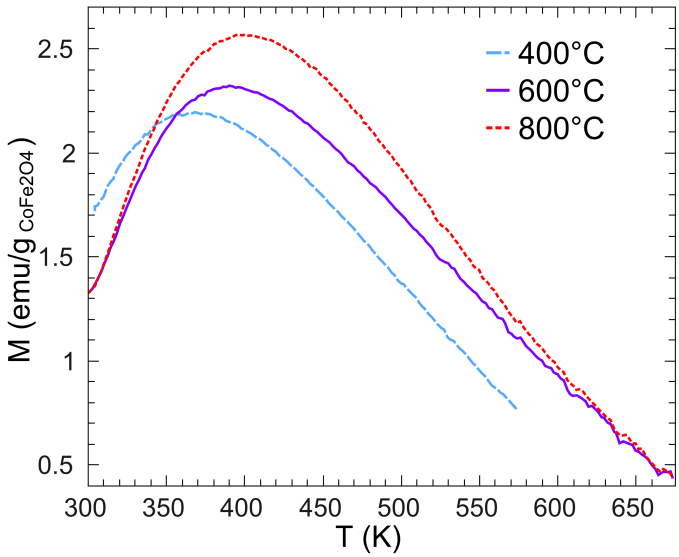

Figure 4.5: Courbes d'aimantation ZFC mesurées sous 25 G pour des nanoparticules de ferrite de cobalt dispersées dans la silice (**CS_dX**) et traitées à 400, 600 et 800°C.

3.2.2 Calcul de la constante d'anisotropie

Afin de déterminer de façon quantitative la constante d'anisotropie, il faut évaluer le rapport entre la température du maximum, T_{peak} et la température de blocage, T_B. L'approche décrite au chapitre 3 consiste à simuler les courbes d'aimantation ZFC pour différentes valeurs de déviation standard de la distribution en taille, σ_d. Il y a cependant des différences à prendre en compte dans le cas de particules de ferrite de cobalt.

La première relève du fait que le ferrite de cobalt possède une anisotropie cubique pour des tailles de particules relativement faibles. Le plus souvent, pour les nanoparticules, l'anisotropie de surface, de type uniaxiale, impose sa symétrie. Toutefois, il a été montré que l'anisotropie de nanoparticules de ferrite de cobalt de 5 nm de diamètre était cubique avec une légère contribution uniaxiale, alors que des particules de 2 et 3 nm présentaient une anisotropie purement uniaxiale.[132] Dans notre cas, les particules ayant une taille moyenne de 11,5 nm, l'anisotropie devrait être de symétrie cubique. Dans ce cas, la densité d'énergie d'anisotropie peut s'écrire sous la forme $K_1(\theta_2^2\theta_3^2 + \theta_1^2\theta_2^2 + \theta_1^2\theta_3^2) + K_2\theta_1^2\theta_2^2\theta_3^2 + ...$, où K_1 et K_2 sont des constantes d'anisotropie et θ_1, θ_2 et θ_3 désignent les angles que l'aimantation fait avec les axes x, y et z parallèles aux axes quaternaires <001>.[133] Dormann a montré dans un article général sur le superparamagnétisme que dans le cas de composés à anisotropie cubique, si $K_2 \geqslant -2K_1$, l'énergie de barrière séparant les états stables de l'aimantation

pouvait s'écrire $E_B = K_1V/4$.[113] Cette condition est remplie dans le cas du ferrite de cobalt vu que, dans le cas d'un monocristal, $K_1 = 2,0\ 10^6$ erg/cm^3 et $K_2 = -4,8\ 10^5$ erg/cm^3 à 77 K.[134] Il faudra donc considérer ici une énergie de barrière de $KV/4$ et non plus de KV.

La deuxième différence par rapport au cas de la maghémite vient du fait que la constante d'anisotropie du ferrite de cobalt a une valeur qui dépend de la température. Il a été montré expérimentalement que cette dernière peut s'écrire sous la forme :[135]

$$K(T) = K_0 \exp(-1,9\ 10^{-5}.T^2) \tag{4.1}$$

où K_0 est la valeur de la constante d'anisotropie à zéro Kelvin. Cette loi de variation en fonction de la température a également été prise en compte dans les simulations.

Des simulations qui dépendent des paramètres initiaux

Des simulations avec différents couples de paramètres initiaux, K_0 et β, ont été conduites pour des particules de taille moyenne 11,5 nm et de déviation standard σ_d comprise entre 0 et 0,7. Pour rappel, le paramètre β est lié à l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température selon une loi de Bloch. Ces simulations montrent que la loi $T_{peak}/T_B = f(\sigma_d)$ obtenue dépend très fortement du couple de paramètres (K_0,β) utilisé. Les courbes correspondantes sont reportées en fin de chapitre pour alléger le texte. Il est donc nécessaire de déterminer au préalable les valeurs de K_0 et de β, ou tout au moins leur ordre de grandeur. Afin d'évaluer la constante d'anisotropie K_0, nous nous sommes basés sur la relation entre le champ coercitif, l'aimantation à saturation et la constante d'anisotropie donnée par la théorie de Wohlfarth.[7] Le paramètre β quant à lui a été calculé à partir de la valeur de la température de Curie. Les détails concernant la détermination du couple (K_0,β) sont donnés en appendice, à la fin du chapitre.

Simulation des courbes d'aimantation ZFC

Les simulations ont finalement été conduites avec $K_0 = 1\ 10^7$ erg/cm^3, $\beta = 4{,}9\ 10^{-5}$ K$^{-\frac{3}{2}}$ et un diamètre moyen des particules de 11,5 nm. On obtient alors la relation $T_{peak}/T_B = 1,00 + 0,76\sigma_d + 2,5\sigma_d^2 - 2,3\sigma_d^3$. La déviation standard de la distribution en taille, déterminée par analyse des clichés MET, vaut $\sigma_d = 0,5$, ce qui correspond à un rapport T_{peak}/T_B de 1,73 identique pour tous les échantillons étudiés vu que la matrice empêche le grossissement des particules. L'énergie de barrière à la température T vaut $K(T).V/4$. Elle correspond donc à $100.k_B.T_B/V$ à la température de blocage. Pour chaque échantillon étudié, T_B peut être déduit de la valeur de T_{peak}, ce qui permet de remonter à la valeur de $K(T_B)$ puis à celle de K_0 à partir de la relation $K_0 = K(T_B).\exp(1,9\ 10^{-5}.T_B^2)$. Les valeurs de T_{peak}, T_B, $K(T_B)$ et K_0 sont reportées dans le tableau 4.3. Notons que ces valeurs de K_0 sont proches de celle utilisée pour la simulation (cf. tableau 4.7).

L'évolution de K_0 avec la température de recuit va bien dans le sens d'une augmentation du taux d'inversion. Par ailleurs, on constate que ces valeurs de constante d'anisotropie déduites des courbes d'aimantation ZFC sont du même ordre de grandeur que celle du matériau massif ($K_0 \approx 7\ 10^6$ erg/cm^3).[135] A la différence de ce qui avait été observé pour les nanoparticules de maghémite étudiées aux chapitres 2 et 3, nous ne sommes plus dans une situation où l'anisotropie de surface est prépondérante par rapport à celle de volume.

Échantillon	T_{peak} (K)	T_B (K)	$K(T_B)$ (erg/cm^3)	K_0 (erg/cm^3)
CS_d400	370	214	3,7 10^6	8,9 10^6
CS_d600	390	225	3,9 10^6	1,0 10^7
CS_d800	400	231	4,0 10^6	1,1 10^7

Tableau 4.3: Valeurs de la température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC (T_{peak}), de la température de blocage (T_B), de la constante d'anisotropie à la température T_B ($K(T_B)$) et de la constante d'anisotropie à zéro Kelvin (K_0) pour les composites $CoFe_2O_4/SiO_2$ (**CS_dX**) recuits à 400, 600 et 800°C.

La constante d'anisotropie a été évaluée à partir des courbes d'aimantation ZFC pour les composites $CoFe_2O_4/SiO_2$ recuits à 400, 600 et 800°C : elle est très proche de celle du matériau massif et augmente faiblement avec la température de recuit. Cette augmentation est à rapprocher de l'augmentation du taux d'inversion déterminée par spectroscopie Mössbauer.

3.3 Calcul de l'angle de canting par spectroscopie Mössbauer

Dans le cas d'un couplage antiferromagnétique idéal entre les moments magnétiques des ions fer en sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), ces moments sont antiparallèles (l'angle de canting Ω vaut 180°C) et colinéaires au champ magnétique appliqué. Cependant, il a été montré dans de nombreux travaux que cet angle pouvait être plus faible,[120, 136, 130] changeant ainsi la valeur de l'aimantation totale du matériau. Comme expliqué dans l'article [136], il est possible d'obtenir des informations sur le désalignement des moments magnétiques des ions fer, c'est-à-dire sur l'angle qu'ils forment avec la direction du champ magnétique appliqué, à partir d'une simple relation géométrique schématisée en figure 4.6. Notons que dans le cas des ions Fe^{3+}, le champ hyperfin est antiparallèle au moment magnétique et que le moment magnétique majoritaire, c'est-à-dire celui des ions fer en sites octaédriques ($\overrightarrow{m_B}$), est dans le même sens que le champ magnétique appliqué.[136]

Le champ effectif étant la somme vectorielle du champ hyperfin ($\overrightarrow{H_{hf}}$) et du champ appliqué ($\overrightarrow{H}$), il est aisé de trouver la relation géométrique reliant sa norme à celles des vecteurs $\overrightarrow{H_{hf}}$ et $\overrightarrow{H}$ dans le cas des sites A :

$$H_{eff}^2(A) = H_{hf}^2(A) + 2H.H_{hf}(A).\cos(\alpha_A) + H^2 \tag{4.2}$$

Un calcul similaire pour les sites B conduit à la formule :

$$H_{eff}^2(B) = H_{hf}^2(B) - 2H.H_{hf}(B).\cos(\alpha_B) + H^2 \tag{4.3}$$

Pour tous les échantillons étudiés, cette relation conduit, dans le cas d'ions Fe^{3+} en site octaédrique B, à une valeur nulle de l'angle α_B, en considérant une erreur de 0,1 T pour les champs hyperfins, effectifs et appliqué. En effet, pour chacun des échantillons, $H_{hf}(B) - H_{eff}(B) = 7,0 \pm 0,1$ T. Les moments magnétiques des ions fer en sites B seraient donc tous alignés sur le champ magnétique appliqué. A l'inverse, pour les ions fer en site tétraédriques, l'angle α_A n'est pas nul. Seuls les spins minoritaires présenteraient donc un désalignement. Ces résultats diffèrent de ceux généralement rapportés dans la littérature, où le désalignement des spins est plutôt localisé au niveau des sites octaédriques,[31, 86] ou de manière équivalente sur les deux types de sites.[48, 136]

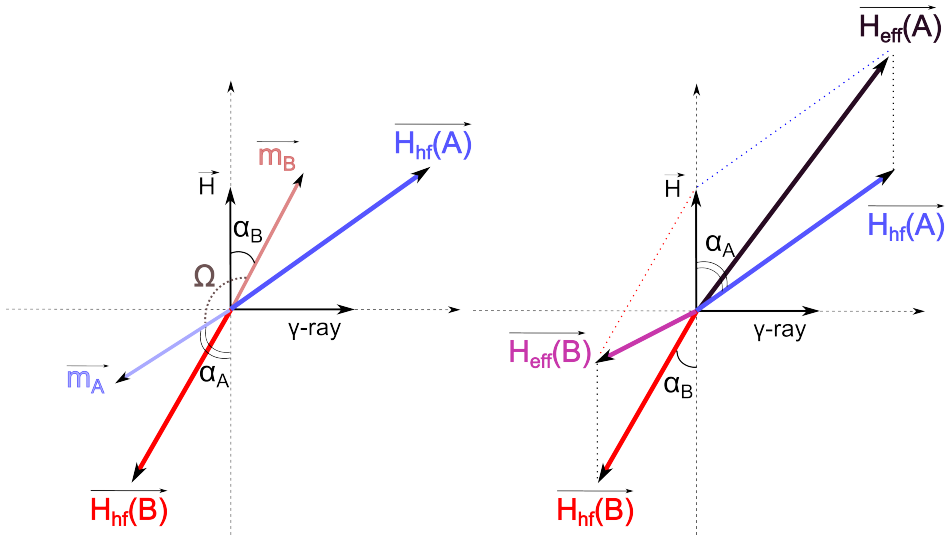

Figure 4.6: Moments magnétiques ($\overrightarrow{m_i}$), champs hyperfins ($\overrightarrow{H_{hf}}(i)$) et champs effectifs ($\overrightarrow{H_{eff}}(i)$) pour les atomes de fer en sites A et B. Les angles de désalignement $\alpha_i = (\overrightarrow{m_i}, \overrightarrow{H})$ sont représentés ainsi que l'angle de canting entre les moments magnétiques, Ω.

Dans le cas présent, l'angle de canting entre les moments magnétiques des ions fer dans les deux types de site vaut $\Omega = 180 - \alpha_A$. Leur valeur est reportée dans le tableau 4.4 pour chaque échantillon. La barre d'erreur sur la valeur de α_A a été déterminée en considérant une erreur de 0,1 T pour les champs magnétiques H, H_{hf} et H_{eff}. On constate une faible augmentation de l'angle de désalignement α_A avec la température de recuit, mais celle-ci reste dans la barre d'erreur de la mesure.

Échantillon	α_A	Ω
C100	23±6°	157±6°
C400	25±6°	155±6°
C600	28±6°	152±6°
C800	28±6°	152±6°

Tableau 4.4: Angle calculé entre le champ appliqué et le champ effectif des ions fer en sites A (α_A) et angle entre les moments magnétiques en sites A et B (Ω) pour les nanoparticules brutes de ferrite de cobalt (**CX**) traitées à 100, 400, 600 et 800°C.

L'analyse des spectres Mössbauer réalisés sous champ a montré que seuls les moments magnétiques minoritaires, c'est-à-dire des ions Fe^{3+} en sites tétraédriques, étaient désalignés par rapport au champ magnétique appliqué. Les mesures effectuées sur les composites recuits à différentes températures ont mis en évidence une très faible variation de l'angle de désalignement α_A avec la température de recuit.

3.4 Évolution de l'aimantation à saturation

L'étude des spectres Mössbauer pour les composites $CoFe_2O_4/SiO_2$ recuits à différentes températures a permis d'obtenir le taux d'inversion ainsi que les angles de désalignement des moments magnétiques en sites A et B. Il est donc possible d'en déduire une valeur d'aimantation à saturation (M_S). Dans la suite, les valeurs de M_S calculées ont été comparées à celles obtenues expérimentalement. Les valeurs de constante d'anisotropie obtenues par analyse des courbes d'aimantation ZFC et par calcul à partir des valeurs de M_S et de H_C sont également discutées.

3.4.1 Évolution du champ coercitif avec les recuits

Les courbes $M(H)$ des composite $\mathbf{CS_dX}$, traités à 100, 400, 600 et 800°C ont tout d'abord été mesurées à 10 K à l'aide du magnétomètre à SQUID du laboratoire, limité à des champs de +5 et -5 T. Elles montrent qu'un champ magnétique de 5 T ne permet pas la saturation de l'aimantation des différents échantillons (figure 4.7). La pente à haut champ magnétique peut être due à la présence d'impuretés antiferromagnétiques, ou comme dans le cas des échantillons de maghémite étudiés au chapitre précédent, à des spins en situation de couplage faible et difficiles à aligner. Notons que les spectres Mössbauer n'ont pas mis en évidence d'impuretés paramagnétiques à base de fer qui auraient conduit à un doublet quadripolaire. Comme impureté paramagnétique, on peut mentionner le silicate mixte α-$(Fe,Co)_2SiO_4$ de structure fayalite, qui présente un état antiferromagnétique canté à 10 K.[137] Toutefois, sa présence est très minoritaire au-dessous de 800°C et ne permet pas d'expliquer les évolutions observées. Des mesures complémentaires ont été réalisées avec un magnétomètre à échantillon vibrant jusqu'à 14 T. Les courbes correspondantes sont représentées dans l'encart de la figure 4.7. Elles montrent que des champs très élevés, supérieurs à 11 T, sont nécessaires pour atteindre la saturation.

A partir des valeurs d'aimantation à saturation ainsi obtenues et des valeurs de champ coercitif, il est possible de déterminer une constante d'anisotropie ($K_{0_{calculé}}$) en utilisant les relations 4.1 et 4.6. Les tableaux 4.3 et 4.5 montrent une bonne corrélation entre les valeurs d'anisotropie calculées à partir des paramètres $M_{S_{exp}}$ et $\mu_0 H_C$ et celles déduites de la variation de la température de blocage (K_0). Cependant, leur évolution avec la température de recuit n'est pas la même : $K_{0_{calculé}}$ augmente entre un traitement à 100°C et 600°C puis diminue pour le composite traité à 800°C, suivant exactement la variation du champ coercitif, alors que K_0 augmente de manière progressive quand la température de recuit augmente. La présence d'un silicate de fer et de cobalt après un recuit à 800°C, montrée par diffraction des rayons X, pourrait être une explication à cette diminution de $K_{0_{calculé}}$. En effet, si l'on

considère que ce silicate se forme en surface des particules, la taille effective des particules de ferrite de cobalt serait diminuée. Or, d'après la théorie de Stoner-Wohlfarth, le champ coercitif de particules monodomaines diminue quand la taille des particules diminue (cf. chapitre 1).

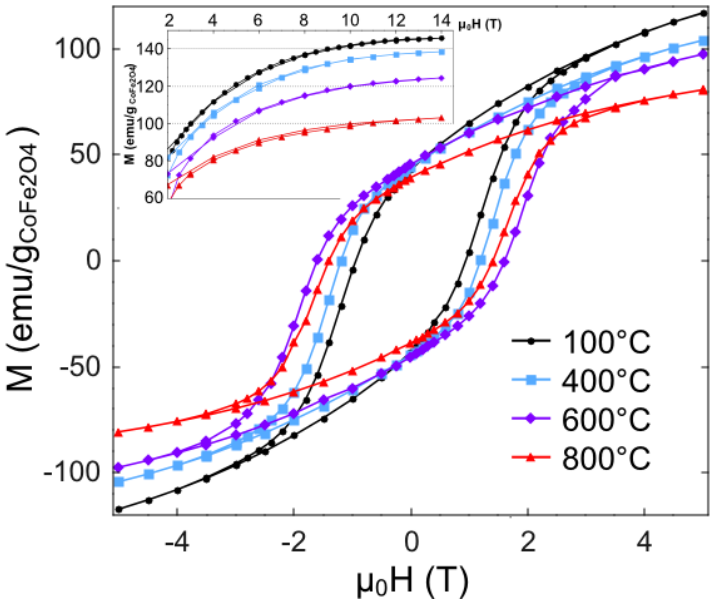

Figure 4.7: Courbes $M(H)$ réalisées à 10 K pour des composites $CoFe_2O_4/SiO_2$ dilués ($\mathbf{CS_dX}$) et recuits à différentes températures. La figure principale présente les cycles d'hystérésis mesurés entre +5 et -5 T, à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. En encart, les courbes enregistrées avec un magnétomètre à échantillon vibrant équipé d'un aimant supraconducteur de 14 T.

