



Synthèse de nanoparticules magnétiques à énergie d'anisotropie modulable

Veronica Gavrilov-Isaac

► **To cite this version:**

Veronica Gavrilov-Isaac. Synthèse de nanoparticules magnétiques à énergie d'anisotropie modulable. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. <NNT : 2015PA066439>. <tel-01374197>

HAL Id: tel-01374197

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01374197>

Submitted on 3 Nov 2016

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES À ÉNERGIE D'ANISOTROPIE MODULABLE

Présentée par

Véronica Gavrilov-Isaac

Soutenue le 28 septembre 2015 devant le jury composé de :

Mme Catherine AMIENS	<i>Rapporteur</i>
M. Olivier SANDRE	<i>Rapporteur</i>
Mme Corinne CHANEAC	<i>Examinatrice</i>
M. François ROYER	<i>Examinateur</i>
Mme Souad AMMAR	<i>Invitée</i>
M. Vincent DUPUIS	<i>Co-encadrant</i>
Mme Sophie NEVEU	<i>Directrice de thèse</i>

Rêves ta vie en couleurs, c'est le secret du bonheur.
Walt Disney

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Valérie Cabuil et Pierre Levitz de m'avoir accueilli au sein du laboratoire PECSA-PHENIX et de m'avoir ainsi permis d'effectuer cette thèse.

Je remercie également les membres de mon jury Mme Catherine Amiens, M. Olivier Sandre, Mme Corinne Chanéac, M. François Royer et Mme Souad Ammar, d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à tous pour vos commentaires et l'enrichissante discussion lors de ma soutenance.

Un immense merci à ma directrice de thèse, Sophie Neveu (alias Baloo), qui m'a fait confiance en me choisissant pour être sa première thésarde. Tu as été une parfaite encadrante et j'ai beaucoup appris à tes côtés, notamment sur les ferrofluides et leur synthèse. Manipuler avec toi était un plaisir, même si parfois ça bloubloutait (les réfris s'en souviennent !). Merci pour les superbes images MET qui sont nos petites oeuvres d'art à nous. Scientifiquement et moralement, tu as su être patiente et toujours présente pour moi, notamment pendant ma période de rédaction qui n'était pas de tout repos. Merci d'avoir supporté mes petits "Vice-Versa" (Joie, Tristesse et Colère) et surtout, l'odeur de mes thés fruits rouges et de mes chewing gum à la fraise. Au fil des ces 3 années, nous avons appris à nous connaître et avons partagé de superbes moments comme notre sortie à Disney ou la soirée chez Thibaut à Montréal. Plus qu'une collègue, plus qu'une chef, tu es devenue ma seconde maman. Tu es entrée dans ma vie et m'as fait découvrir la tienne. Toutes nos ressemblances me font penser que je deviens une mini Sophie, en train de suivre ton chemin, et cela me plaît beaucoup :) En tant que ma maman du labo, tu as su être à l'écoute de toutes mes aventures (ici ou à l'autre bout du monde), me conseiller, me consoler parfois, me rassurer et surtout, me redonner l'énergie et le courage d'avancer. Je pense qu'on peut également se déclarer comme les 2 supers râleuses du PHENIX (même si je pense te battre dans ce domaine). J'avoue tu vas grave me manquer et je ne fais pas laboule en disant cela ! Merci pour tout maman Sophie.

Je remercie également mon papa scientifique, Vincent Dupuis, pour ces 3 années à m'apprendre à aimer (un peu) la physique et ses formules à rallonge. J'ai découvert les "plaisirs" de travailler seule en sous-sol avec le SQUID et le PPMS, les transferts d'hélium qui-ne-vont-jamais-aussi-vite-que-prévu, et même la couture sur paille ! Tel un maître Jedi, tu m'as initié au Mac et aux logiciels obscurs comme *R* (avec ses lignes de commandes qui ne pardonnent pas la moindre erreur, même l'oubli d'un point) ou *LaTeX* (qui nous fait parfois des surprises à chaque nouvelle compilation). Ton jeune Padawan est devenu grand et maîtrise toutes les couleurs improbables comme "dodgerblue"

ou "chartreuse". Je vais maintenant devoir voler de mes propres ailes, même si cela me fait un peu peur et que mon squatte dans votre bureau va beaucoup me manquer :)