3.4.2 Une valeur d'aimantation à saturation différente de celle attendue

Connaissant le taux d'inversion et l'angle de canting de chaque échantillon, leur aimantation à saturation théorique peut être calculée, en supposant un moment magnétique de 3 μ_B pour les ions Co^{2+}, de configuration d^7-haut spin et de 5 μ_B pour les ions Fe^{3+}, d^5-haut spin :

$$M_{S_{théo}} = [3x + 5(2-x)] - [3(1-x) + 5x]\cos(\alpha_A) = (10-2x) - (3+2x)\cos(\alpha_A) \quad (4.4)$$

Il convient de noter ici que l'on étend le canting à tous les ions magnétiques, c'est-à-dire que la valeur de α_A caractérise l'angle entre le moment magnétique de l'ion en site tétraédrique et le champ magnétique appliqué, indépendamment de sa nature chimique (Co ou Fe). Les valeurs de M_S calculées sont alors de 4,90, 5,00, 4,94 et 4,87 μ_B/formule, respectivement pour les composites $\mathbf{CS_dX}$ traités à 100, 400, 600 et 800°C. On constate dans le tableau 4.5 que ces valeurs de M_S ($M_{S_{théo}}$) sont systématiquement plus faibles que celles trouvées expérimentalement ($M_{S_{exp}}$) excepté pour l'échantillon recuit à 800°C. Rappelons que pour ce dernier, la présence d'une phase parasite de fayalite, antiferromagnétique à 10 K, tend à abaisser l'aimantation totale du matériau. Précisons également que considérer un angle de désalignement nul pour les ions cobalt en sites tétraédriques ne permet pas non plus d'obtenir

les valeurs de M_S expérimentales. Cela induit même une différence encore plus grande, vu que les valeurs de M_S théoriques sont alors de 4,80, 4,88, 4,81 et 4,75 μ_B/formule. Le moment magnétique de l'ion cobalt n'est cependant pas exactement égal à 3 μ_B, car s'ajoute une contribution orbitalaire au moment magnétique. Toutefois, cette contribution ne permet pas de rendre compte de la différence entre $M_{S_{théo}}$ et $M_{S_{exp}}$. Dans le cas du composite traité à 100°C par exemple, il faudrait avoir une valeur de moment magnétique pour l'ion Co^{2+} de 8 μ_B pour obtenir la valeur d'aimantation à saturation observée. Il est également important de mentionner que les mesures de spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur les poudres brutes de particules de ferrite de cobalt, contrairement aux mesures d'aimantation, qui elles ont été réalisées sur les composites dilués. Or, il a été montré au chapitre 2 que les interactions dipolaires ont un effet très important sur les courbes d'aimantation, plus specialement sur les mesures à basse température. Les valeurs de M_S théoriques, calculées à partir des résultats Mössbauer, et expérimentales présentées dans le tableau 4.5 ne sont donc pas directement comparables.

Échantillon	$M_{S_{théo}}$ (emu/g)	$M_{S_{exp}}$ (emu/g)	$\mu_0 H_C$ (T)	$K_{0_{calculé}}$ (erg/cm^3)
CS_d100	116	146	1,0	8,1 10^6
CS_d400	119	139	1,2	9,7 10^6
CS_d600	117	125	1,6	1,2 10^7
CS_d800	116	103	1,4	8,4 10^6

Tableau 4.5: Valeurs de l'aimantation à saturation théorique ($M_{S_{théo}}$) et expérimentale ($M_{S_{exp}}$) ainsi que celle du champ coercitif à 10 K ($\mu_0 H_C$) pour les composites **CS_dX** traités à 100, 400, 600 et 800°C. Les valeurs d'aimantation sont exprimées en emu par gramme de ferrite de cobalt. Les valeurs de constante d'anisotropie calculées d'après l'équation 4.6 ($K_{0_{calculé}}$) sont également indiquées.

Ces derniers résultats rappellent ceux déjà mis en évidence pour les nanoparticules de maghémite. Des valeurs apparemment trop élevées de l'aimantation à saturation pourraient venir en partie d'une différence de stœchiométrie en oxygène entre surface et cœur des particules mais également d'arrangements non colinéaires de spins, statiques ou dynamiques. Afin de mettre en évidence ces contributions, des courbes $M_S = f(T)$ ont donc été réalisées.

3.4.3 Étude des courbes d'aimantation $M_S = f(T)$

Vu qu'il n'y a pas ou peu d'impuretés magnétiques dans nos échantillons (cf. source et pureté des réactifs en annexe 3), l'approche lente à la saturation observée en figure 4.7 est à associer à la présence de spins difficiles à aligner le long du champ magnétique appliqué. Ces derniers peuvent être situés en surface des particules, mais aussi dans le volume. En effet, les différences d'interaction d'échange (qui dépendent de la répartition des cations en sites interstitiels) peuvent induire une certaine frustration.[48, 47] Des spins non colinéaires pourraient également être présents autour de défauts, tels que ceux suggérés par les images MET haute résolution.

Pour des raisons techniques, nous avons réalisé des mesures d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 11 T. Dans ce cas, on peut considérer que la valeur de l'aimantation sous 11 T est égale à l'aimantation à saturation (M_S), avec une

erreur de 10% environ (cf. encart de la figure 4.7). Ces mesures sont présentées en figure 4.8 pour les composites $\mathbf{CS_dX}$ traités à 100, 400, 600 et 800°C. Il est important de noter ici que les valeurs d'aimantation sont exprimés en magnéton de Bohr par unité $CoFe_2$ afin de s'affranchir d'éventuels changements de la stœchiométrie en oxygène pouvant mener à une mauvaise estimation de la masse de ferrite de cobalt dans les échantillons.

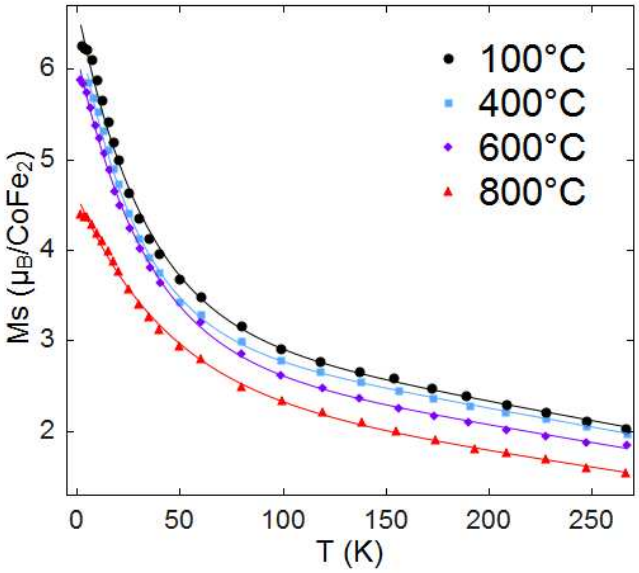

Figure 4.8: Mesures de l'aimantation à 11 T en fonction de la température pour des composites $CoFe_2O_4/SiO_2$ ($\mathbf{CS_dX}$), traités à 100, 400, 600 et 800°C. Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes à des ajustements suivant l'équation 4.5.

Cette figure montre à nouveau une augmentation quasi-exponentielle de M_S en abaissant la température, caractéristique d'une transition dynamique → statique (ou de gel) de spins plus faiblement couplés. Comme expliqué au chapitre 3, une loi linéaire en T peut être utilisée à la place de la loi de Bloch pour représenter le comportement des spins rigidement couplés. Pour les spins en situation de couplage faible et qui ne sont pas alignés sur le champ appliqué à température ambiante, qu'ils soient de surface ou de volume, leur comportement en température peut être ajusté par une fonction exponentielle en $-T/T_f$, où T_f représente leur température de gel. Il est probable qu'il faille considérer des températures T_f différentes pour les spins faiblement couplés de surface et de volume, mais dans une première approche, nous n'avons considéré que deux termes principaux dans l'équation. Les données expérimentales ont donc été modélisées par une loi $M_S = f(T)$ s'écrivant comme :

$$M_S(T) = M_{S_{stat}}(0).(1 + a.T) + M_{S_{dyn}}(0).\exp(-T/T_f) \tag{4.5}$$

avec $M_{S_{stat}}(0)$ l'aimantation à saturation des spins rigidement couplés (contribution statique) à zéro Kelvin, et $M_{S_{dyn}}(0)$ l'aimantation à saturation des spins présentant une transition dynamique → statique à la température de gel T_f. Les paramètres d'ajustement, $M_{S_{stat}}(0)$, $M_{S_{dyn}}(0)$ et T_f sont reportés dans le tableau 4.6.

Le premier point est que la température de gel obtenue, de l'ordre de 30 K, est très différente de celle mise en évidence pour les particules de maghémite. Il est probable qu'elle dépende de

la force des interactions d'échange, qui n'a pas lieu d'être la même entre le ferrite de cobalt et la maghémite, ou encore entre les spins de volume ou de surface. Dans le cas présent, la proportion de spins de surface en situation de couplage faible ne serait pas significative, car le rapport K_S/K_C est d'environ 1. Ils seraient donc majoritairement situés dans le volume, probablement autour de défauts.

Échantillon	$M_{S_{stat}}(0)$	$M_{S_{dyn}}(0)$	T_f
CS_d100	3,34	3,76	26
CS_d400	3,07	3,46	29
CS_d600	2,83	3,34	33
CS_d800	2,45	2,16	44

Tableau 4.6: Paramètres d'ajustement des données expérimentales d'aimantation à saturation en fonction de la température pour les composites **CS_dX** traités à 100, 400, 600 et 800°C.

D'après le tableau 4.6, $M_{S_{stat}}(0)$ diminue quand la température de recuit augmente. Cette variation peut être expliquée de plusieurs manières.

1. L'angle de désalignement des spins en volume diminue avec le recuit, induisant donc une diminution de l'aimantation à saturation des spins rigidement couplés. Cette hypothèse repose sur l'idée que l'élimination de défauts va permettre un renforcement des interactions antiferromagnétiques. L'augmentation du taux d'inversion, même faible, permet elle aussi un renforcement des couplages, comme expliqué en section 3.1. Toutefois, pour expliquer cette diminution de $M_{S_{stat}}(0)$, il faut supposer que l'angle entre les moments magnétiques en sites octaédriques et tétraédriques se rapproche de 180°C. Or nous avons observé une tendance inverse par spectroscopie Mössbauer : l'angle de désalignement α_A augmente très légèrement avec le recuit. Il convient ici de temporiser ce résultat. D'une part, la différence entre valeurs de α_A pour les composites traités à 100 et 800°C est dans la barre d'erreur de la mesure. D'autre part, les valeurs obtenues n'ont pas pu être confirmées à partir du rapport de l'intensité des raies 2 et 3 (cf. la figure 4.4 pour la définition des raies), qui dépend également des angles de désalignement ($(I_2/I_3)_{A/B} = 4\sin^2\alpha_{A/B}/(1+\cos^2\alpha_{A/B})$).[120] Des mesures de spectroscopie Mössbauer où le champ est cette fois parallèle à la direction des rayons gamma sont prévues afin de déterminer de manière plus précise les angles de désalignement et leur évolution après recuit.
2. Comme dans le cas des particules de maghémite de 7 nm, le nombre de spins en situation de couplage faible augmente. Étant donné que la valeur de l'anisotropie magnétique évolue peu avec le recuit, le nombre de spins faiblement couplés de surface ne doit pas changer de façon significative. Ce serait donc les spins faiblement couplés de volume qui verraient leur nombre augmenter. Cette hypothèse irait à l'encontre du fait que les traitements thermiques sont supposés éliminer les défauts responsables de ce canting dynamique en volume.

L'analyse des courbes d'aimantation $M_S = f(T)$ a montré une diminution de l'aimantation à saturation associée aux spins rigidement couplés. Cette dernière pourrait être liée à une diminution de l'angle de désalignement des spins dans le volume des particules, mais elle n'a pas pu être confirmée par des mesures de spectroscopie Mössbauer. Dans ce cas, cette tendance serait expliquée par un renforcement des interactions d'échange antiferromagnétiques, associé à l'augmentation du taux d'inversion et au recuit de défauts cristallins.

4 Conclusions

Des traitements thermiques post-synthèse ont été effectués sur des particules de ferrite de cobalt de 11,5 nm de diamètre préparées par coprécipitation et dispersées dans une matrice de silice. Ce recuit protégé a permis d'améliorer leur cristallinité, mise en évidence par une augmentation de la longueur de cohérence en diffraction des rayons X, tout en empêchant l'agrégation et le grossissement des particules. Il a également induit un déplacement des ions cobalt des sites tétraédriques vers les sites octaédriques. Les mesures de spectroscopie Mössbauer ont en effet montré que le taux d'inversion de 0,61 après synthèse passe à 0,66 après traitement thermique à 800°C. Cette augmentation reste faible, et est probablement limitée par le caractère réfractaire du ferrite de cobalt. Il s'est avéré impossible d'effectuer des traitements thermiques à plus haute température, du fait de la formation d'une phase parasite de fayalite $(Co,Fe)_2SiO_4$. Faire des recuits à plus haute température, afin d'atteindre un taux d'inversion comparable à celui du massif, nécessiterait de changer la nature de la matrice.

Les changements structuraux induits par recuit ont conduit à des modifications des propriétés magnétiques. La constante d'anisotropie a augmenté de 0,89 à 1,1 10^7 erg/cm^3 pour des recuits compris entre 400 et 800°C, en accord avec une augmentation du taux d'inversion. Le changement le plus important concerne la valeur de l'aimantation à saturation. Comme dans le cas de la maghémite, des valeurs plus élevées qu'attendues ont été mises en évidence par des mesures $M(H)$ réalisées jusqu'à 14 T. Il n'est possible de les expliquer que par la présence d'arrangements non colinéaires de spins en surface ou au voisinage de défauts de volume. L'analyse des courbes d'aimantation $M_S = f(T)$ montre l'existence de spins en situation de couplage faible qui se bloquent au-dessous de 30-40 K suivant des directions privilégiées et qu'il est ensuite difficile d'aligner. L'analyse de ces courbes permet également d'obtenir la valeur de l'aimantation à saturation des spins rigidement couplés ($M_{S_{stat}}$), qui diminue au cours des traitements thermiques. Ceci pourrait être expliqué par un renforcement des interactions d'échange antiferromagnétiques, associé à l'augmentation du taux d'inversion et au recuit de défauts cristallins dans le volume.

5 Appendice : Calcul de la constante d'anisotropie

Simulations des courbes d'aimantation Zero Field Cooled

Dans le cas des simulations de courbes d'aimantation ZFC pour les particules de maghémite, la valeur de la constante d'anisotropie utilisée n'avait pas d'effet sur la courbe $T_{peak}/T_B = f(\sigma_d)$, tout au moins pour des valeurs de K pas trop élevées. On peut constater sur la figure 4.9 qu'à l'inverse, dans le cas du ferrite de cobalt, elle a une influence considérable, et ce d'autant plus que la polydispersité en taille des particules est importante. De même, la valeur du paramètre β modifie de façon importante les courbes, alors que dans le cas de la maghémite, pour une valeur de K donnée, la courbe $T_{peak}/T_B = f(\sigma_d)$ obtenue en fixant $\beta = 0$ se séparait de celle pour $\beta \neq 0$ pour des valeurs de σ_d supérieures à 0,3. Pour rappel, le paramètre β est lié à l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température selon une loi de Bloch ($M_S = M_S(0).(1-\beta.T^{\frac{3}{2}})$), il est donc égal à l'inverse de la température de Curie à la puissance 3/2.

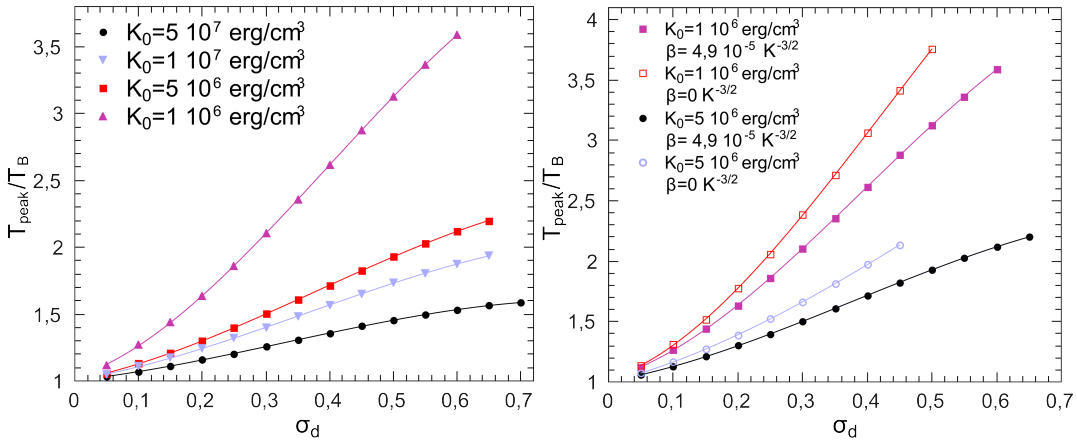

Figure 4.9: Évolution du rapport T_{peak}/T_B en fonction de la déviation standard σ_d, calculé pour différentes valeurs de constante d'anisotropie K_0 et de paramètre β. Pour le graphe de gauche, toutes les simulations ont été réalisées avec $\beta = 4,9\ 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-\frac{3}{2}}$. Les traits sont des ajustements des points expérimentaux par des polynômes de degré 3.

Détermination d'un jeu de paramètres acceptables (K_0,β)

Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la constante d'anisotropie K_0 à utiliser pour les simulations, il est possible de se baser sur la relation entre le champ coercitif, l'aimantation à saturation et la constante d'anisotropie donnée par la théorie de Wohlfarth[7] dans le cas d'une assemblée de nanoparticules sans interaction et orientées aléatoirement par rapport au champ magnétique appliqué :

$$\mu_0 H_C(T) = \frac{0,96K}{M_S}\left(1 - \left(4\,\frac{25k_BT}{K.V}\right)^{\frac{3}{4}}\right) \tag{4.6}$$

Afin d'obtenir une valeur de K proche de celle de K_0, cette formule a été utilisée pour $T = 10$ K. En effet, d'après l'équation 4.1, $K_0 \approx K(10\ \mathrm{K})$. Des courbes $M(H)$ ont été réalisées avec le magnétomètre à SQUID du laboratoire et sur un magnétomètre à échantillon

vibrant équipé d'un aimant de 14 T afin de déterminer les valeurs du champ coercitif et de l'aimantation à saturation à 10 K (cf. figure 4.7). La valeur de l'aimantation à saturation, prise comme égale à l'aimantation à 14 T ($M_{S_{exp}}$) ainsi que celle du champ coercitif ($\mu_0 H_C$) sont reportées dans le tableau 4.7 pour les composites $CoFe_2O_4/SiO_2$ dilués traités à 100, 400, 600 et 800°C. A partir de ces valeurs, on trouve $K_{0_{calculé}}$ = 8,1, 9,7, 12 et 8,4 10^6 erg/cm^3 respectivement pour les composites traités à 100, 400, 600 et 800°C. Ces valeurs sont proches de celle du matériau massif ($K_0 \approx 7\ 10^6$ erg/cm^3),[135] et également de celles trouvées pour des nanoparticules synthétisées par différentes méthodes.[28, 130, 31, 37] La valeur $K_0 = 1\ 10^7$ erg/cm^3 a donc été retenue pour la simulation des courbes d'aimantation ZFC.