Je voudrais remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer, de près ou de loin, lors de cette thèse. Je pense à Alexandre Gloter, Nicolas Menguy et Jaysen Nelayah pour les belles images obtenues en MET haute résolution, mais également toute l'équipe de SOLEIL (Fadi, Marie-Anne, Amélie, Philippe O. et Philippe S.) qui vont nous permettre de mieux comprendre ce qu'il se passe dans les échantillons VGI. Merci à Daniel qui, en plus de sa collaboration sur les ferrites mixtes, avait toujours un petit mot gentil quand on se croisait. Dario, merci pour ton implication dans notre travail et nos publis, ainsi que d'avoir pris le temps de corriger une partie de ma thèse.

Pendant cette thèse j'ai fait 3 ans d'enseignement durant lesquels j'ai rencontré des collègues très agréables et toujours disponibles pour répondre à mes questions ou simplement discuter. Merci à Laurent Delannoy, Hervé Portales (mon ex enseignant de LC102), ainsi qu'aux techniciens de LC206/L2C015 (qui savent que le sang n'est pas mon ami). Je remercie également les stagiaires que j'ai encadré Anne et Hugo, ainsi que Yakun, stagiaire de Sophie, mais qui m'a beaucoup aidé pour ma thèse (merci aussi pour les souvenirs de tous tes voyages!).

Un grand merci à tous les permanents que j'ai côtoyé au laboratoire Christine, Jérôme, Anne-Laure, Véronique, Cécile, Jean-Michel, Laurent M. et le Chef (même si je n'ai pas repris le procédé Massart :) Laurent G. en tant que beau papa, je te remercie pour ta présence toujours agréable. Comme je fais tout comme ma chef, j'espère que mon Laurent sera aussi bien que le sien :) Merci à Brigitte, Gérard et Lise, pour leur disponibilité et leur aide avec tous les papiers administratifs. Merci à mes co-bureaux Nathalie, Nebewia et Jamoowantee qui ont fait de notre bureau de filles frileuses, un endroit parfait pour travailler grâce à une température toujours proche de celle d'un hammam. Pour les dosages et leur aide je remercie Aude, que l'on entend toujours rire à l'autre bout du couloir et qui avait chaque fois un bon conseil mode, santé ou beauté, ainsi que Delphine. Merci pour ta présence (ton bureau était toujours ouvert pour moi), ta gentillesse et tous les bons moments passés ensemble à Disneyland ou au restaurant avant mon théâtre :) Merci également à Juliette et Sébastien pour les différentes discussions que l'on a eu ensemble sur le labo, la thèse, mes projets... C'était très agréable et en général on ne voyait pas le temps passer ("hein déjà 1h qu'on discute?!"). Mes remerciements vont également à tonton Ali, qui m'a fait découvrir la synthèse des mini nanoparticules grâce à son super procédé microfluidique. Merci pour ton grand cœur et ton empathie. J'ai beaucoup aimé parlé avec toi, tu as toujours une histoire à raconter ou un mot pour rire. Un grand merci à tata Agnès pour ta disponibilité et ton coaching permanent, résistant à toute épreuve. Tu as su me motiver et m'aider lors des étapes complexes de rédaction et de soutenance de thèse, cela même si tu n'es pas une experte dans le domaine :)

Ma vie au labo n'aurait pas été la même sans tous les thésards et post-doc rencontrés au fil de ces trois années : Nathalia, Koumba, Bruno, Yoan, Cynara, Kristian, Anjali, Pierre. Un grand merci à Nadia (tu es une personne très agréable avec qui j'ai toujours aimé passer du temps), Blandine (ma future meilleure copine de jeux... ou meilleure ennemie si je perds ;), Ester, Jamoowantee, Caroline (vive les poneys, les licornes et Baymax!), Clarisse (Félicitations docteur et merci pour tes astuces pour la thèse :) et Catherina, avec qui ça a toujours été un plaisir de discuter, notamment de trucs de filles (comme mes tenue/coiffures de thèse). Merci aux gars, Yas la menace (meilleur pâtissier du PHENIX et le plus sportif) et Guinch qui ont écouté (avec plaisir j'en suis sûre) toutes ces discussions. Bon courage à tous pour la thèse mais aussi le déménagement du labo. Clément, mon ex co-bureau et compagnon de thèse pendant 3 ans, merci pour ta grande disponibilité pour toutes mes questions. Félicitations encore docteur et bisous aux flamants roses! Je remercie très chaleureusement mes ex co-bureau Marianna (mon italienne préférée) et Layaly (ma chérie libanaise). J'ai adoré tous les moments passés avec vous au labo ou en dehors (Disney!!). Nos commandes groupées Camaïeu, les "experts du PHENIX", le libanais sous la neige, les sorties shopping soldes, nos délires font partie de toutes ces petites choses qui m'ont manquées lors de votre départ. Merci d'avoir été là <3. Un très grand merci à Niéli ma compatriote de thèse. C'était un plaisir de partager ces années avec toi. Plus qu'un duo scientifique, qui j'en suis sûre, va nous donner de superbes publis, nous avons vécu de chouettes moments comme la coupe du monde projetée à SOLEIL ou l'atelier photo avec la peinture et les ferrofluides. Bonne chance pour ta dernière année, n'hésites pas à utiliser les nanoparticules VGI.

Pour finir, je tiens à remercier toutes les personnes qui me sont proches pour leur présence (notamment pour ma soutenance), leur amitié, leur amour et tous les bons moments partagés à une soirée, au restaurant ou ailleurs. Merci à Renata, Sniezana, Marjolaine (ma cousine adorée), Claire, Guillaume, Manon, Laetitia, Elo, Aline, Sandrine, Steph, Aude, Jack, Alex, Lolo, Tom, Cyril, Lorène (ma louve), Yann (mon loup caméraman) et tous les amis du Duende. Merci également à Bi (la reine des cheesecakes), Guigui (mon protecteur, correcteur et rédacteur en chef), Max et Willy pour votre accueil plus que chaleureux. Merci à Kévin pour toutes ces années parsemées de Disney. Même si la vie en a décidé autrement, tu auras toujours une place particulière dans ma vie et mon coeur. Ma Ronchonchon que serais-je sans toi! Merci pour TOUT : des crêpes à mon pot, à la correction de ma thèse, sans compter ta présence et ta disponibilité 24h/24 7j/7 (tu peux me renvoyer le pdf s'il te plaiiiiit ? :) Merci ma cheyrie! Je remercie plus que tout ma famille pour leur soutien et leur aide, notamment pour ma soutenance et le pot (découpage de fromage, lavage des tomates à la chaine ou gâteaux Reine des Neiges). Merci d'être la pour moi et pour votre amour infini. Vive les gitans Héléna (une de mes correctrices de thèse au top), Caroline, Pierre, Maman, Papa, Tatie et Tonton. Я вас люблю.

Shu we have found a whole new world, a new fantastic point of view. No one to tell us no or where to go, or say we're only dreaming.

Table des matières

Introduction	13
1 Nanoparticules de ferrite : définition, propriétés magnétiques et synthèse	15
1.1 Les ferrites et leurs propriétés magnétiques	15
1.1.1 Structure cristalline des ferrites	15
1.1.2 Propriétés magnétiques du matériau massif	16
1.1.3 Domaines magnétiques	18
1.1.4 Anisotropie magnétique	19
1.2 Magnétisme des nanoparticules	20
1.2.1 Anisotropie magnétique des nanoparticules	21
1.2.2 Propriétés magnétiques quasi-statiques	22
a Modèle de Langevin	23
b Modèle de Stoner-Wolffarth	24
1.2.3 Propriétés magnétiques dynamiques	27
1.2.4 Hyperthermie magnéto induite	30
1.3 Synthèse des nanoparticules de ferrite	32
1.3.1 Coprécipitation	33
1.3.2 Synthèse hydrothermale	36
1.3.3 Procédés microfluidiques	40
1.3.4 Procédé polyol	42
1.3.5 Décomposition thermique à haute température	46
2 Synthèse et propriétés de nanoparticules magnétiques : procédé "ACAC"	55
2.1 Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ferrite MFe_2O_4	55
2.1.1 Synthèse de nanoparticules de ferrite MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Zn$ et Ni)	56
2.1.2 Taille et morphologie des nanoparticules	58
2.1.3 Composition des nanoparticules et rendement de la synthèse "ACAC"	58
2.1.4 Structure et taille cristalline	60
2.1.5 Caractérisation des tensioactifs adsorbés à la surface des nanoparticules	62
2.1.6 Détermination du pourcentage de molécules organiques à la surface des nanoparticules	63
2.2 Modification des paramètres de synthèse et résultats	64