Échantillon	$M_{S_{exp}}$ (emu/g)	$\mu_0 H_C$ (T)	$K_{0_{calculé}}$ (erg/cm^3)
CS_d100	146	1,0	8,1 10^6
CS_d400	139	1,2	9,7 10^6
CS_d600	125	1,6	1,2 10^7
CS_d800	103	1,4	8,4 10^6

Tableau 4.7: Valeurs de l'aimantation à saturation mesurées expérimentalement ($M_{S_{exp}}$) ainsi que celles du champ coercitif à 10 K ($\mu_0 H_C$) pour les composites **CS_dX** traités à 100, 400, 600 et 800°C. Les valeurs d'aimantation sont exprimées en emu par gramme de ferrite de cobalt. Les valeurs de constante d'anisotropie calculées d'après l'équation 4.6 ($K_{0_{calculé}}$) sont également indiquées.

Afin de déterminer précisément la valeur de β, l'aimantation du composite $CoFe_2O_4/SiO_2$ recuit à 800°C (**CS_d800**) a été mesurée jusqu'à 800 K, sous un champ de 25 G. La courbe résultante est montrée en figure 4.10. La température de Curie, c'est-à-dire la température à laquelle l'aimantation s'annule est de 750 K, ce qui donne un paramètre β égal à 4,9 10^{-5} $K^{-\frac{3}{2}}$. Cette valeur de la température de Curie est légèrement plus faible que celle du matériau massif (803 K),[138] ce qui est communément observé pour les systèmes nanoparticulaires.

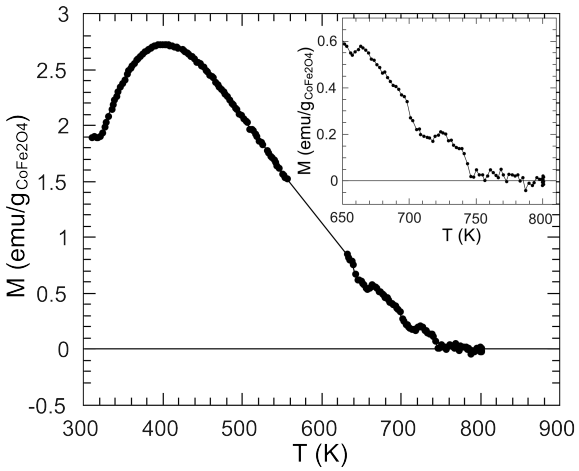

Figure 4.10: Courbe d'aimantation en fonction de la température mesurée sous 25 G pour l'échantillon $CoFe_2O_4/SiO_2$ recuit à 800°C. En encart, un agrandissement de la zone proche de la température de Curie.

5

Contrôle de l'anisotropie de nanoparticules de maghémite par le biais du dopage

Sommaire

1 Des nanoparticules de maghémite dopées au cobalt **104**
1.1 Protocole expérimental 104
1.2 Caractérisation microstructurale des particules synthétisées 107
1.3 Modifications structurales induites par le recuit 108
2 Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit **109**
2.1 Relation entre constante d'anisotropie et dopage au cobalt 110
2.2 Le dopage au cobalt a-t-il un effet sur la couche de spins désalignés ? 115
3 Conclusions **117**

Les nanoparticules d'oxydes de fer sont actuellement étudiées pour des applications biomédicales, comme agents de contraste en Imagerie par Résonance Magnétique ou encore pour le traitement de cancers par hyperthermie. Cette dernière technique est basée sur l'élévation de la température induite par la relaxation magnétique des particules lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique radiofréquence et sur la plus forte sensibilité des cellules cancéreuses à une élévation de température par rapport aux cellules saines. Il a été montré qu'une taille et qu'une constante d'anisotropie optimales peuvent être déterminées afin de maximiser la puissance adsorbée spécifique (PAS),[61] c'est-à-dire la quantité de chaleur fournie par unité de temps. Des études ont été menées à composition fixe, en changeant la taille des particules.[6] Toutefois, dans ces premiers travaux, la valeur de l'anisotropie ne devait pas être constante, du fait de la prépondérance de la contribution de surface à l'anisotropie, qui dépend très fortement de la taille des particules. Au contraire, la constante d'anisotropie peut être modulée par dopage tout en gardant la taille des particules fixe. Deux approches ont été développées dans le cadre de cette thèse. La première consistait à modifier la valeur de l'anisotropie de surface de particules de maghémite par le biais d'une adsorption d'ions très anisotropes en surface de l'oxyde. Ces ions pourront être éventuellement stabilisés vis à vis d'un relargage par un traitement à température limitée de façon à les faire diffuser dans les premières couches atomiques. La deuxième approche consistait à modifier l'anisotropie de volume des particules de maghémite, soit en effectuant des traitements thermiques à plus haute température afin de faire diffuser les ions anisotropes dans le volume, soit en

les coprécipitant directement avec les ions fer lors de l'étape de synthèse des nanoparticules.

Le cobalt a été choisi pour cette étude pour son caractère très anisotrope. En effet, l'insertion d'ions cobalt au sein de la structure spinelle conduit à une forte augmentation de l'anisotropie,[139, 60] le ferrite de cobalt a par exemple une constante d'anisotropie d'un ordre de grandeur plus grande que celle de la maghémite ou de la magnétite. Par ailleurs, le cobalt est connu pour s'adsorber à la surface des oxydes de fer, faisant de ces derniers de bon candidats pour des applications de type dépollution.[58, 57]

Dans ce chapitre, des particules d'oxyde de fer où le cobalt est dispersé dans le volume, ou adsorbé en surface, ont été préparées par coprécipitation afin d'étudier l'influence de ce dopant sur l'anisotropie magnétique. Le procédé de recuit protégé a alors permis de suivre l'évolution des propriétés magnétiques relatives à l'insertion des ions cobalt dans la structure spinelle et ce sans grossissement des particules initiales.

1 Des nanoparticules de maghémite dopées au cobalt

Dans cette première partie, deux voies de dopages sont présentées et comparées : le dopage par diffusion en phase solide et celui par coprécipitation directe de précurseurs Fe^{2+}, Fe^{3+} et Co^{2+}.

1.1 Protocole expérimental

1.1.1 Dopage en phase homogène par coprécipitation

Une première méthode de dopage consiste à substituer une partie des ions fer par des ions cobalt en faisant coprécipiter simultanément des ions Fe^{2+}, Co^{2+} et Fe^{3+}. Cette étape devrait mener à la formation de particules de la solution solide Fe_3O_4-$CoFe_2O_4$, de formule brute $Co_xFe_{3-x}O_4$.[140, 141] Comme dans le cas de la synthèse de particules de ferrite de cobalt, de l'hydroxyde de potassium a été utilisé comme base à la place de l'hydroxyde d'ammonium car ce dernier complexe très facilement les ions Co^{2+}. Pour cette étape, 6 mL d'une solution aqueuse de KOH 13 M ont été ajoutés sous forte agitation à 21 mL d'une solution aqueuse acidifiée (HCl 0,57 M) de chlorures de Fe(II), de Fe(III) et de Co(II) ($[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]+[Co^{2+}] = 0{,}48$ M, $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}] = 0{,}038$). Le précipité est laissé sous agitation pendant une demi-heure, puis décanté à l'aide d'un aimant et finalement lavé trois fois avec de l'eau désionisée. Le floculat est ensuite additionné de 2,45 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique 2 M et laissé sous agitation durant 1h20.

Les particules obtenues sont ensuite oxydées par un traitement thermique à reflux réalisé en présence de nitrate de Fe(III), comme dans le cas de la synthèse présentée au chapitre 2. 6 mL d'une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_3$ 1,5 M sont ajoutés au floculat, puis le tout est porté à reflux pendant 30 min. La dispersion est lavée une fois avec une solution aqueuse d'acide nitrique 2 M et 2 fois à l'acétone. Les particules sont finalement dispersées par peptisation dans une solution aqueuse d'acide nitrique à pH 2. Deux étapes de centrifugation

à 11400 g durant 15 min ont conduit à un pourcentage de polydispersité en taille de 55%. L'analyse élémentaire effectuée sur le colloïde, après séchage, donne un rapport n_{Co}/n_{Fe} de $0,011 \pm 0,002$. Les particules synthétisées seront désignées dans la suite par γ-Fe_2O_3 :Co.

1.1.2 Dopage par adsorption d'ions cobalt puis diffusion en phase solide

La seconde voie de dopage explorée consiste à partir de particules d'oxyde de fer préformées et d'y faire diffuser des ions Co^{2+} en phase solide. Pour cela, des particules de Fe_3O_4 sont synthétisées selon un protocole similaire à celui décrit dans le chapitre 2, suivi d'un traitement à reflux en présence de nitrate de cobalt. Plus précisément, 5,7 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (13,3 M) sont ajoutés rapidement et sous forte agitation à 21 mL d'une solution acidifiée (HCl 0,57 M) de chlorures de fer ferreux et ferrique ($[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] =$ 0,48 M). Après une demi-heure d'agitation, le précipité est lavé à l'eau désionisée, puis ajouté à une solution aqueuse d'acide nitrique (2,45 mL, 2 M) et de nouveau laissé sous agitation durant une demi-heure. Ensuite, 6 mL d'une solution aqueuse de $Co(NO_3)_2$ (1,5 M) sont ajoutés au précipité de magnétite, conduisant à une solution de pH 5,5. Le mélange est alors porté à reflux pour 30 min. Un colloïde est finalement obtenu après lavage avec une solution aqueuse d'acide nitrique 2 M, trois lavages à l'acétone et dispersion des particules dans une solution aqueuse de HNO_3 à pH 2. La distribution en taille a été diminuée par quatre étapes de centrifugation à 11400 g, durant 15, 30, 30 et 60 min. Le pourcentage de polydispersité déterminé par DDL passe ainsi de 60 à 40%.

Ce traitement à reflux en présence d'ions Co^{2+}, en plus de permettre l'oxydation des nanoparticules de magnétite en maghémite, doit également mener à l'adsorption des ions cobalt à la surface des particules. Il est important de mentionner ici que l'adsorption d'ions Co^{2+} à la surface de la maghémite est d'autant plus importante que le pH est élevé : aux pH inférieurs à 5, il n'y a quasiment pas d'adsorption.[142, 58, 57] Il ne faut cependant pas se placer à pH supérieur à 8 pour éviter la précipitation de l'hydroxyde $Co(OH)_2$.[58] Afin de maximiser la quantité de cobalt adsorbée, un large excès de nitrate de cobalt a été utilisé. L'adsorption du cobalt a été confirmée par analyse élémentaire, sur la poudre une fois séchée : le rapport molaire entre cobalt et fer vaut $n_{Co}/n_{Fe} = 0,009 \pm 0,002$. Il correspondrait approximativement à 100 ions Co^{2+} par particule, soit un ion cobalt pour une surface de 2,2 nm^2. Cette densité d'ions cobalt est cohérente avec les résultats de Tamura *et al.*[142] Ces particules obtenues par dopage en « phase hétérogène » seront dans la suite désignées par γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}.

1.1.3 Dispersion des particules dans une matrice de silice

Les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et celles de γ-Fe_2O_3 :Co ont ensuite été enrobées dans une matrice de silice sol-gel selon le protocole décrit dans les chapitres précédents. A nouveau, deux composites ont été étudiés, l'un dilué ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,008$) pour les caractérisations magnétiques et l'autre plus concentré ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,08$) pour les caractérisations structurales. Ces composites ont ensuite été séchés à 100°C et recuits sous air pendant 1h à différentes températures.

Les protocoles de synthèse de la maghémite pure, des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et des particules de γ-Fe_2O_3 :Co sont schématisés en figure 5.1.

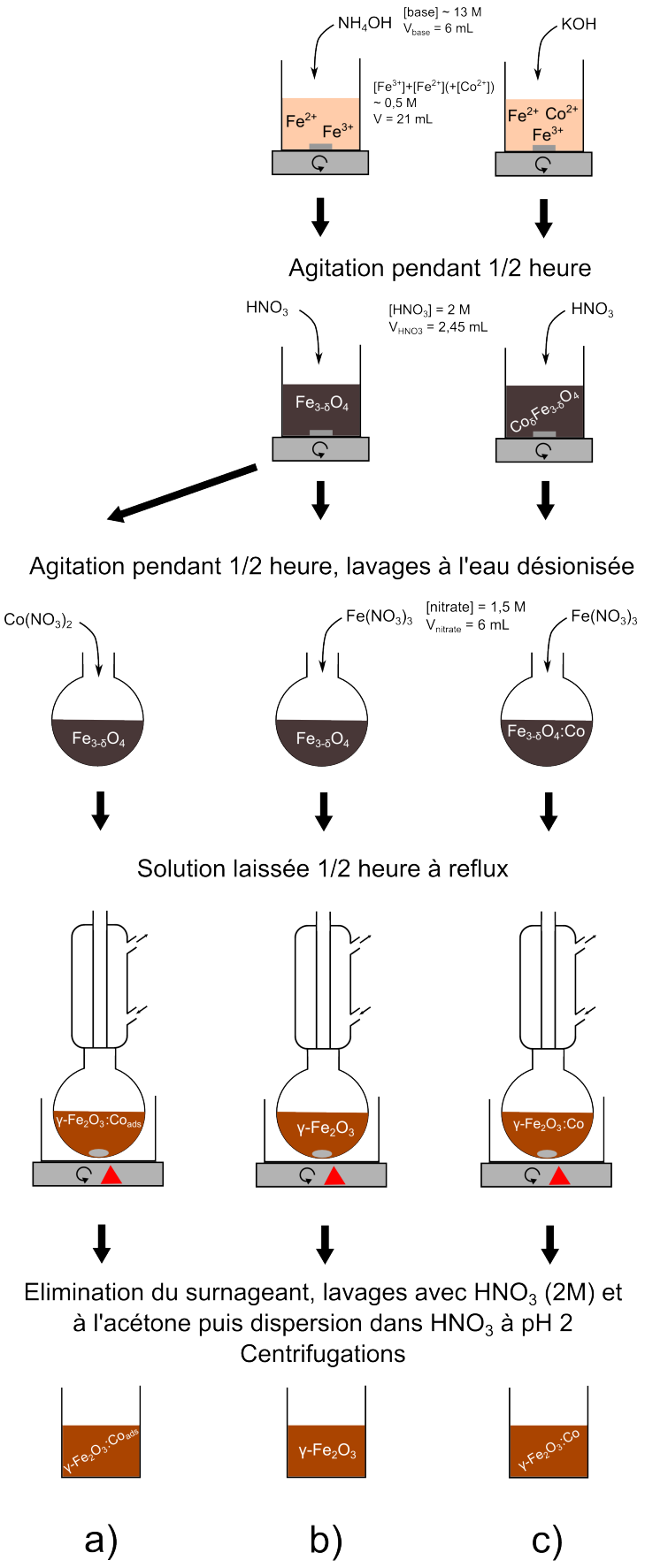

Figure 5.1: Représentation schématique des protocoles de synthèse des particules de maghémite (γ-Fe_2O_3, b), des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} (a) et de γ-Fe_2O_3 :Co (c).

1.2 Caractérisation microstructurale des particules synthétisées

Une étude par microscopie électronique en transmission a tout d'abord été effectuée afin d'établir la distribution en taille des particules synthétisées et d'obtenir des informations sur leur cristallinité. Les clichés MET correspondants sont présentés en figure 5.2. Dans les deux cas, la distribution en taille suit une loi log-normale, conduisant à un diamètre moyen d_m de 8,3 nm et à une déviation standard σ_d de 0,25 pour γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}, et à un diamètre moyen de 7,4 nm et à une déviation standard de 0,22 pour γ-Fe_2O_3 :Co. L'analyse de clichés MET haute résolution permet de constater que les particules synthétisées sont monocristallines. Une reconstruction du réseau cristallin pour une particule de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} est présentée en exemple en figure 5.3.

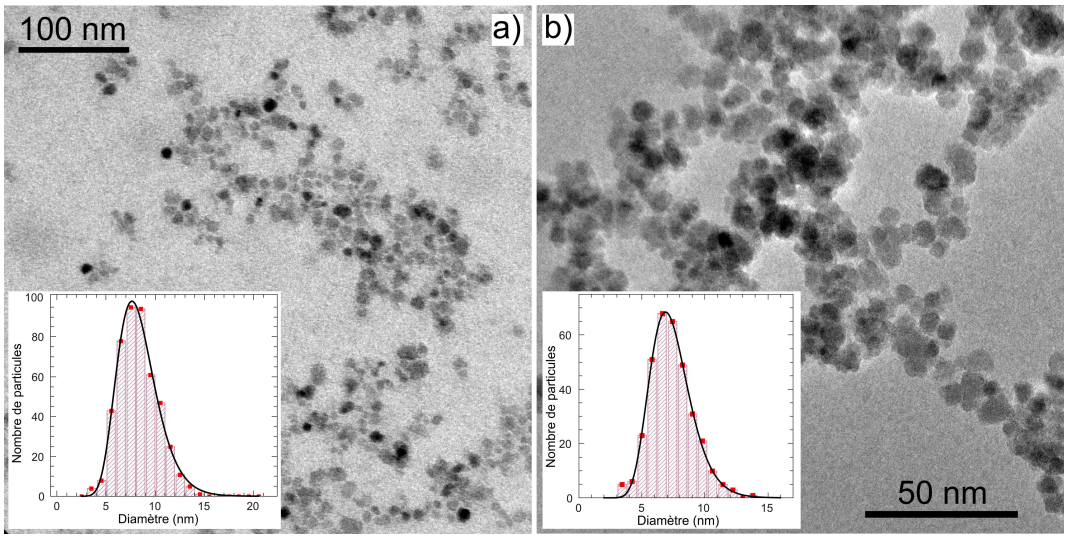

Figure 5.2: Clichés MET et histogrammes de la distribution en taille ajustés par une loi log-normale pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} (a) et de γ-Fe_2O_3 :Co (b).

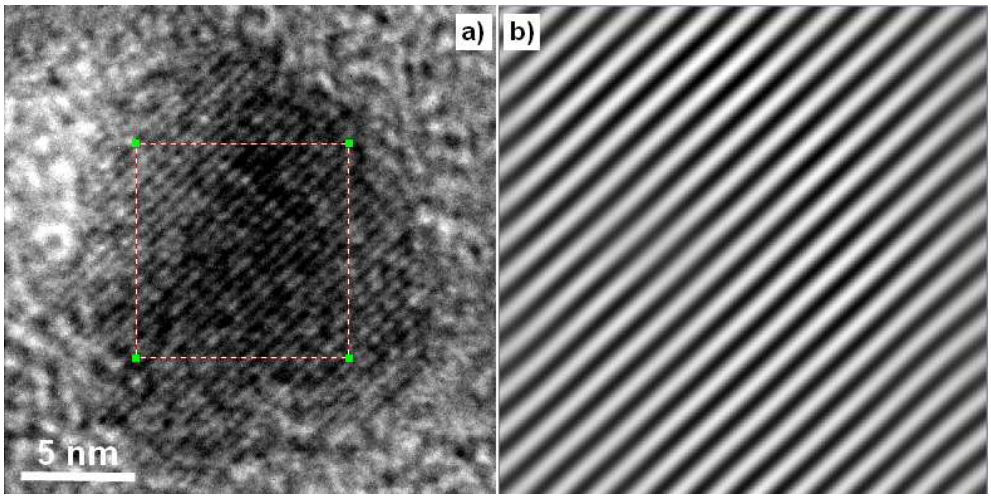

Figure 5.3: Cliché MET haute résolution d'une particule de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} (a) et image filtrée obtenue par transformée de Fourier suivie d'une transformée de Fourier inverse (b).

1.3 Modifications structurales induites par le recuit

L'évolution de la taille et de la structure cristalline des deux types de particules a été suivie par diffraction des rayons X (cf. figure 5.4). Les mesures ont été effectuées sur le composite le plus concentré ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,08$). Hormis les raies correspondant à l'étalon interne de silicium, toutes les autres raies peuvent être indexées dans un même système cubique avec un mode de réseau à faces centrées, indiquant que les échantillons sont monophasés. Aucune phase parasite n'est observée même après traitement à 800°C, indiquant que comme dans le cas de la maghémite pure (chapitre 3), la matrice a empêché la transformation en hématite avec le recuit, et n'a pas réagi avec les particules.

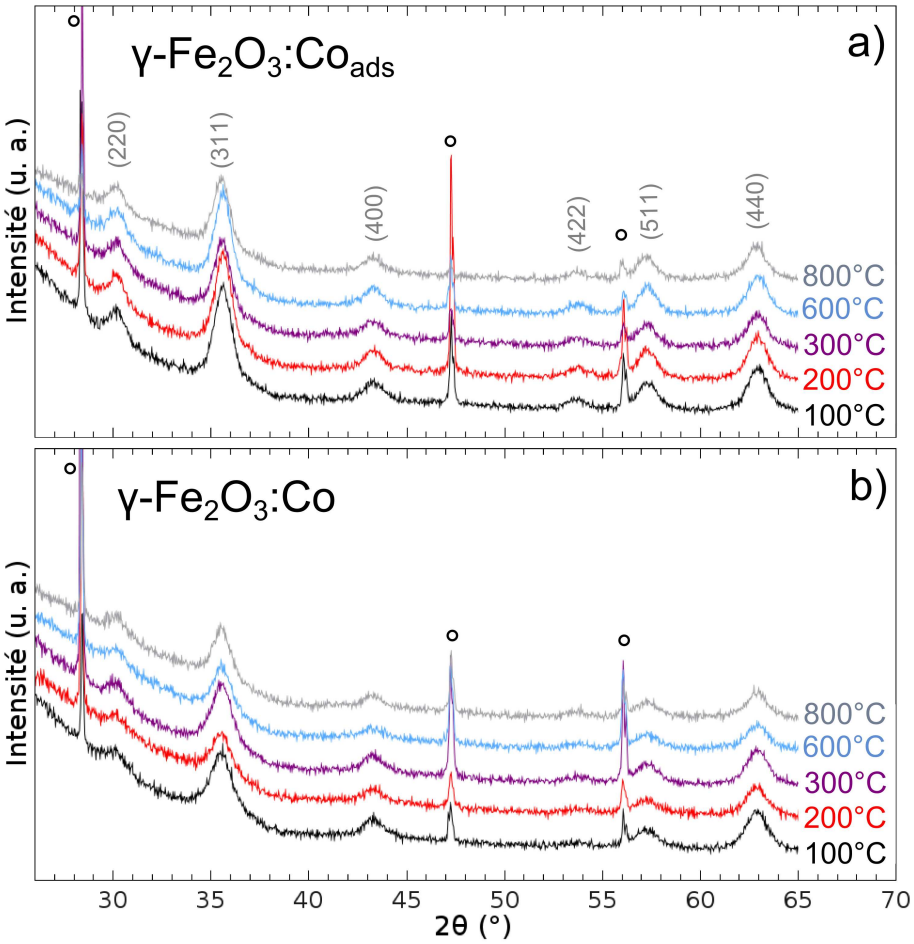

Figure 5.4: Diffractogrammes ($\lambda = 1.5418$ Å) des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} (a) et des particules de γ-Fe_2O_3 :Co (b) dispersées dans la silice ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,08$) et recuites à différentes températures. Les pics de l'étalon interne (silicium) sont indiqués par des cercles. L'indexation correspond au groupe d'espace Fd$\overline{3}$m.

Le paramètre de maille et la longueur de cohérence des particules ont été déterminés par affinement de profil avec contrainte de maille et analyse microstructurale (cf. annexe 2), leurs valeurs sont détaillées dans le tableau 5.1. On constate que la valeur du paramètre de maille pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} est très proche de celle de la maghémite pure ($a = 8,352$ Å, JCPDS 39-1346) et ce quelle que soit la température de recuit. Ceci est également observé pour les particules dopées en phase homogène (γ-Fe_2O_3 :Co). L'absence

de modification du paramètre de maille avec le dopage vient du fait que les ions Co^{2+} sont en trop faible quantité pour avoir une influence sur le paramètre de maille, comme montré par d'autres auteurs en étudiant la solution solide $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($\triangle a = 0,0042\triangle x$).[143]

D'après le tableau 5.1, les valeurs de longueur de cohérence sont très proches de la taille moyenne des particules déterminée par MET, confirmant le fait qu'elles sont monocristallines. On constate également que L_C augmente après recuit à 600/800°C ce qui pourrait, comme dans le cas de la maghémite (chapitre 3), venir d'un grossissement limité des particules.

T_{recuit}	γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}		γ-Fe_2O_3 :Co	
	a ($\pm 0,003$ Å)	L_C ($\pm 0,5$ nm)	a ($\pm 0,003$ Å)	L_C ($\pm 0,5$ nm)
100°C	8,347	7,4	8,352	5,4
200°C	8,349	7,5	8,350	5,8
300°C	8,349	7,3	8,344	5,5
600°C	8,347	7,9	8,344	6,9
800°C	8,348	8,2	8,348	7,1

Tableau 5.1: Paramètre de maille, a (déterminé avec un étalon interne de silicium) et longueur de cohérence, L_C déterminés par analyse microstructurale pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et de γ-Fe_2O_3 :Co dispersées dans la silice ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,08$) et recuites à 100, 200, 300, 600 et 800°C sous air.

Des traitements thermiques ont été effectués sur deux types de particules de maghémite dopées au cobalt après dispersion dans une matrice de silice. Les premières ont été obtenues par précipitation simultanée des ions cobalt et fer, résultant en une distribution *a priori* uniforme des ions Co^{2+} au sein des particules et les secondes par synthèse de particules de magnétite, ensuite chauffées à reflux en présence de nitrate de cobalt pour conduire à des particules de maghémite censées présenter des ions Co^{2+} adsorbés en surface. Des recuits ont été effectués sur les composites particules/silice de façon à permettre un réarrangement du cobalt au sein de la structure cristalline, tout en empêchant le grossissement des particules et leur transformation en hématite.

2 Évolution des propriétés magnétiques avec le recuit

Toutes les mesures magnétiques présentées dans cette section ont été réalisées sur les composites les plus dilués ($n_{Fe}/n_{Si} = 0,008$) afin de pouvoir négliger l'effet des interactions dipolaires et leur évolution au cours des recuits. Une partie des mesures magnétiques a été réalisée sur un magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS-5 au Materials Science Laboratory (UCBS, USA).

2.1 Relation entre constante d'anisotropie et dopage au cobalt

Des courbes d'aimantation Zero Field Cooled (ZFC) ont été réalisées sous un champ magnétique de 25 G afin de déterminer, par le biais de la valeur de la température de blocage, la constante d'anisotropie de chacun des échantillons (cf. figure 5.5b et d). Des courbes $M(H)$ ont également été effectuées à une température de 10 K, c'est-à-dire dans l'état bloqué, afin d'observer l'évolution du champ coercitif en fonction de la température de recuit (cf. figures 5.5a et c). On constate que pour les deux échantillons, le champ coercitif augmente avec la température de recuit, ainsi que T_{peak}, température correspondant au maximum des courbes d'aimantation ZFC. Ces résultats indiquent une augmentation de la constante d'anisotropie avec le recuit. Il convient de rappeler ici que la comparaison directe des valeurs de $\mu_0 H_C$ et de T_{peak} n'est possible que parce que la taille des particules n'évolue pas (ou peu) après les traitements thermiques.

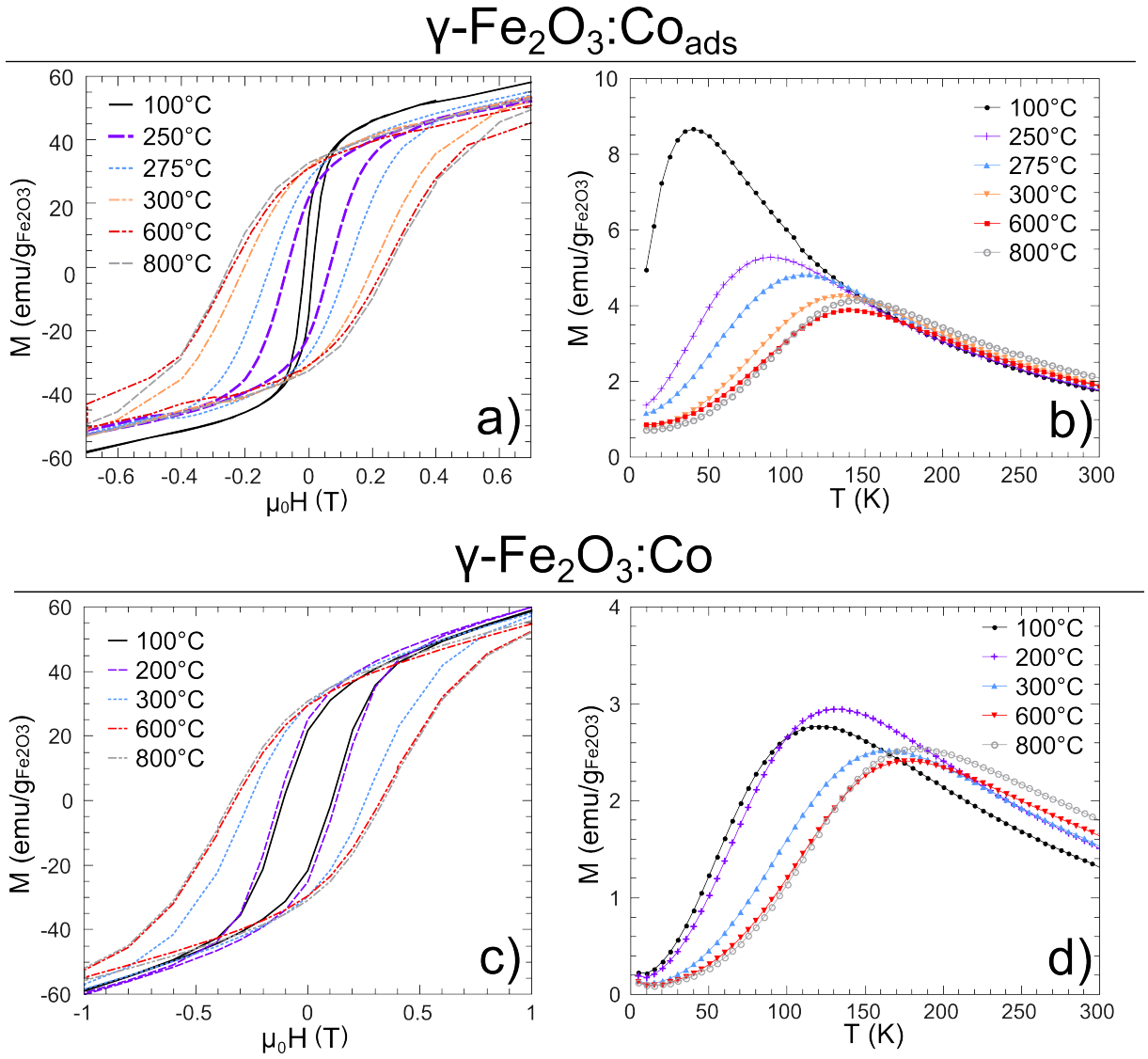

Figure 5.5: Courbes $M(H)$ mesurées à 10 K et courbes d'aimantation ZFC effectuées sous un champ magnétique de 25 G pour les particules de γ-Fe$_2$O$_3$:Co$_{ads}$ (a et b) et de γ-Fe$_2$O$_3$:Co (c et d).

Comme évoqué au chapitre 3, pour calculer la constante K à partir des courbes d'aimantation ZFC, il faut connaitre la valeur du rapport T_{peak}/T_B. Pour ce faire, la relation $T_{peak}/T_B = 0,98 + 0,21\exp(8,5\sigma_d)$, établie à partir de simulations pour des particules de maghémite non dopées, a été réutilisée. Cette relation dépend très peu de la valeur de la taille moyenne, de la valeur de la constante d'anisotropie et également du paramètre β utilisé, pour des valeurs de déviation standard inférieures à 0,3, ce qui est le cas ici. Nous supposons ici que l'anisotropie reste uniaxiale, ce qui est probable pour des taux de dopage de l'ordre de 1%. Pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}, la déviation standard de la distribution en taille σ_d déterminée par MET est de 0,25, ce qui conduit à un rapport T_{peak}/T_B de 2,74. Pour les particules γ-Fe_2O_3 :Co, σ_d vaut 0,22, donc $T_{peak}/T_B = 2,34$. Les valeurs du champ coercitif à 10 K ($\mu_0 H_C$), de la température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC (T_{peak}), de la température de blocage (T_B), et de la constante d'anisotropie $K = 25k_BT_B/V$ sont reportées dans le tableau 5.2 pour chaque échantillon. On constate qu'un recuit à 800°C permet de multiplier par plus de trois la constante d'anisotropie des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et par 1,5 celle des particules de γ-Fe_2O_3 :Co.

T_{recuit}	γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}				γ-Fe_2O_3 :Co			
	$\mu_0 H_C$ (G)	T_{peak} (K)	T_B (K)	K ($\pm 0,05$ erg.cm^{-3})	$\mu_0 H_C$ (G)	T_{peak} (K)	T_B (K)	K ($\pm 0,05$ erg.cm^{-3})
100°C	140	41	15,0	1,73 10^5	1090	120	51,3	8,34 10^5
200°C	-	-	-	-	1270	132	56,4	9,17 10^5
250°C	670	90	32,8	3,78 10^5	-	-	-	-
275°C	1210	112	40,9	4,71 10^5	-	-	-	-
300°C	2020	135	49,3	5,68 10^5	2580	164	70,1	11,40 10^5
600°C	2400	141	51,5	5,93 10^5	3260	178	76,1	12,37 10^5
800°C	2520	145	52,9	6,10 10^5	3380	183	78,2	12,72 10^5

γ-Fe_2O_3				
T_{recuit}	$\mu_0 H_C$ (G)	T_{peak} (K)	T_B (K)	K ($\pm 0,2$ erg.cm^{-3})
90°C	160	75	23	4,2 10^5
290°C	170	80	25	4,6 10^5
540°C	200	84	26	4,8 10^5
840°C	260	102	31	5,7 10^5

Tableau 5.2: Champ coercitif à 10 K ($\mu_0 H_C$), température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC (T_{peak}), température de blocage (T_B), et constante d'anisotropie (K), pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} (8,3 nm) et les particules de γ-Fe_2O_3 :Co (7,4 nm) recuites à différentes températures. Pour rappel, valeurs du champ coercitif à 10 K, de la température de blocage et de la constante d'anisotropie des particules de maghémite de 7,1 nm recuites à différentes températures (cf. chapitre 3).

2.1.1 Effet des réarrangements structuraux versus dopage au cobalt

Afin de pouvoir comparer les trois échantillons de manière plus visuelle, les valeurs des températures de blocage ont été tracées sur un même graphe (cf. figure 5.6). Notons ici que comparer les températures de blocage (proportionnelles à $K.V$) et non les constantes d'anisotropie permet de minimiser les effets de taille et donc les différences de volume entre

échantillons, bien qu'elles soient faibles. Ceci est d'autant plus important que dans cette gamme de taille, une faible variation du diamètre mène à de grands changements d'anisotropie, dus à la prépondérance de la contribution de surface sur celle de volume.

Comparer l'anisotropie des trois échantillons permet d'obtenir des informations sur la distribution des ions cobalt au sein des particules. En effet, le cobalt est un ion très anisotrope, dont la constante d'anisotropie dépend de son environnement. Placé en site octaédrique, l'anisotropie d'un ion Co^{2+} est de $+850\ 10^{-24}$ J alors qu'en site tétraédrique, elle vaut $-79\ 10^{-24}$ J/ion.[56] Ces valeurs ne pourront cependant pas être utilisées pour remonter à la répartition des ions Co^{2+} en sites tétraédriques et octaédriques, car elles correspondent à des valeurs de K dans le cas d'une symétrie cubique, le signe de K donnant la direction cristallographique des axes de facile aimantation. Or, dans les systèmes nanoparticulaires, l'anisotropie de surface, uniaxiale, à une contribution non négligeable et impose généralement sa symétrie, induisant une anisotropie totale uniaxe.

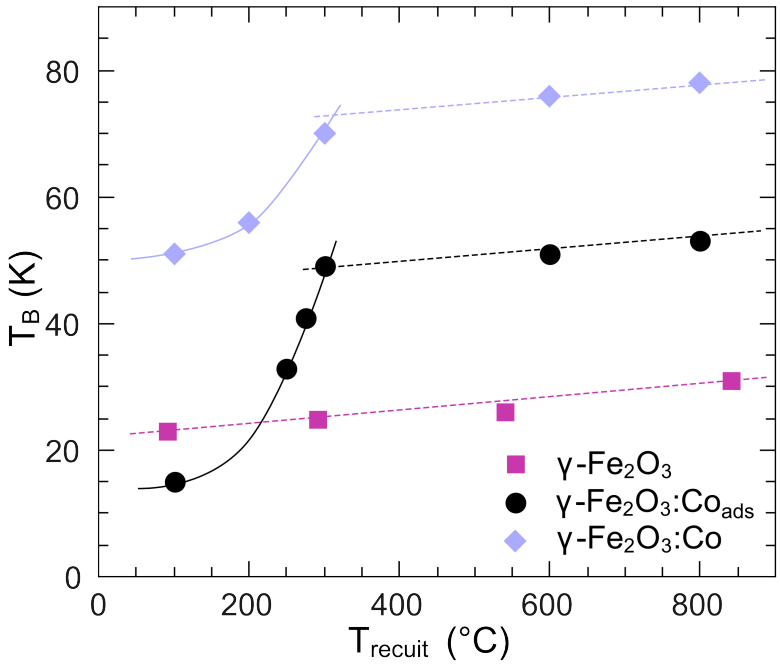

Figure 5.6: Évolution de la température de blocage, T_B des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}, des particules de γ-Fe_2O_3 :Co et des particules de maghémite non dopées (γ-Fe_2O_3) en fonction de la température de recuit. Les traits pleins et pointillés servent à visualiser plus clairement les tendances. Les droites en pointillés sont parallèles entre elles.