2.2.1	Augmentation de la quantité de tensioactifs et du volume réactionnel	64
2.2.2	Durée du traitement thermique	66
2.2.3	Influence de la nature du solvant	67
2.2.4	Influence de la présence d'hexadécane-1,2-diol	68
2.2.5	Influence de l'acide oléique et de l'oleylamine	70
2.2.6	Croissance sur germes	70
2.2.7	Nanoparticules cubiques	71
2.2.8	Influence du réacteur	72
2.2.9	Transfert dans l'eau	75
2.3	Propriétés magnétiques des nanoparticules et ferrofluides	76
2.3.1	Magnétomètre vibrant	77
2.3.2	PPMS	77
2.3.3	Influence de la taille des particules sur leurs propriétés magnétiques	84
2.3.4	Influence de la morphologie des particules sur leurs propriétés magnétiques	86
2.4	Hyperthermie	87
2.4.1	Hyperthermie des nanoparticules de ferrites synthétisées	87
2.4.2	Influence de la taille des particules sur le pouvoir chauffant	88
2.5	Conclusion	90
3	Les nanoparticules multicoquilles	91
3.1	Les nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques	91
3.1.1	Synthèse de nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques	91
3.1.2	Taille des nanoparticules coeur@coquille	92
3.1.3	Propriétés magnétiques des nanoparticules coeur@coquille	95
3.2	Les nanoparticules multicoquilles trimagnétiques	
	$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$	98
3.2.1	Synthèse et taille des nanoparticules multicoquilles trimagnétiques	98
3.2.2	Nanoparticules coeur@coquille@coquille en haute résolution	99
3.2.3	Propriétés magnétiques des nanoparticules multicoquilles	102
3.2.4	Coeur@coquille recuit	103
3.3	Autres nanoparticules multicoquilles trimagnétiques	105
3.3.1	Taille des nanoparticules multicoquilles	105
3.3.2	Nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ en haute résolution	106
3.3.3	Propriétés magnétiques des nanoparticules multicoquilles	108
3.4	Hyperthermie des nanoparticules multicoquilles	110
3.5	Conclusion	111

4 Les nanoparticules mixtes et binaires	113
4.1 Les nanoparticules mixtes bimagnétiques	113
4.1.1 Synthèse de nanoparticules mixtes bimagnétiques	113
4.1.2 Taille et composition des nanoparticules mixtes	114
4.1.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules mixtes	116
4.1.4 Hyperthermie des nanoparticules mixtes	120
4.1.5 Conclusion	120
4.2 Ferrofluides binaires	121
4.2.1 Synthèse d'un ferrofluide binaire bimagnétique	122
4.2.2 Propriétés magnétiques des ferrofluides binaires	122
4.2.3 Conclusion	125
4.3 Comparaison des trois systèmes	125
Conclusion	127
Bibliographie	129
Annexe A : Tableau de conversion des unités de magnétisme	139
Annexe B : Formules des réactifs utilisés dans le procédé "ACAC"	141
Annexe C : Publications	143