La comparaison de l'évolution de la température de blocage des particules de maghémite dopées au cobalt (γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et γ-Fe_2O_3 :Co) à celle des particules de maghémite non dopée permet de séparer la contribution des changements structuraux (mise en ordre des lacunes, déshydratation de la surface, recuit de défauts cristallins) de celle des ions cobalt. On peut voir dans le tableau 5.2 et sur la figure 5.6 que la courbe $T_B = f(T_{recuit})$ se divise en deux parties pour les deux échantillons de maghémite dopée : une forte augmentation jusqu'à 300°C (représentée en traits pleins), suivie d'une augmentation plus faible jusqu'à 800°C (tracée en pointillés).

Pour les particules de maghémite, l'augmentation de T_B est faible et quasi-linéaire sur toute la gamme de températures de recuit. Comme expliqué au chapitre 3, cette évolution est

représentative d'une modification de l'anisotropie de surface associée à l'élimination progressive des molécules d'eau physi- et chimi-sorbées à la surface des particules. En faisant l'hypothèse que ce processus n'est pas sensiblement modifié par la présence d'ions Co^{2+}, la même évolution est attendue pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et de γ-Fe_2O_3 :Co. C'est effectivement ce que l'on retrouve pour des températures de recuit supérieures à 300°C. En faisant l'approximation $K = K_C + 6K_S/d$, les modifications observées entre 100 et 300°C dans le cas des échantillons dopés au cobalt sont donc essentiellement liées à la présence de Co^{2+} dans la structure spinelle et à la modification de K_C associée.

2.1.2 Évolution de T_B entre 100 et 300°C

Particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} obtenues par dopage « hétérogène »

On peut voir dans le tableau 5.2 et sur la figure 5.6 que la valeur du champ coercitif et celle de la température de blocage des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} séchées à 100°C sont très proches de celles des particules de maghémite non dopée et diffèrent de façon significative de celles des particules de γ-Fe_2O_3 :Co pour lesquelles les ions cobalt ont été coprécipités directement avec les ions fer. Le cobalt doit donc bien être localisé en surface des particules plutôt que dans le volume. On peut tout de même remarquer que l'adsorption d'ions Co^{2+} a modifié la valeur de l'anisotropie, conduisant à une diminution de T_B par rapport aux particules de maghémite non dopées. Ce résultat pourrait être expliqué par un changement d'état de surface des particules étant donné que pour ces particules de 7-8 nm de diamètre, l'anisotropie est essentiellement une contribution de surface (K_S). En effet, l'adsorption du cobalt par différents oxydes pour des valeurs de pH inférieures au point de charge nulle (ce qui est le cas ici) se fait suivant un mécanisme de déprotonation des sites hydroxylés de surface suivi de l'établissement d'une liaison entre les ions cobalt et les sites déprotonnés chargés négativement.[142] L'adsorption du cobalt pourrait donc modifier l'environnement et la symétrie autour des atomes de fer de surface, et ainsi changer la valeur de K_S. En utilisant la formule $K = K_C + 6K_S/d$, avec K_C l'anisotropie magnétocristalline de la maghémite ($K_C = 4,7\ 10^4$ erg/cm^3) et $d = 8,3$ nm le diamètre moyen des particules, on obtient une valeur d'anisotropie de surface de 0,017 erg/cm^2. Cette valeur est 2,6 fois plus faible que celle des particules de maghémite non dopée (K_S(FeSi$_d$90)$= 0,044$ erg/cm^2).

Dans l'hypothèse d'ions cobalt initialement adsorbés en surface, la forte augmentation de K (et de T_B) entre 100 et 300°C aurait pour cause la diffusion des ions cobalt dans la structure spinelle. La présence d'ions cobalt au sein des particules après recuit est d'ailleurs confortée par le fait que les valeurs de champ coercitif et de température de blocage après recuit à 800°C se rapprochent plus de celles du composé homogène γ-Fe_2O_3 :Co que de celles de la maghémite non dopée.

Particules de γ-Fe_2O_3 :Co obtenues par dopage « homogène »

Si l'on considère maintenant l'évolution des propriétés magnétiques dans le cas des particules de γ-Fe_2O_3 :Co, on constate que le champ coercitif, la constante d'anisotropie et la température de blocage augmentent avec la température de recuit. Cette évolution avec le recuit est plutôt surprenante, car le cobalt ayant été coprécipité en même temps que le fer, on s'attendrait à ce qu'il n'y ait pas de modification de l'anisotropie lors des traitements thermiques, excepté pour la contribution de surface. L'analogie de comportement avec les

particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} suggère qu'une partie des ions Co^{2+} n'a pas été insérée dans le réseau spinelle. Une certaine quantité d'ions cobalt est toutefois présente dans la structure, comme confirmé par les valeurs de H_C, K et T_B pour l'échantillon non recuit qui sont bien supérieures à celles des particules de maghémite non dopée. Il est d'ailleurs possible d'évaluer la valeur de l'anisotropie magnétocristalline des particules en supposant une anisotropie de surface égale à celle des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} non recuite. On obtient dans ce cas une valeur de K_C de 7 10^5 erg/cm^3, bien supérieure à celle de la maghémite de 4,7 10^4 erg/cm^3.

Deux explications peuvent donc être proposées pour rendre compte de cette évolution de T_B entre 100 et 300°C. La première possibilité évoquée précédemment serait qu'une partie des ions soit insérée dans la structure et qu'une autre reste adsorbée en surface à l'issue de la synthèse. Le recuit permettrait donc la diffusion des ions Co^{2+} adsorbés dans la structure. La deuxième serait que les ions cobalt se sont placés en partie dans des sites tétraédriques, le recuit aurait alors conduit à leur déplacement vers les sites octaédriques, dans lesquels ils sont stabilisés, augmentant alors la valeur de K. L'insertion des ions Co^{2+} en sites tétraédriques parait toutefois peu probable au vu des résultats d'autres groupes, qui par spectroscopies d'absorption des rayons X ou Mössbauer ont observé pour des particules de magnétite dopées cobalt une localisation de ces ions uniquement en sites octaédriques.[141, 143, 144] Cependant, si l'on revient sur les résultats du chapitre 4 concernant la répartition cationique au sein de particules de ferrite de cobalt coprécipitées, une occupation partielle des sites tétraédriques parait tout à fait plausible. La première hypothèse, reste toutefois confortée par la similarité des courbes $T_B = f(T_{recuit})$ entre 100 et 300°C pour les deux séries d'échantillons. La différence de valeurs de température de blocage après recuit à 800°C viendrait de la différence de quantité de cobalt dans les deux échantillons. Pour rappel, $n_{Co}/n_{Fe} = 0,9 \pm 0,2\%$ pour γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et 1,1$\pm$0,2% pour γ-Fe_2O_3 :Co.

Des traitements thermiques jusqu'à 800°C ont permis d'augmenter la constante d'anisotropie des deux types de particules de maghémite dopées cobalt. La comparaison de l'évolution de leur température de blocage avec celle de particules de maghémite non dopée a montré une augmentation similaire pour les trois échantillons pour des températures de recuit supérieures à 300°C. L'augmentation de l'anisotropie est alors très certainement associée à la déshydratation de la surface des particules. De façon surprenante, l'adsorption de cobalt à la surface de particules de maghémite a, elle, conduit à une diminution de l'anisotropie de surface. Par traitement thermique, il y a diffusion des ions cobalt dans la structure spinelle, ce qui conduit à une forte augmentation de l'anisotropie magnétocristalline. Une évolution similaire a été observée pour les particules synthétisées par coprécipitation simultanée des ions fer et cobalt, suggérant que les particules obtenues à l'issue de la synthèse présentaient une composition inhomogène, avec une partie des ions Co^{2+} simplement adsorbés en surface. Le caractère progressif des changements observés entre 100 et 300°C est probablement lié à une répartition inhomogène du dopant au sein des particules.

2.2 Le dopage au cobalt a-t-il un effet sur la couche de spins désalignés ?

En effectuant un traitement à reflux des particules de magnétite en présence de nitrate de cobalt, on cherchait à modifier la valeur de l'anisotropie de surface par adsorption d'ions cobalt. Les résultats précédents semblent indiquer que cette modification est faible et qu'elle va dans le sens d'une diminution de K_S. On s'attendrait donc à observer une augmentation de l'aimantation, liée à une diminution de l'épaisseur de la couche de spins faiblement couplés, comme évoqué au chapitre 3. Une mesure $M_S = f(T)$ a donc été réalisée sur l'échantillon de maghémite dopée cobalt γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} non recuit. La courbe expérimentale est présentée en figure 5.7 et est comparée à celle des particules de maghémite non dopée. Elle montre une partie exponentielle à basse température caractéristique de la présence de spins en situation de couplage faible. Les données expérimentales ont été ajustées par une loi $M_S(T) = M_{S_{core}}(0).(1+a.T) + M_{S_{shell}}(0).\exp(-T/T_f)$ par analogie avec la modélisation utilisée au chapitre 3 pour les particules de maghémite de 7 nm. La valeurs de $M_{S_{core}}(0)$ ainsi que celle de la fraction de spins colinéaires ($nFe_{core} = M_{S_{core}}(0)/1,25$) en découlant sont reportées dans le tableau 5.3. Elles sont comparées à celles correspondant à la maghémite non dopée. Nous avons fait l'hypothèse que le moment magnétique des spins de cœur est de 1,25 μ_B/Fe étant donné que les ions Co^{2+} sont supposés être localisés en surface des particules. Notons également que la valeur de l'aimantation à saturation des particules dopées cobalt n'est pas exacte, car les 1% d'ions cobalt, de moment magnétique plus faible que le fer, n'ont pas été considérés pour la renormalisation de la courbe.

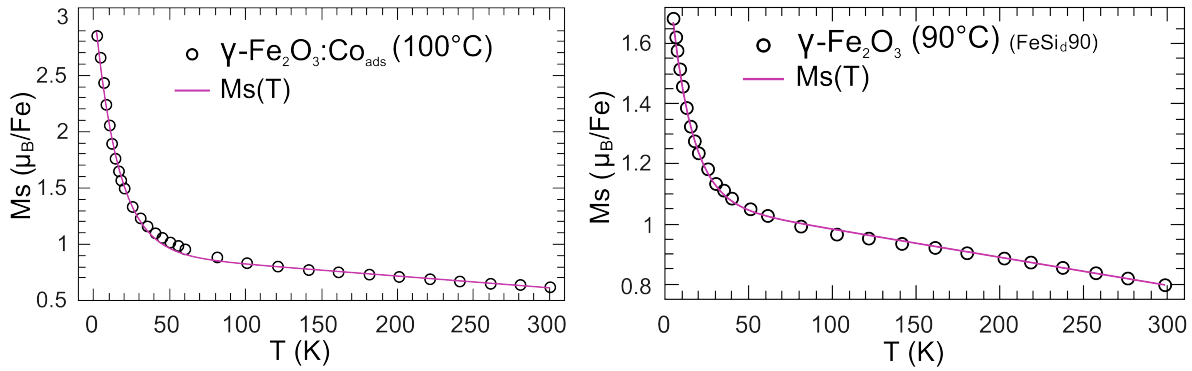

Figure 5.7: Courbes $M_S = f(T)$ pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et de maghémite non dopée dispersées en matrice de silice et non recuites. Les lignes rouges correspondent à des ajustements réalisés avec la loi $M_S(T)$ donnée dans le texte.

Échantillon	$M_{S_{core}}(0)$ (μ/Fe)	nFe_{core} (%)	nFe_{shell} (%)	T_f (K)
γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} (100°C)	0,93±0,01	74±1	26±1	15,6
γ-Fe_2O_3 (90°C)	1,03±0,01	82,4±2	17,6±2	12,6

Tableau 5.3: Paramètres d'ajustement des courbes $M_S = f(T)$ pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et de maghémite non dopée, dispersées dans la silice et non recuites.

D'après le tableau 5.3, la température de gel des spins en situation de couplage faible (15,6 K) est relativement proche de celle des particules de maghémite non dopée (12,6 K). Par contre, leur pourcentage est beaucoup plus grand : on passe de 18 à 26% de spins désalignés avec l'adsorption d'ions cobalt. Cette augmentation est d'autant plus surprenante que la valeur de l'anisotropie de surface est plus faible que celle des particules non dopées. Le rapport K_S/K_C est de 2,7, alors qu'il valait 7,9 pour les particules de maghémite non dopée. La couche de spins non colinéaires de surface devrait donc être moins épaisse. La proportion élevée de spins désalignés observée ici doit donc être due à la forte anisotropie des ions cobalt, qui créant une forte anisotropie locale, doit induire un désalignement des spins situés à leur voisinage. Cette hypothèse est confortée par le fait que même après recuit, la proportion de spins non colinéaires reste élevée. Pour le composé non recuit, ils doivent donc amplifier le désalignement des spins à la surface des particules, et pour les composés traités thermiquement, où le cobalt est inséré dans la structure cristalline, ils doivent induire du désalignement dans le volume des particules. Cette augmentation du désalignement des spins a également conduit à une diminution de près de 32% de l'aimantation à saturation par rapport à celle des particules non dopées, comme on peut le constater sur les courbes $M(H)$ mesurées à 300 K présentées en figure 5.8.

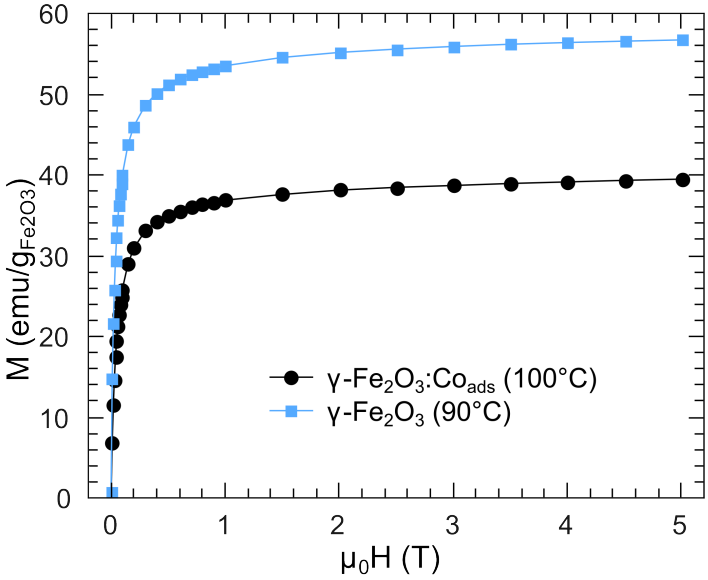

Figure 5.8: Courbes $M(H)$ mesurées à 300 K pour les particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et de maghémite non dopée, dispersées dans la silice et non recuites.

L'étude du dopage au cobalt de particules de maghémite a également permis de voir l'effet de l'adsorption d'une faible quantité (1%) d'ions fortement anisotropes sur le comportement magnétique des particules de maghémite. L'analyse de la courbe d'aimantation à saturation en fonction de la température mesurée pour des particules de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} non recuites a montré que la quantité de spins faiblement couplés a été presque doublée, comparativement aux particules de maghémite non dopée. Cette augmentation du désordre de spins a été attribuée à la forte augmentation locale de l'anisotropie, autour des ions cobalt.

3 Conclusions

Des particules de maghémite dopées au cobalt ont été synthétisées suivant deux approches. La première consiste en la coprécipitation d'ions Fe^{3+}, Fe^{2+} et Co^{2+} en milieu alcalin et mène à des particules de maghémite dans lesquelles le dopant cobalt est supposé être homogènement distribué (γ-Fe_2O_3 :Co). Le deuxième protocole se divise en deux étapes : la synthèse de particules de magnétite par coprécipitation suivie d'un traitement à reflux en présence de $Co(NO_3)_2$. Elle conduit à des particules « hétérogènes » où les ions cobalt sont localisés en surface de particules de maghémite (γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}). Les deux types de particules ainsi formées ont été ensuite dispersés dans une matrice de silice sol-gel et les composites obtenus recuits à différentes températures. Pour les deux types d'échantillon, la teneur en cobalt déterminée par analyse élémentaire est sensiblement la même, $n_{Co}/n_{Fe} \sim 1\%$.

L'évolution des propriétés magnétiques, et notamment de l'anisotropie magnétique, en fonction de la température de recuit a été comparée à celle établie pour les particules de maghémite au chapitre 3. Ceci a permis de différencier l'effet de la présence de cobalt de celle des réarrangements structuraux, notamment le changement d'état de surface. Pour des températures de recuit inférieures à 300°C, une forte augmentation de la constante d'anisotropie (par un facteur $3,3$ pour γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} et $1,4$ pour γ-Fe_2O_3 :Co) est à associer à la diffusion du cobalt dans la structure spinelle. Au-dessus de 300°C, l'augmentation plus faible de la constante d'anisotropie a été attribuée au changement d'état de surface lié à la déshydratation des particules.

La comparaison de la température de blocage des échantillons de γ-Fe_2O_3 et de γ-Fe_2O_3 :Co_{ads} obtenus après synthèse a permis de confirmer que les ions cobalt sont essentiellement localisés en surface. Leur adsorption a conduit à une faible diminution de l'anisotropie de surface. La forte augmentation de l'anisotropie lors du recuit protégé est ensuite interprétée par la diffusion des ions cobalt au sein des particules, qui augmentent l'anisotropie magnétocristalline. Étonnamment, une évolution similaire été observée dans le cas des particules de γ-Fe_2O_3 :Co, où les ions cobalt étaient supposés totalement insérés dans la structure spinelle à l'issue de la synthèse. Il semblerait donc que cette synthèse conduise à une distribution inhomogène des dopants, avec une partie effectivement insérée dans la structure et une autre adsorbée en surface. Il convient de mentionner qu'une partie de l'évolution de K pourrait également être liée au déplacement des ions cobalt entre les différents sites interstitiels. Afin de pouvoir déterminer de façon plus précise la répartition des ions cobalt entre les différents sites, des mesures d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt devront être envisagées.

Cette méthode de recuit protégé permet de moduler les propriétés magnétiques à taille de particule fixe en jouant sur la répartition locale du dopant par le biais de la température de traitement thermique. Dans le cas présent, la gamme de teneur en cobalt reste réduite à 1% par rapport au fer, toutefois, en augmentant le pH et la concentration en ion cobalt lors de l'étape d'absorption, on peut envisager d'obtenir une teneur un peu plus élevée. Malgré le taux de dopage réduit, il s'est avéré possible d'augmenter par un facteur 3,5 la constante d'anisotropie, cette augmentation étant progressive avec la température de recuit. Ceci pourrait être intéressant dans la perspective d'applications comme le traitement de cancers par hyperthermie, afin de maximiser la chaleur fournie par relaxation magnétique, tout en limitant la quantité de cobalt qui est considéré comme toxique. Il serait en effet possible, en effectuant cette stratégie de dopage sur des particules présentant une température de blocage

proche de l'ambiante (*i.e.* plus grosses), d'ouvrir un cycle d'hystérésis à 300 K et donc de moduler l'aire du cycle, afin de maximiser la puissance de chauffe des particules.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés magnétiques de nanoparticules à base d'oxyde de fer, en se focalisant notamment sur l'influence de défauts de volume ou de surface résultant d'un mode de synthèse à basse température.

Des nanoparticules de différents oxydes de fer de structure spinelle ont été élaborées suivant une méthode classique de coprécipitation en milieu alcalin, et ont ensuite été dispersées dans une matrice réfractaire de silice produite par voie sol-gel. Les particules étant homogènement dispersées dans la matrice, il s'est avéré possible d'effectuer des recuits à haute température sans que les particules ne coalescent ou ne grossissent de manière significative. Cette stratégie de « recuit protégé » a ainsi permis de faire varier la cristallinité et la composition chimique des nanoparticules d'oxyde de fer à taille constante et donc de mieux comprendre l'impact de ces paramètres sur les propriétés magnétiques.

Cette démarche a été appliquée à plusieurs systèmes :

1. **La maghémite, γ-Fe_2O_3**. Pour ce système, nous avons pu observer l'effet de la modification de l'état de surface, lié à la déshydratation des particules, ainsi que l'effet de la mise en ordre des lacunes de fer sur les propriétés magnétiques des particules. Par analyse de la dépendance en température de l'aimantation à saturation pour deux tailles de particules (7 et 14 nm), nous avons montré que la mise en ordre des lacunes de fer et le recuit de défauts de volume induisent une augmentation de l'aimantation à saturation. Celle-ci peut être associée à une diminution de l'angle de désalignement de spins rigidement couplés de volume et/ou à une diminution du nombre de spins en situation de couplage faible au voisinage de défauts de volume. Au contraire, le changement d'environnement à la surface des particules, associé à l'élimination des groupements hydroxylés, induit une augmentation de l'anisotropie de surface et une expansion de la couche de spins faiblement couplés, plus ou moins importante suivant le rapport entre anisotropies de surface et de volume. Ce dernier effet est prédominant dans le cas des petites particules.
2. **Le ferrite de cobalt, $CoFe_2O_4$**. L'étude de ce composé a permis d'observer l'influence de la répartition cationique et des défauts cristallins sur les propriétés magnétiques des particules. Les traitements thermiques ont ici induit une faible augmentation du taux d'inversion (x passe de 0,61 à 0,66 ; $(Co_{1-x}Fe_x)_A[Co_xFe_{2-x}]_BO_4$), c'est-à-dire un

déplacement des ions cobalt des sites tétraédriques vers les sites octaédriques, où ils sont thermodynamiquement stabilisés. Il est probable que le recuit entraine également l'élimination de défauts étendus. Ces deux effets conduisent à un renforcement des interactions de super-échange antiferromagnétiques, avec pour principale conséquence une réduction de l'aimantation à saturation. Cette dernière pourrait résulter d'une diminution de l'angle de désalignement des spins que nous n'avons pas pu mettre directement en évidence par spectroscopie Mössbauer. Des traitements thermiques à plus haute température devraient être envisagés en utilisant une matrice plus réfractaire afin d'atteindre une valeur de taux d'inversion similaire à celle du massif.

3. **La maghémite dopée avec 1% de cobalt**. La présence, même en faible quantité, d'ions Co^{2+} induit une diminution de l'aimantation à saturation liée à une augmentation du nombre de spins faiblement couplés, sans doute reliée à l'anisotropie locale autour des ions cobalt. Le résultat le plus important concernant ce système est que le recuit protégé a permis de moduler de façon progressive la valeur de la constante d'anisotropie : il permet la diffusion des ions cobalt initialement adsorbés en surface vers le cœur des particules. Il a ainsi été possible de multiplier par 3,5 la valeur de la constante d'anisotropie. Des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X, réalisées à l'ESRF fin septembre 2012, ont permis de localiser plus précisément les ions cobalt au sein des particules et de confirmer leur diffusion lors des recuits.

L'influence de fortes densités de défauts cristallins de volume n'a pu être mise en avant lors de ces trois études, notamment du fait de la relativement bonne cristallinité des particules synthétisées et de la prédominance ou de la concomitance d'autres changements structuraux (modification de l'état de surface, mise en ordre des lacunes, changement de taux d'inversion). Des expériences sont actuellement en cours sur des particules de maghémite de 30 nm et présentant de plus forts taux de défauts, obtenues par décomposition thermique d'oléate de fer. Cette étude fait l'objet d'une collaboration avec Susanne Van Berkum et Ben Erné du Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University.

Comme il est possible de dissoudre la matrice de silice et de redisperser les particules sous forme de solution colloïdale, une perspective de ce travail concerne des mesures d'hyperthermie ou de relaxivité dans le but de montrer si le contrôle de la constante d'anisotropie, *via* l'insertion du cobalt, permet d'augmenter l'efficacité de chauffage des particules ou le contraste en IRM.

6

Annexes

Sommaire

Annexe 1 : Spectroscopie Mössbauer **121**
Annexe 2 : Analyse microstructurale **123**
Annexe 3 : Détails expérimentaux **125**
Préparation des échantillons pour les mesures magnétiques 125
Liste des produits chimiques utilisés 125
Protocoles expérimentaux détaillés 125
Annexe 4 : Liste symboles et abréviations utilisés **128**

Annexe 1 : Spectroscopie Mössbauer

Le principe de la spectroscopie Mössbauer repose sur l'absorption résonante et sans recul de photons γ par les noyaux d'atomes de fer dans le cas présent. La source du rayonnement γ, contient du ^{57}Co radioactif qui se désintègre en un état excité du ^{57}Fe, qui lui-même relaxe vers son état fondamental en émettant un photon γ d'énergie E_γ. Ce photon peut alors être absorbé par un noyau de fer de l'échantillon à étudier, mais seulement si l'énergie du photon est égale à une énergie d'excitation du noyau absorbeur. Pour pouvoir balayer une plage d'énergie et permettre l'observation des niveaux hyperfins du fer, la source est déplacée à accélération constante, afin de moduler l'énergie des photons γ par effet Doppler. Leur changement d'énergie est alors égal à $E_\gamma.v/c$, avec v la vitesse relative du déplacement de la source par rapport à l'absorbant et c la vitesse de la lumière. En effet, les atomes de fer faisant partie d'un réseau cristallin, les perturbations électriques et magnétiques des atomes voisins vont conduire à une levée de dégénérescence de leurs niveaux d'énergie nucléaires. On obtient alors un spectre à un pic unique si les noyaux absorbants sont dans le même état que ceux de la source, un doublet si l'environnement électrique du noyau absorbant est anisotrope ou même un sextuplet s'il est magnétique (cf. figure 6.1).

On constate sur la figure 6.1 que les spectres Mössbauer peuvent être caractérisés par plusieurs paramètres que sont le déplacement isomérique δ, l'éclatement quadripolaire Q et le champ magnétique hyperfin H_{hf}. Le déplacement isomérique correspond au décalage du

spectre par rapport au zéro. Il a pour origine la différence d'environnement électronique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur. Le principal facteur influençant le déplacement isomérique étant la densité d'électrons autour du noyau absorbeur, il est facile d'obtenir des indications quant à l'état d'oxydation du fer. Ainsi, δ est compris entre 0,1 et 0,5 mm/s pour le fer de valence +III et entre 0,6 et 1,4 mm/s pour le fer +II. L'éclatement quadripolaire reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome sondé. Il est nul si le champ électrique autour du noyau sondé est de symétrie sphérique ou cubique. Le champ hyperfin quant à lui caractérise l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique, à laquelle peut d'ailleurs s'ajouter une induction magnétique externe. L'interaction des moments magnétiques nucléaires avec cette induction lève complètement la dégénérescence des niveaux nucléaires par effet Zeeman. On observe alors un spectre Mössbauer à 6 raies, dû à la règle de sélection $\Delta m = 0, \pm 1$.

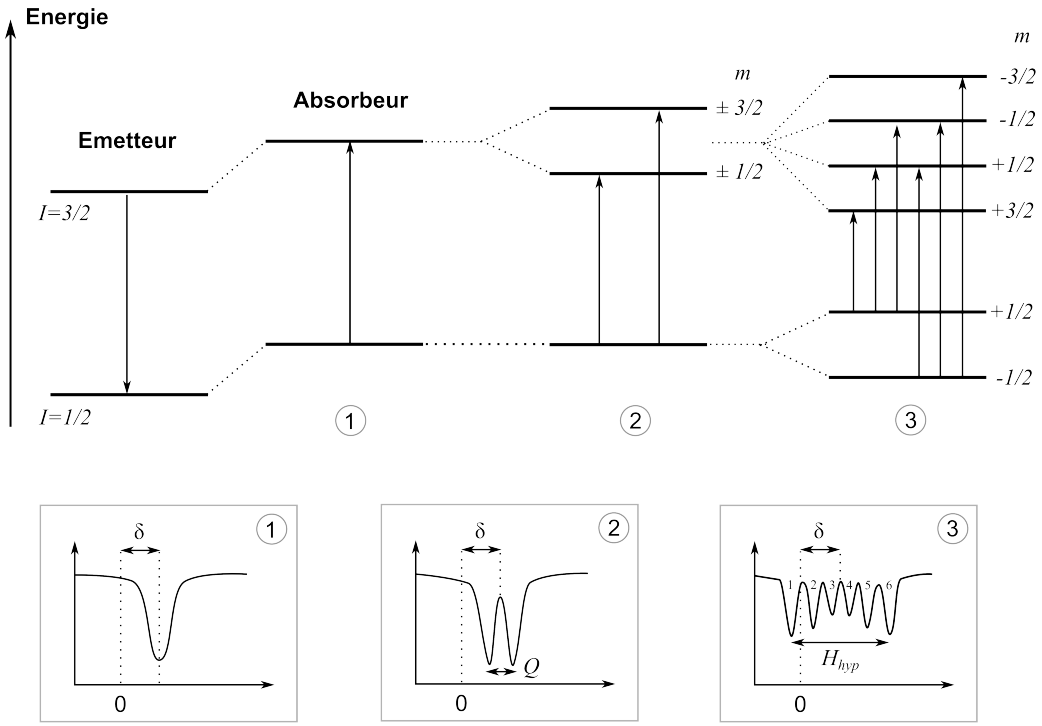

Figure 6.1: Schéma de principe de la spectroscopie Mössbauer

Lors de l'étude de nanoparticules d'oxydes de fer, il faut également prendre en compte le fait que la configuration électronique de l'entourage de l'atome résonnant n'est pas statique (fluctuation de l'aimantation entre les différentes directions de l'axe de facile aimantation). Si la fréquence de relaxation de cet environnement est plus faible que la fréquence de précession du noyau entre ses états hyperfins (fréquence de Larmor), la configuration électronique apparaitra comme statique. Par contre, si cette fréquence est plus faible, le spectre Mössbauer sera modifié. Ainsi, des particules d'oxyde de fer dans l'état superparamagnétique auront un spectre caractérisé par un doublet quadripolaire, le champ magnétique moyen perçu par le noyau étant nul, alors que dans l'état bloqué, on observera un spectre hyperfin à 6 raies.

Annexe 2 : Analyse microstructurale

Cette méthode d'analyse de profil de raie, mise au point par Langford permet une analyse précise de la forme des pics de diffraction.[79] En effet, l'élargissement des pics de Bragg dépend pour une part du diffractomètre (distribution en longueurs d'onde du rayonnement primaire, optique du faisceau et du monochromateur) et d'autre part de l'échantillon (taille des cristallites, microstructure, présence de contraintes...). La forme des raies résulte donc de la convolution d'une fonction en général gaussienne, liée à l'instrument et d'une fonction lorentzienne, liée à l'échantillon. La fonction de Voigt, produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne, est donc la fonction la mieux adaptée pour représenter les pics de diffraction. Cependant, comme elle est difficile à calculer, elle sera approximée par la fonction de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée (TCH-Z). Cette fonction, correspondant à la somme d'une composante lorentzienne et d'une composante gaussienne de type Caglioti modifiée permet de prendre en compte l'élargissement isotrope des raies dû à la taille des cristallites ainsi que l'élargissement dû aux micro-déformations. Sa formule est la suivante[145] :

$$TCH - Z = \eta L + (1 - \eta)G$$

avec η le facteur de mélange, L une fonction lorentzienne et G une fonction gaussienne. Ces dernières s'expriment comme :

$$G(2\theta) = I_k \frac{2}{H_k}\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}}.\exp\left(-4\ln(2)\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right)^2\right)$$

$$L(2\theta) = I_k \frac{2}{H_k}\frac{1}{1 + 4\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right)}$$

pour un pic de diffraction k, d'intensité intégrée I_k, de position angulaire $2\theta_k$ et de largeur à mi-hauteur H_k.

Le facteur de mélange est calculé à partir de relations empiriques basées sur des ajustements des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne.[145]

$$\eta = 1,36603\frac{H_L}{H} - 0,47719\left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0,11116\left(\frac{H_L}{H}\right)^3$$

$$H^5 = H_G^5 + 2,69269.H_G^4.H_L + 2,42843.H_G^3.H_L^2 + 4,47163.H_G^2.H_L^3 + 0,07842.H_G.H_L^4 + H_L^5$$

$$H_G^2 = H_{G_{instr}}^2 + U.\tan^2\theta + Z/\cos^2\theta$$

$$H_L = H_{L_{instr}} + X.\tan\theta + Y/\cos\theta$$

L'ajustement des composantes gaussienne (H_G) et lorentzienne (H_L) de la largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction, *via* l'ajustement des paramètres X, Y, Z, et U, permet de calculer cette dernière (H) et donc d'évaluer le facteur de mélange η. Les contributions instrumentales gaussienne ($H_{G_{instr}}$) et lorentzienne ($H_{L_{instr}}$) doivent être obtenues à partir de l'ajustement d'un diffractogramme d'un calibrant (ici le silicium) réalisé au préalable dans les mêmes conditions expérimentales et implémentées dans un fichier « .irf » afin d'être prises en compte pour l'ajustement des diffractogrammes des échantillons à étudier. Dans les relations précédentes, $Z/\cos^2\theta$ correspond à la contribution gaussienne de la taille des cristallites et $Y/\cos\theta$ à celle lorentzienne. De même, $U/\tan^2\theta$ correspond à la contribution gaussienne des micro-contraintes et $X.\tan\theta$ à celle lorentzienne. Il a été admis lors des ajustements que la taille des cristallites avait uniquement une contribution lorentzienne ($Z = 0$) et que les micro-contraintes avaient uniquement une contribution gaussienne ($X = 0$).

Considérons la loi de Scherrer dans le cas d'un pic de diffraction de forme lorentzienne, la taille des cristallites, L_C peut s'écrire comme :

$$L_C = \frac{\lambda}{\beta_L \cos\theta}$$

avec β_L la largeur intégrale du pic de Bragg, reliée à la largeur à mi-hauteur par $\beta_L = \pi H_L/2$. On peut donc en déduire la relation entre L_C et le paramètre Y :

$$L_C = \frac{360}{\pi^2}\frac{\lambda}{Y}$$

Le taux de contrainte, ε est quant à lui relié au paramètre U par la relation[146] :

$$\varepsilon = \frac{\pi}{180}\left(\frac{\sqrt{U}}{8}.\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\right)$$

Cette analyse de profil de raie a été prise en compte lors des ajustements par la méthode dite d'affinement de profil avec contrainte de maille (Full Pattern Matching en anglais) implémentée dans la suite de programmes Fullprof.[76] La taille des cristallites (L_C) et le taux de déformation (ε) ont donc pu être déterminés pour chaque échantillon étudié.

Annexe 3 : Détails expérimentaux

Préparation des échantillons pour les mesures magnétiques

Les mesures d'aimantation ont été réalisées sur des poudre. Celles-ci ont été directement placées dans un film alimentaire (contribution : -0,0060 emu/g/T) ou dans une gélule de polycarbonate (contribution : -0,0057 emu/g/T). Dans ce dernier cas, la poudre est d'abord mélangée avec de la paraffine préalablement broyée, puis placée dans la gélule. Celle-ci est alors mise quelques minutes à l'étuve à 100°C. La cire va alors enrober les grains et en se solidifiant, bloquer tout mouvement de la poudre dans la gélule. Ceci est particulièrement important pour les échantillons présentant une forte anisotropie, comme le ferrite de cobalt. La contribution de la cire est de -0,0075 emu/g/T.

Liste des produits chimiques utilisés

- $FeCl_3$, 9 H_2O pureté 98% (Aldrich)
- $FeCl_2$, 4 H_2O pureté ≥99% (Sigma-Aldrich)
- $Fe(NO_3)_3$, 9 H_2O pureté ≥98% (Sigma-Aldrich)
- $Co(NO_3)_2$, 9 H_2O pureté ≥99%, Ni < 0,001% (Fluka)
- $CoCl_2$, 6 H_2O puriss. p.a. ACS reagent (Riedel-deHaën)
- $Si(OEt)_4$ pureté ≥98% (Fluka)
- Butan-1-ol for analysis (Fisher Chemicals)
- EtOH absolute puro (Carlo-Erba)
- NH_4OH 25% analytical grade (sds)
- KOH pellets pureté ≥86%, Na < 0,02% (Fluka)
- NaOH pellets pureté ≥98% (Prolabo)
- HNO_3 69,5% ACS-ISO for analysis (Carlo-Erba)
- HCl 37% ISO for analysis (Carlo-Erba)
- KBr FT-IR grade pureté ≥99% (Aldrich)
- Si poudre pureté ≥99% (Strem Chemicals)

Protocoles expérimentaux détaillés

Synthèse de particules de maghémite de 7 nm

- Dissoudre 5,73 g de $FeCl_3$, 6 H_2O dans 30 mL d'eau désionisée et 3,87 g de $FeCl_2$, 4 H_2O dans 6 mL d'une solution aqueuse de HCl 2 M. Mélanger les deux solutions.
- Ajouter rapidement et sous forte agitation 11,4 mL d'une solution aqueuse de NH_4OH 25% (13,3 M). Laisser agiter pendant 1h50.
- Décanter à l'aide d'un aimant et laver les particules à l'eau désionisée. Répéter cette étape 3 fois.
- Ajouter 4,9 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M. Laisser agiter pendant 30 min. Décanter et éliminer le surnageant.
- Dissoudre à chaud 7,38 g de $Fe(NO_3)_3$, 9 H_2O dans 12 mL d'eau désionisée. Ajouter cette solution au floculat et transférer le tout dans un ballon.

- Porter à reflux pendant 30 min.
- Décanter magnétiquement, éliminer le surnageant, puis ajouter 27 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M.
- Décanter et éliminer le surnageant. Laver 3 fois à l'acétone.
- Disperser les particules dans 30 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 à pH 2.
- Soniquer pendant 5 min.

Synthèse de particules de maghémite de 14 nm

- Dissoudre 5,73 g de $FeCl_3$, 6 H_2O dans 30 mL d'eau désionisée et 3,87 g de $FeCl_2$, 4 H_2O dans 6 mL d'une solution aqueuse de HCl 2 M. Mélanger les deux solutions.
- Ajouter rapidement et sous forte agitation 11,4 mL d'une solution aqueuse de NH_4OH 25% (13,3 M). Laisser agiter pendant 30 min.
- Transférer la solution dans une autoclave de 125 mL. Mettre la bombe dans une étuve à 150°C et laisser 4 h.
- Récupérer la solution, décanter à l'aide d'un aimant et laver les particules à l'eau désionisée. Répéter cette étape 3 fois.
- Ajouter 4,9 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M. Laisser agiter pendant 30 min. Décanter et éliminer le surnageant.
- Dissoudre à chaud 7,38 g de $Fe(NO_3)_3$, 9 H_2O dans 12 mL d'eau désionisée. Ajouter cette solution au floculat et transférer le tout dans un ballon.
- Porter à reflux pendant 30 min.
- Décanter magnétiquement, éliminer le surnageant, puis ajouter 27 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M.
- Décanter et éliminer le surnageant. Laver 2 fois à l'acétone.
- Disperser les particules dans 30 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 à pH 2.
- Soniquer pendant 2 min.

Synthèse de particules de ferrite de cobalt de 11,5 nm

- Dissoudre 2,91 g de $Co(NO_3)_2$, 6 H_2O dans 30 mL d'eau désionisée et 8,08 g de $Fe(NO_3)_3$, 9 H_2O dans 40 mL d'eau désionisée. Mélanger les deux solutions.
- Ajouter rapidement et sous forte agitation 32 mL d'une solution aqueuse de KOH (10 M). Laisser agiter pendant 30 min.
- Porter à reflux pendant 2h.
- Décanter magnétiquement, laver 4 fois à l'eau désionisée.
- Disperser les particules dans 30 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 à pH 2.
- Soniquer pendant 2 min.

Synthèse de particules de maghémite traitées au nitrate de cobalt, γ-Fe_2O_3 :Co_{ads}

- Dissoudre 2,87 g de $FeCl_3$, 6 H_2O dans 15 mL d'eau désionisée et 1,94 g de $FeCl_2$, 4 H_2O dans 6 mL d'une solution aqueuse de HCl 2 M. Mélanger les deux solutions.
- Ajouter rapidement et sous forte agitation 5,7 mL d'une solution aqueuse de NH_4OH 25% (13,3 M). Laisser agiter pendant 30 min.

- Décanter à l'aide d'un aimant et laver les particules à l'eau désionisée. Répéter cette étape 3 fois.
- Ajouter 2,45 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M. Laisser agiter pendant 1h40. Décanter et éliminer le surnageant.
- Dissoudre à chaud 2,66 g de $Co(NO_3)_2$, 6 H_2O dans 6 mL d'eau désionisée. Ajouter cette solution au floculat et transférer le tout dans un ballon.
- Porter à reflux pendant 30 min.
- Décanter magnétiquement, éliminer le surnageant, puis ajouter 13,5 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M.
- Décanter et éliminer le surnageant. Laver 3 fois à l'acétone.
- Disperser les particules dans 15 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 à pH 2.
- Soniquer pendant 3 min.

Synthèse de particules de maghémite dopées au cobalt, γ-Fe_2O_3 :Co

- Dissoudre 2,87 g de $FeCl_3$, 6 H_2O dans 15 mL d'eau désionisée et 1,94 g de $FeCl_2$, 4 H_2O et 0,09 g de $CoCl_2$, 6 H_2O dans 6 mL d'une solution aqueuse de HCl 2 M. Mélanger les deux solutions.
- Ajouter rapidement et sous forte agitation 6 mL d'une solution aqueuse de KOH (13 M). Laisser agiter pendant 30 min.
- Décanter à l'aide d'un aimant et laver les particules à l'eau désionisée. Répéter cette étape 3 fois.
- Ajouter 2,45 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M. Laisser agiter pendant 1h20. Décanter et éliminer le surnageant.
- Dissoudre à chaud 3,69 g de $Fe(NO_3)_3$, 9 H_2O dans 6 mL d'eau désionisée. Ajouter cette solution au floculat et transférer le tout dans un ballon.
- Porter à reflux pendant 30 min.
- Décanter magnétiquement, éliminer le surnageant, puis ajouter 13,5 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 2 M.
- Décanter et éliminer le surnageant. Laver 2 fois à l'acétone.
- Disperser les particules dans 15 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 à pH 2.
- Soniquer pendant 2 min.

Annexe 4 : Liste symboles et abréviations utilisés

- α : angle entre un moment magnétique et le champ magnétique appliqué
- β : constante de Bloch
- β_L : largeur intégrale d'un pic de diffraction de profil lorentzien
- χ : pente à grands champs magnétiques
- δ : déplacement isomérique
- ε : taux maximal de déformation
- γ : énergie superficielle des parois de Bloch
- λ : longueur d'onde
- μ_B : magneton de Bohr
- μ_0 : perméabilité du vide
- η : facteur de mélange entre une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne
- Ω : angle entre le moment magnétique d'un atome en site A et d'un atome en site B
- σ : largeur de la distribution en taille, ou polydispersité
- σ_d : déviation standard
- τ : temps caractéristique de franchissement de la barrière E_B
- τ_0 : temps intrinsèque de retournement de l'aimantation

- a : paramètre de maille
- A : site tétraédrique
- B : site octaédrique
- d : diamètre d'une particule
- d_B : diamètre de blocage d'une particule
- d_C : diamètre critique au-dessous duquel une particule est monodomaine
- d_m : diamètre moyen
- E_B : énergie de barrière
- G : énergie libre
- $G(2\theta)$: fonction gaussienne
- H : champ magnétique appliqué
- H_C : champ coercitif
- H_{eff} : champ magnétique effectif
- H_G : contribution gaussienne à la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction
- $H_{G_{instr}}$: contribution gaussienne instrumentale à la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction
- H_{hf} : champ hyperfin
- H_k : largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction k
- H_L : contribution lorentzienne à la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction
- $H_{L_{instr}}$: contribution lorentzienne instrumentale à la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction
- I_k : intensité intégrée du pic de diffraction k
- J : constante d'échange
- k_B : constante de Boltzmann
- K : constante d'anisotropie
- K_0 : constante d'anisotropie à zéro kelvin
- $K_{0_{calculé}}$: constante d'anisotropie calculée à l'aide de la loi $\mu_0 H_C = f(K, M_S, T)$
- K_C : constante d'anisotropie d'un matériau à l'état massif
- K_S : constante d'anisotropie de surface

- $\mathcal{L}(x)$: fonction de Langevin
- $L(2\theta)$: fonction lorentzienne
- L_C : longueur de cohérence
- m : moment magnétique
- M : aimantation
- M_r : contribution réversible de l'aimantation liée au déplacement des minima d'énergie vers la direction du champ appliqué
- M_S : aimantation à saturation
- $M_{S_{bulk}}$: aimantation à saturation du matériau massif
- $M_{S_{core}}$: contribution des spins de cœur à l'aimantation à saturation
- $M_{S_{dyn}}$: contribution des spins faiblement à l'aimantation à saturation
- $M_{S_{exp}}$: aimantation à saturation expérimentale
- $M_{S_{shell}}$: contribution des spins de surface à l'aimantation à saturation
- $M_{S_{stat}}$: contribution des spins fortement couplés à l'aimantation à saturation
- $M_{S_{théo}}$: aimantation à saturation théorique
- $P(x)$: fonction log-normale
- nFe_{core} : pourcentage de spins de cœur (portés par des atomes de fer)
- nFe_{shell} : pourcentage de spins de surface (portés par des atomes de fer)
- n_{Co}/n_{Fe} : rapport atomique du cobalt et du fer
- n_{Fe}/n_{Si} : rapport atomique du fer et du silicium
- n_{Co}/n_{Si} : rapport atomique du cobalt et du silicium
- P_A/P_B : rapport du poids des sous-spectres Mössbauer du fer en sites A et B
- Q : éclatement quadripolaire
- r : distance entre deux particules
- S : surface d'une paroi de Bloch
- T : température
- T_B : température de blocage
- T_C : température de Curie
- T_f : température de gel des spins faiblement couplés
- T_{peak} : température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC
- T_{recuit} : température de recuit
- V : volume d'une particule
- x : taux d'inversion
- x_V : fraction volumique

- AF : Antiferromagnétique
- ATD : Analyse Thermique Différentielle
- ATG : Analyse Thermogravimétrique
- DDL : Diffusion Dynamique de la Lumière
- DRX : Diffraction des Rayons X
- EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
- FC : Field Cooled
- FTIR : Fourier Transform Infrared
- ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
- IRM : Imagerie par Résonance Magnétique
- JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- MET : Microscopie Électronique en Transmission
- NIST : National Institute of Standards and Technology

- PAS : Puissance Absorbée Spécifique
- PCN : Point de Charge Nulle
- SQUID : Superconducting Quantum Interference Device
- TF : Transformée de Fourier
- THC-Z : fonction de Thompson-Cox-Hasting modifiée
- VSM : Vibrating Sample Magnetometer
- XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure
- ZFC : Zero Field Cooled

- **CX** : particules brutes de ferrite de cobalt traitées à **X**°C
- **CSX** : composite concentré de particules de ferrite de cobalt / silice traité à **X**°C
- **$\mathbf{CS_dX}$** : composite dilué de particules de ferrite de cobalt / silice traité à **X**°C
- **FeX** : particules brutes de maghémite de 7,1 nm traitées à **X**°C
- **FeSiX** : composite concentré de particules de maghémite de 7,1 nm / silice traité à **X**°C
- **$\mathbf{FeSi_dX}$** : composite dilué de particules de maghémite de 7,1 nm / silice traité à **X**°C
- **FeGX** : particules brutes de maghémite de 14 nm traitées à **X**°C
- **FeSiGX** : composite concentré de particules de maghémite de 14 nm / silice traité à **X**°C
- **$\mathbf{FeSi_dGX}$** : composite dilué de particules de maghémite de 14 nm / silice traité à **X**°C

Bibliographie

[1] X. Batlle and A. Labarta, "Finite-size effects in fine particles : magnetic and transport properties," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 35, p. R15, 2002.

[2] P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreño, and C. J. Serna, "The preparation of magnetic nanoparticules for applications in biomedicine," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 36, pp. R182–R197, 2003.

[3] Q. A. Pankhurst, N. K. T. Thanh, S. K. Jones, and J. Dobson, "Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 42, p. 224001, 2009.

[4] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, "Magnetic iron oxide nanoparticules : synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications," *Chem. Rev.*, vol. 108, pp. 2064–2110, 2008.

[5] Y. Jun, J.-H. Lee, and J. Cheon, "Chemical design of nanoparticle probes for high-performance magnetic resonance imaging," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, pp. 5122–5135, 2008.

[6] M. Lévy, C. Wilhelm, J.-M. Siaugue, O. Horner, J.-C. Bacri, and F. Gazeau, "Magnetically induced hyperthermia : size-dependent heating power of maghemite nanoparticles," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 20, p. 204133, 2008.

[7] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed., Wiley, Ed., 2009.

[8] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Grenèche, and J.-P. Jolivet, "Surface-related properties of $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 221, pp. 63–79, 2000.

[9] S. Morup, "Spin-canting and transverse relaxation at surfaces and in the interior of ferrimagnetic particles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 266, pp. 110–118, 2003.

[10] A. Millan, A. Urtizberea, N. J. O. Silva, F. Palacio, V. S. Amaral, E. Snoeck, and V. Serin, "Surface effects in maghemite nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 312, pp. L5–L9, 2007.

[11] O. Iglesias and A. Labarta, "Influence of surface anisotropy on the hysteresis of magnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290-291, pp. 738–741, 2005.

[12] A. G. Roca, R. Costo, A. F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, M. P. Morales, and S. J. Serna, "Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedecine," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 42, p. 224002, 2009.

[13] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, and T. Hyeon, "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals," *Nat. Mater.*, vol. 3, pp. 891–895, 2004.

[14] R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media," *IEEE Trans. Magn.*, vol. MAG-17 n°2, pp. 1247–1248, 1981.

[15] J.-P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, and P. Euzen, "Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 3281–3288, 2004.

[16] E. Blums and A. Chukhrov, "Separation processes in polydisperse magnetic fluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 122, pp. 110–114, 1993.

[17] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay, "Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids," *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 149, pp. 1–5, 1995.

[18] M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, and C. J. Serna, "Surface and internal spin canting in maghemite nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 3058–3064, 1999.

[19] P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, "Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 174428, 2004.

[20] B. Luigjes, S. M. C. Woudenberg, R. de Groot, J. D. Meeldijk, H. M. T. Galvis, K. P. de Jong, A. P. Philipse, and B. H. Erné, "Diverging Geometric and Magnetic Size Distributions of Iron Oxide Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 14 598–14 605, 2011.

[21] M. Levy, A. Quarta, A. Espinosa, A. Figuerola, C. Wilhelm, M. Garcia-Hernandez, A. Genovese, A. Falqui, D. Alloyeau, R. Buonsanti, P. Cozzoli, M. Garcia, F. Gazeau, and T. Pellegrino, "Correlating Magneto-Structural Properties to Hyperthermia Performance of Highly Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles Prepared by a Seeded-Growth Route," *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 4170–4180, 2011.

[22] D. Li, N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Elkins, and J. P. Liu, "Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 08E911, 2006.

[23] G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, and J.-P. Boilot, "High temperature strategy for oxide nanoparticle synthesis," *ASC Nano*, vol. 2, pp. 2505–2512, 2008.

[24] A. Révaux, G. Dantelle, N. George, R. Seshadri, T. Gacoin, and J. P. Boilot, "A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of YAG :Ce nanoparticle-based films," *Nanoscale*, vol. 3, p. 2015, 2011.

[25] J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney, "Gold nanorods : Synthesis, characterization and applications," *Coordin. Chem. Rev.*, vol. 249, pp. 1870–1901, 2005.

[26] L. Machala, J. Tucek, and R. Zboril, "Polymorphous transformation of nanometric iron(III) oxide : a review," *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 3255–3272, 2011.

[27] N. Tran and T. J. Webster, "Magnetic nanoparticles : biomedical applications and challenges," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 8760 – 8767, 2010.

[28] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, and A. Corrias, "A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 (M=Mn, Co, Ni)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 8606–8615, 2009.

[29] G. Concas, G. Spano, C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, and G. Piccaluga, "Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 1893–1897, 2009.

[30] S. Gyergyek, D. Makovec, A. Kodre, I. Arcon, M. Jagodic, and M. Drofenik, "Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles," *J. Nanopart. Res.*, vol. 12, pp. 1263–1273, 2010.

[31] D. Peddis, M. V. mansilla, S. Morup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D'Orazio, F. Lucari, and D. Fiorani, "Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 8507–8513, 2008.

[32] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides ; Structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2nd ed., Wiley-VCH, Ed., 2003.

[33] H. Kachkachi, M. Noguès, E. Tronc, and D. A. Garanin, "Finite-size versus surface effects in nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 221, pp. 158–163, 2000.

[34] G. C. Papaefthymiou, "Nanoparticle magnetism," *Nano Today*, vol. 4, pp. 438–447, 2009.

[35] M. Lahmani, C. Bréchignac, and P. Houdi, *Les nanosciences, 2. Nanomatériaux et Nanochimie*, Belin, Ed., 2006.

[36] M. A. Verges, R. Costo, A. G. Roca, J. F. Marco, G. F. Goya, C. J. Serna, and M. P. Morales, "Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameter around the monodomain-multidomain limit," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 41, p. 134003, 2008.

[37] C. N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, and K. Tohji, "Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, pp. 80–83, 2003.

[38] J. Garcia-Otero, A. Garcia-Bastida, and J. Rivas, "Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles," *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 189, pp. 377–383, 1998.

[39] H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Noguès, and E. Tronc, "Surface effects in nanoparticles : application to maghemite $\gamma - Fe_2O_3$," *Eur. Phys. J. B*, vol. 14, pp. 681–689, 2000.

[40] O. Iglesias and A. Labarta, "Role of surface disorder on the magnetic properties and hysteresis of nanoparticles," *Physica B*, vol. 343, pp. 286–292, 2004.

[41] R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, "Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 6321–6336, 1999.

[42] H. Kachkachi and D. A. Garanin, *Surface effects in magnetic nanoparticles*, 2005, pp. 75–104.

[43] T. N. Shendruk, R. D. Desautels, B. W. Southern, and J. van Lierop, "The effect of surface spin disorder on the magnetism of $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticle dispersions," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 455704, 2007.

[44] R. Aquino, J. Depeyrot, M. Sousa, F. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski, "Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 184435, 2005.

[45] A. G. Roca, D. Niznansky, J. Poltierova-Vejpravova, B. Bittova, M. A. Gonzalez-Fernandez, C. J. Serna, and M. P. Morales, "Magnetite nanoparticles with no surface spin canting," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 114309, 2009.

[46] J. Mürbe, A. Rechtenbach, and J. Töpfer, "Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticules for biomedical applications," *Mater. Chem. and Phys.*, vol. 110, pp. 426–433, 2008.

[47] G. Sawatzky, F. V. D. Woude, and A. Morrish, "Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinels," *Phys. Rev.*, vol. 187, pp. 747–757, 1969.

[48] D. Peddis, N. Yaacoub, M. Ferretti, A. Martinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, C. Cannas, G. Navarra, J. M. Greneche, and D. Fiorani, "Cationic distribution and spin canting in $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *J. Phys. : Cond. Matter*, vol. 23, p. 426004, 2011.

[49] T. J. Daou, J. M. Grenèche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, and S. Begin-Colin, "Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 5869–5875, 2008.

[50] C. R. Mayer, V. Cabuil, T. Lalot, and R. Touvenot, "Magnetic nanoparticles trapped in pH 7 hydrogels as tool to characterize the properties of the polymeric network," *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 417–420, 2000.

[51] M. Breulmann, H. Cölfen, H. P. Hentze, M. Antonietti, D. Walsh, and S. Mann, "Elastic magnets : template-controlled mineralization of oxide colloids in a sponge-like gel matrix," *Adv. Mater.*, vol. 10, pp. 237–241, 1998.

[52] D. Kumar, J. Narayan, A. V. Kvit, A. K. Sharma, and J. Sankar, "High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 232, pp. 161–167, 2001.

[53] A. Tomou, I. Panagiotopoulos, D. Gournis, and B. Kooi, "$L1_0$ ordering and magnetic interactions in FePt nanoparticles embedded in MgO and SiO_2 matrices," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, p. 023910, 2007.

[54] C. Chanéac, E. Tronc, and J. P. Jolivet, "Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, pp. 1905–1911, 1996.

[55] X. Batlle, N. Perez, P. Guardia, O. Iglesias, A. Labarta, F. Bartolome, L. M. Garcia, J. Bartolome, A. G. Roca, M. P. Morales, and C. J. Serna, "Magnetic nanoparticles with bulklike properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 07B524, 2011.

[56] H. Y. Zhang, B. X. Gu, H. R. Zhai, M. Lu, Y. Z. Miao, and S. Y. Zhang, "Anisotropy and Faraday effect in Co spinel ferrite films," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 7099–7102, 1994.

[57] A. Uheida, G. Salazar-Alvarez, E. Björkman, Z. Yu, and M. Muhammed, "Fe_3O_4 and $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles for the adsorption of Co^{2+} from aqueous solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 298, pp. 501–507, 2006.

[58] P. H. Tewari, A. B. Campbell, and W. Lee, "Adsorption of Co^{2+} by Oxides from Aqueous Solution," *Can. J. Chem.*, vol. 50, pp. 1642–1648, 1972.

[59] A. E. Berkowitz, F. E. Parker, E. L. Hall, and G. Podolsky, "Toward a model for Co-surface-treated Fe-oxides," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 24, pp. 2871–2873, 1988.

[60] G. Salazar-Alvarez, J. Sort, A. Uheida, M. Muhammed, S. Suriñach, M. D. Baro, and J. Nogués, "Reversible post-synthesis tuning of the superparamagnetic blocking temperature of $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles by adsorption and desorption of Co(II) ions," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 322–328, 2007.

[61] J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud, "Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles : Application to magnetic hyperthermia optimization," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 083921, 2011.

[62] C. Amiens and B. Chaudret, "Organometallic synthesis of nanoparticles," *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 21, pp. 1133–1141, 2007.

[63] D. Forge, A. Roch, S. Laurent, H. Tellez, Y. Gossuin, F. Renaux, L. V. Elst, and R. N. Muller, "Optimization of the synthesis of superparamagnetic contrast agents by the design of experiments method," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 19 178–19 185, 2008.

[64] S. Xuan, Y. X. J. Wang, J. C. Yu, and K. C. F. Leung, "Tuning the grain size and particle size of superparamagnetic Fe_3O_4 microparticles," *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 5079–5087, 2009.

[65] D. Li, W. Y. Teoh, C. Selomulya, R. C. Woodward, P. Munroe, and R. Amal, "Insight into microstructural and magnetic properties of flame-made $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 4876–4884, 2007.

[66] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, and J. C. Niepce, "Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the maghemite vacancies ordering and lattice parameters," *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 163, pp. 459–465, 2002.

[67] J.-P. Jolivet and E. Tronc, "Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide. Conversion of Fe_3O_4 - $\gamma - Fe_2O_3$ in aqueous medium," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 125, pp. 688–701, 1988.

[68] L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, and J.-P. Jolivet, "Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation : an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 205, pp. 205–212, 1998.

[69] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, and E. Tronc, "Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks," *Chem. Commun.*, vol. 5, pp. 481–487, 2004.

[70] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, CNRS, Ed., 1994.

[71] M. Soler, E. Lima, S. da Silva, T. Melo, A. Pimenta, J. Sinnecker, R. Azevedo, V. Garg, A. Oliveira, M. Novak, and P. Morais, "Aging Investigation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in Low pH Magnetic Fluid," *Langmuir*, vol. 23, pp. 9611–9617, 2007.

[72] J. de A. Gomes, M. S. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski, "Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids : Chemical and Magnetic Analysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 6220–6227, 2008.

[73] C. A. Gorski and M. M. Scherer, "Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction : A critical review," *Am. Miner.*, vol. 95, pp. 1017–1026, 2010.

[74] E. Schmidbauer and M. Keller, "Magnetic hysteresis properties, mössbauer spectra and structural data of spherical 250 nm particles of solid solutions magnetite-maghemite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 297, pp. 107–117, 2006.

[75] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, B. Donnio, and S. Bégin-Colin, "Size dependant properties of magnetic iron oxide nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 3, p. 225, 2011.

[76] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B*, vol. 192, p. 55, 1993.

[77] L.-M. Lacroix, S. Lachaize, J. Carrey, M. Respaud, and B. Chaudret, "Les nanoparticules de fer de taille contrôlée," *L'actualité Chimique*, vol. 351, pp. 28–35, 2011.

[78] E. Murad, "Clays and clay minerals : What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them ?" *Hyperfine Interact.*, vol. 117, pp. 39–70, 1998.

[79] J. Langford, *Accuracy in Powder Diffraction II*, 1992, vol. 846, pp. 110–126.

[80] D. Ortega, J. Garitaonandia, C. Barrera-Solano, and M. Dominguez, "Thermal evolution of the ferromagnetic resonance in Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites for magneto-optical sensors," *Sens. Actuators A : Phys.*, vol. 142, pp. 554–560, 2008.

[81] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Wiley, Ed., 1964.

[82] M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bodker, and S. Morup, "Spin canting due to structural disorder in maghemite," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 9, pp. 5461–5467, 1997.

[83] R. Malik, S. Lamba, R. K. Kotnala, and S. Annapoorni, "Role of anisotropy and interactions in magnetic nanoparticle systems," *Eur. Phys. J. B*, vol. 74, pp. 75–80, 2010.

[84] D. Kechrakos and K. N. Trohidou, "Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles," *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 12 169–12 177, 1998.

[85] N. L. Tran and H. H. Tran, "Role of the poly-dispersity and the dipolar interaction in magnetic nanoparticle systems : Monte Carlo study," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, pp. 996–999, 2011.

[86] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, and D. Fiorani, "Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 125705, 2010.

[87] M. Klokkenburg, B. H. Erné, V. Mendelev, and A. O. Ivanov, "Magnetization behavior of ferrofluids with cryogenically imaged dipolar chains," *J. Phys. : Cond. Mat.*, vol. 20, p. 204113, 2008.

[88] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, and G. Piccaluga, "Coexistence of superparamagnetism and spin-glass like magnetic ordering phenomena in a $CoFe_2O_4 - SiO_2$ nanocomposite," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 5141–5147, 2008.

[89] C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orru, D. Peddis, M. Casu, R. Sanna, F. Angius, G. Diaz, and G. Piccaluga, "$CoFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4/SiO_2$ core/shell nanoparticles : magnetic and spectroscopic study," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 3353–3361, 2010.

[90] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, "On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies : comparison with experimental results," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 202, pp. 251–267, 1999.

[91] S. Morup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, "Magnetisc interactions between nanoparticles," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 1, pp. 182–190, 2010.

[92] A. M. Pereira, C. Pereira, A. S. Silva, D. S. Schmool, C. Freire, J.-M. Grenèche, and J. P. Araújo, "Unravelling the effect of interparticle interactions and surface spin canting in $\gamma - Fe_2O_3@SiO_2$ superparamagnetic nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 114319, 2011.

[93] W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, "Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 2721–2724, 1991.

[94] P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, and C. J. Serna, "Magnetic behavior of $\gamma - Fe_2O_3$ nanocrystals dispersed in colloidal silica particles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 20–24, 2003.

[95] G. Mialon, "Monocristaux YVO_4 : Ln à l'échelle nanométrique : Mécanismes de fluorescence et "up-conversion"," Ph.D. dissertation, Ecole Polytechnique, 2009.

[96] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Gött. Nachr.*, vol. 2, p. 98, 1918.

[97] A. N. Shmakov, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. L. Chuvilin, and L. P. Solovyeva, "Vacancy ordering in $\gamma - Fe_2O_3$: synchrotron X-ray powder diffraction and high-resolution electron microscopy studies," *J. Appl. Cryst.*, vol. 28, pp. 141–145, 1995.

[98] M. E. Fleet, "The structure of magnetite," *Acta Cryst.*, vol. B37, pp. 917–920, 1981.

[99] C. Chanéac, E. Tronc, and J.-P. Jolivet, "Thermal behaviour of spinel iron oxide-silica composites," *Nanostruct. Mater.*, vol. 6, pp. 715–718, 1995.

[100] J.-P. Jolivet, E. Tronc, and C. Chanéac, "Synthesis of iron oxide-based magnetic nanomaterials and composites," *C. R. Chimie*, vol. 5, pp. 659–664, 2002.

[101] J. Mazo-Zuluaga, C. A. Barrero, J. Diaz-Teran, and A. Jerez, "Thermally induced magnetite-hematite transformation," *Hyperfine Interact.*, vol. 148/149, pp. 153–161, 2003.

[102] T. J. Daou, "Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques," Ph.D. dissertation, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2007.

[103] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "First observation of phase transformation of all four Fe_2O_3 phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$-Phase)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 18 299–18 303, 2009.

[104] E. Tronc, J.-P. Jolivet, and J. Livage, "Mössbauer investigation of the $\gamma- \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ transformation in small particles," *Hyperfine Interactions*, vol. 54, pp. 737–740, 1990.

[105] A. Navrotsky, L. Mazeina, and J. Majzlan, "Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides," *Science*, vol. 319, pp. 1635–1638, 2008.

[106] J.-E. Jorgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen, T. R. Jensen, and J. C. Hanson, "Formation of $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles and vacancy ordering : an in situ X-ray powder diffraction study," *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 180, pp. 180–185, 2007.

[107] C. Greaves, "A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in $\gamma - Fe_2O_3$," *J. Sol. Stat. Chem*, vol. 49, pp. 325–333, 1983.

[108] S. Bruni, F. Cariati, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, and S. Solinas, "IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in a Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposite prepared by a sol-gel method," *Nanostruct. Mater.*, vol. 11, pp. 573–586, 1999.

[109] F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "A FT-IR study of the hydrolisis of tetraethylorthosilicate (TEOS)," *Spectrosc.Lett.*, vol. 31, pp. 199–219, 1998.

[110] L. Guang-She, L. Li-Ping, R. S. Jr., and H. Inomata, "Characterization of the dispersion process for $NiFe_2O_4$ nanocrystals in a silica matrix with infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance," *J. Mol. Struct.*, vol. 560, pp. 87–93, 2001.

[111] M. Gotic, G. Koscec, and S. Music, "Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite," *J. Mol. Struct.*, vol. 924-926, pp. 347–354, 2009.

[112] C. W. Jung, "Surface properties of superparamagnetic iron oxide MR contrast agents : ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil," *Magn. Reson. Imaging*, vol. 13, pp. 675–691, 1995.

[113] J. L. Dormann, "Le phénomène de superparamagnétisme," *Revue Phys. Appl.*, vol. 16, pp. 275–301, 1981.

[114] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*, Wiley, Ed., 1965.

[115] J. F. Herbst and F. E. Pinkerton, "Law of approach to saturation for polycrystalline ferromagnets : remanent initial state," *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 10 733–10 739, 1998.

[116] Z. Somogyvari, E. Svab, G. Meszaros, K. Krezhov, I. Nedkov, I. Sajo, and F. Bourée, "Vacancy ordering in nanosized maghemite from neutron and X-ray powder diffraction," *Appl. Phys. A*, vol. 74, pp. S1077–S1079, 2002.

[117] G. Salazar-Alvarez, J. Qin, V. Sepelak, I. Bergmann, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, M. Mikhaylova, M. Muhammed, M. D. Baro, and J. Nogués, "Cubic versus spherical magnetic nanoparticles : the role of surface anisotropy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 13 234–13 239, 2008.

[118] S. A. Majetich and M. Sachan, "Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies : energy, time and length scales," *J. Phys D : Appl. Phys.*, vol. 39, p. R407, 2006.

[119] J. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski, "Superparamagnetism and relaxation effects in granular $Ni - SiO_2$ and $Ni - Al_2O_3$ films," *Phys. Rev. B*, vol. 9, pp. 3891–3897, 1974.

[120] A. T. Ngo, P. Bonville, and M. P. Pileni, "Nanoparticles of $Co_xFe_y[]_zO_4$: Synthesis and superparamagnetic properties," *Eur. Phys. J. B*, vol. 9, pp. 583–592, 1999.

[121] R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, H. Kachkachi, D. Garanin, R. Evans, and R. Chantrell, "Effective anisotropies and energy barriers of magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 064416, 2007.

[122] F. T. E. B. A. Tamion, M. Hillenkamp and V. Dupuis, "Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 062503, 2009.

[123] K. Adebayo and B. Southern, "Monte Carlo study of maghemite nanoparticles," 2010, arXiv :1002.4648v2.

[124] K. Mandal, S. Mitra, and P. A. Kumar, "Deviation from Bloch $T^{3/2}$ law in ferrite nanoparticles," *Europhys. Lett.*, vol. 75, pp. 618–623, 2006.

[125] S. Morup, "Comment on "Deviation from the Bloch $T^{3/2}$ law in ferrite nanoparticles" by K. Mandal et al." *Europhys. Lett.*, vol. 77, p. 27003, 2007.

[126] J. B. da Silva, N. D. S. Mohallem, E. Sinnecker, M. A. Novak, A. S. Alburquerque, J. D. Ardisson, and W. A. Macedo, "Magnetic studies of $CoFe_2O_4/SiO_2$ aerogel and xerogel nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 5932–5939, 2009.

[127] M. R. D. Guire, R. C. O'Handley, and G. Kalonji, "The cooling rate dependance of cation distributions in $CoFe_2O_4$," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, pp. 3167–3172, 1989.

[128] P. Poix, *Séminaire de Chimie de l'Etat Solide VI*, 1966-1967, vol. 1, pp. 82–124.

[129] B. H. Liu and J. Ding, "Strain-induced high coercivity in $CoFe_2O_4$ powders," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 042506, 2006.

[130] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Fiorani, D. Peddis, H. K. Rasmussen, and S. Morup, "Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 164714, 2006.

[131] J. G. Na, T. D. Lee, and S. J. Park, "Effects of cation distribution on magnetic properties in cobalt ferrite," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 12, pp. 961–962, 1993.

[132] N. Moumen, P. Bonville, and M. P. Pileni, "Control of the Size of Cobalt Ferrite Magnetic Fluids : Mossbauer Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 14 410–14 416, 1996.

[133] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme, I. Fondements*, EDP-Sciences, Ed., 2000.

[134] T. Iizuka and S. Iida, "The Magnetic Anisotropy Induced by Electron Diffusion in $Co_{1+2x}Fe_{2-2x}O_4$ and $Fe_{1-2x}Ni_{2x}Co_2O_4$," *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 21, pp. 222–231, 1966.

[135] H. Shenker, "Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ($Co_{1.01}Fe_{2.00}O_{3.62}$) and Nickel Cobalt Ferrite ($Ni_{0.72}Fe_{0.20}Co_{0.08}Fe_2O_4$)," *Phys. Rev.*, vol. 107, pp. 1246–1249, 1957.

[136] A. Ngo, P. Bonville, and M. Pileni, "Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 3370–3376, 2001.

[137] F. Belley, E. C. Ferré, F. Martin-Hernandez, M. J. Jackson, M. D. Dyar, and E. J. Catlos, "The magnetic properties of natural and synthetic $(Fe_x, Mg_{1-x})_2SiO_4$ olivines," *Earth Planet. Sc. Lett.*, vol. 284, pp. 516–526, 2009.

[138] G. Rao, S. A. Kumar, K. Rao, B. P. Rao, A. Gupta, O. Caltun, I. Dumitru, and C., "Doped Cobalt Ferrites for Stress Sensor Applications," in *2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 2007, pp. 1186–1189.

[139] J. C. Slonczewski, "Origin of Magnetic Anisotropy in Cobalt-Substituted Magnetite," *Phys. Rev.*, vol. 110, pp. 1341–1348, 1958.

[140] G. Salazar-Alvarez, R. T. Olsson, J. Sort, W. A. A. Macedo, J. D. Ardisson, M. D. Baró, U. W. Gedde, and J. Nogués, "Enhanced Coercivity in Co-Rich Near-Stoichiometric $Co_xFe_{3-x}O_{4+\delta}$ Nanoparticles Prepared in Large Batches," *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 4957–4963, 2007.

[141] M. Lelis, A. Porto, C. Gonçalves, and J. Fabris, "Cation occupancy sites in synthetic Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mössbauer spectroscopies," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 278, pp. 263–269, 2004.

[142] H. Tamura, N. Katayama, and R. Furuichi, "The Co^{2+} Adsorption Properties of Al_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4, TiO_2, and MnO_2 Evaluated by Modeling with the Frumkin Isotherm," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 195, pp. 192–202, 1997.

[143] M. Sorescu, A. Grabias, D. Tarabasanu-Mihaila, and L. Diamandescu, "From magnetite to cobalt ferrite," *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 9, pp. 119–123, 2001.

[144] ——, "Influence of cobalt and nickel substitutions on populations, hyperfine fields, and hysteresis phenomenon in magnetite," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, pp. 8135–8137, 2002.

[145] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3," *J. Appl. Cryst.*, vol. 20, pp. 79–83, 1987.

[146] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, cel 00671294, Ed., 2012.

Résumé : Du fait de leurs nombreuses applications, notamment dans le domaine biomédical, beaucoup d'études actuelles visent à la compréhension et à l'amélioration des propriétés magnétiques de nanoparticules d'oxyde de fer de structure spinelle. En effet, le fort rapport surface/volume, inhérent à la réduction en taille dans le domaine du nanomètre, et la présence de défauts cristallins ont une influence déterminante sur les propriétés magnétiques des particules. Ceci s'explique notamment par la présence de spins en situation de couplage faible, désalignés, qui sont responsables d'une réduction de l'aimantation à saturation. Lors de cette thèse, une stratégie de « recuit protégé » de nanoparticules de maghémite et de ferrite de cobalt a été mise en œuvre afin d'améliorer leur cristallinité et/ou de changer leur composition locale et ce sans grossissement ni agglomération des grains. Une matrice de silice produite par voie sol-gel a été retenue car elle est diamagnétique mais également réfractaire et inerte. Le recuit à haute température des composites a tout d'abord permis d'étudier l'impact de différents défauts structuraux sur les propriétés magnétiques. Il a ainsi été montré que pour des nanoparticules de maghémite, la mise en ordre des lacunes de fer et les changements d'état de surface liés à la déshydroxylation des particules avaient des effets antagonistes. Le premier effet, prédominant pour des particules de 14 nm, tend à augmenter la valeur de l'aimantation, alors que le second, prépondérant pour les particules de 7 nm, induit une propagation de la couche de spins désalignés de surface et donc une diminution de l'aimantation. Dans le cas du ferrite de cobalt, un autre paramètre, la répartition cationique pourrait avoir un impact sur le désalignement des spins. Un recuit à 800°C n'a cependant pas permis une forte augmentation du taux d'inversion, probablement du fait du caractère réfractaire de $CoFe_2O_4$. Cette même stratégie de recuit protégé a également permis de moduler les propriétés magnétiques de particules de maghémite par dopage avec des ions Co^{2+}. Une augmentation progressive de la constante d'anisotropie, jusqu'à un facteur 3,5, a ainsi été observée du fait de la diffusion des ions Co^{2+} dans la structure spinelle.

Abstract: Because of their promising applications, particularly in the field of biomedicine, many research activities are currently focused in understanding and improving the magnetic properties of iron oxide nanoparticles. The large surface/volume ratio, inherent to the size reduction at the nanometer scale, and crystalline defects have a significant influence on the magnetic properties of these particles, because they give rise to weakly coupled and misaligned spins, which are responsible for low saturation magnetization values. In the course of this PhD project, a strategy of protected annealing was investigated to improve the crystallinity and/or to change the local composition of maghemite and cobalt ferrite nanoparticles, without agglomeration or grain growth. A diamagnetic, refractory and inert sol-gel silica matrix was selected. The high-temperature annealing of the composite samples was first used to study the impact of various structural defects on the magnetic properties. We showed that for maghemite nanoparticles, ordering of Fe vacancies and changes in the surface state, as a result of dehydration, had opposite effects. Vacancy ordering predominates for particles of 14 nm and tends to increase magnetization values, while the removal of surface hydroxyl groups, predominant for particles of 7 nm, induces the propagation of the outer shell made of misaligned spins toward the center of the particles, thus decreasing magnetization values. In the case of cobalt ferrite, the Co-Fe ions distribution may also have an impact on spin misalignment. However, an 800°C annealing did not induced a large increase in inversion degree, probably because of the refractory nature of $CoFe_2O_4$. This strategy of protected annealing also allowed modulating the magnetic properties of maghemite particles upon cobalt doping. A progressive increase of the anisotropy constant, up to 3.5 times, was observed as a result of the diffusion of Co^{2+} ions into the spinel structure.