Introduction

Les nanoparticules magnétiques de structure spinelle MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Zn, Ni...$) ont été largement étudiées pour leurs applications variées allant du stockage de l'information aux applications biomédicales [1],[2],[3],[4]. Parmi ces applications, les plus récentes basées sur les propriétés magnétiques dynamiques des nanoparticules sont en pleine expansion, comme les aimants permanents ou l'hyperthermie, et nécessitent des particules magnétiques avec une énergie d'anisotropie contrôlée. Les aimants permanents sont caractérisés par une énergie d'anisotropie élevée, ce qui est le cas des matériaux magnétiques durs, mais également par une forte aimantation à saturation qui est plutôt caractéristique des matériaux magnétiques doux. Pour l'hyperthermie, l'anisotropie magnétique et l'aimantation à saturation des particules sont les paramètres clés gouvernant le pouvoir chauffant des nanoparticules, mais ces paramètres sont difficilement modulables car intrinsèques au matériau. Pour moduler l'énergie d'anisotropie des particules, une solution serait donc de combiner au sein d'une même particule un matériau doux et un matériau dur.

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules magnétiques ont été développées telles que la coprécipitation [5],[6],[7], le procédé polyol [8],[9], la synthèse en micro-émulsion [10], la synthèse hydrothermale [11],[12], le procédé microfluidique [13],[14], ou la synthèse par décomposition thermique [15],[16],[17]. Ces différentes synthèses permettent de contrôler la taille, la morphologie et la composition des nanoparticules obtenues. Pour synthétiser de nouveaux nanosystèmes magnétiques avec une énergie d'anisotropie modulable, nous avons choisi la synthèse par décomposition de précurseurs acétylacétonates à haute température (procédé que l'on appellera par la suite le procédé "ACAC"), les nanoparticules magnétiques obtenues par ce procédé étant monodisperse avec une morphologie contrôlée, et stabilisées dans un solvant organique [15]. Lors de mon arrivée au laboratoire PHENIX, le procédé "ACAC" n'était pas développé au sein du laboratoire, et il a donc fallu s'approprier la méthode et le protocole de synthèse. Nous avons ensuite synthétisé différentes nanoparticules de ferrite : Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$, avec différentes tailles et morphologies. Les propriétés magnétiques des particules ont été étudiées et comparées selon le métal utilisé.

Pour développer des propriétés magnétiques originales et jouer sur l'énergie d'anisotropie des particules, une première méthode consiste à associer des matériaux présentant des propriétés magnétiques intrinsèques différentes. Nous avons ainsi synthétisé des nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques constituées d'un coeur doux (Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$) et d'une coquille dure

(CoFe_2O_4), ce type de particules présentant des résultats prometteurs en hyperthermie [18]. Afin d'avoir une plus grande modulation de l'énergie d'anisotropie, nous avons synthétisé de nouvelles particules de ferrite multicoquilles composées d'un coeur doux et de deux coquilles, une dure et une douce. La synthèse de ces différentes particules multicoquilles a du être optimisée par rapport au protocole initial de Sun *et al.* [15], et nous avons développé une synthèse en plusieurs étapes à partir de germes précédemment synthétisés. De plus, différentes difficultés peuvent intervenir comme l'obtention d'un mélange binaire et bidisperse, au lieu de nanoparticules multicoquilles, ou la migration des ions métalliques au sein de la structure après un traitement thermique. Par ailleurs, pour montrer l'originalité de ce système trimagnétique, les propriétés magnétiques des nanoparticules de coeur, coeur@coquille et multicoquilles ont été comparées.

D'autres systèmes composés d'un matériau magnétiquement doux et d'un matériau magnétiquement dur existent et permettent de jouer sur l'énergie d'anisotropie des particules. C'est le cas des ferrites mixtes qui sont un mélange de deux matériaux M et M' au sein de la même particule. Leur formule s'écrit sous la forme $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, avec x compris entre 0 et 1. Dans ce cas, on s'attend à une variation continue des propriétés magnétiques lorsque x varie de 0 à 1, entre celles des particules MFe_2O_4 et $\text{M}'\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nous avons exploré cette dépendance pour des particules $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Enfin, le dernier système que nous avons étudié est celui des ferrofluides binaires qui sont un mélange physique de particules de deux matériaux différents MFe_2O_4 (M = Mn ou Ni) et CoFe_2O_4 . Dans ce cas, on ne parlera plus d'anisotropie à l'échelle d'une nanoparticule mais d'un ensemble de nanoparticules, et on s'intéressera à la façon dont certaines grandeurs telles que la température de blocage ou le champ coercitif sont influencées.

Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres. Tout d'abord, les ferrites et leurs propriétés magnétiques seront présentés, ainsi que les différents procédés de synthèse de nanoparticules de ferrite MFe_2O_4 . Dans le deuxième chapitre, la synthèse "ACAC" que nous avons développée sera détaillée, de même que les conditions expérimentales permettant de jouer sur la taille et la morphologie des particules. Les caractérisations chimiques et magnétiques des nanoparticules obtenues seront présentées. Le coeur de la thèse portera sur la synthèse et les propriétés magnétiques des nanoparticules multicoquilles et sera présenté dans le chapitre trois. En particulier les particules coeur@coquille@coquille trimagnétiques qui sont un nouveau nanosystème avec des propriétés magnétiques originales. Dans le chapitre quatre, les nanoparticules multicoquilles seront comparées aux ferrites mixtes et aux systèmes binaires, qui sont tous constitués de deux matériaux présentant des propriétés magnétiques intrinsèques différentes.

Nanoparticules de ferrite : définition, propriétés magnétiques et synthèse

Dans ce chapitre, un bref état des connaissances sur les nanoparticules de ferrite sera présenté. Après un rappel sur leur structure, des notions générales sur le magnétisme seront décrites. Les différentes synthèses de nanoparticules à base de ferrite, dispersées dans un solvant, seront expliquées, avec leurs avantages et inconvénients, en particulier notre choix de la décomposition thermique à haute température pour obtenir des nanoparticules à énergie d'anisotropie modulable.

1.1 Les ferrites et leurs propriétés magnétiques

1.1.1 Structure cristalline des ferrites

Les ferrites de formule générale MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Ni, Zn...$) cristallisent dans la structure spinelle AB_2O_4 . Cette structure cristallographique est basée sur un réseau cubique faces centrées (cfc) d'anions oxygène O^{2-} , dont les sites tétraédriques Td (notés A) et octaédriques Oh (notés B) sont partiellement occupés par les cations métalliques M^{2+} et Fe^{3+} (Figure 1.1). Seule la moitié des sites Oh est occupée (donc 2 sites Oh pour 4 O^{2-} par maille) et un huitième des sites tétraédriques (donc 1 site Td pour 4 O^{2-} par maille).

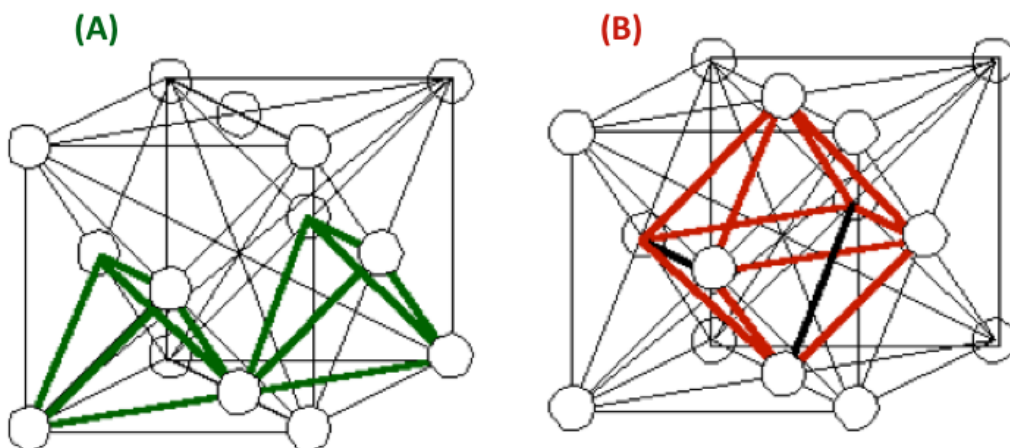


FIGURE 1.1 – Exemples de sites (A) tétraédriques et (B) octaédrique dans un CFC [19].

Il existe 3 types de spinelles :

- les spinelles directes : $[M^{2+}]_A[2Fe^{3+}]_BO_4$
- les spinelles inverses : $[Fe^{3+}]_A[M^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$
- les spinelles intermédiaires : $[M_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+}]_A[M_{\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+}]_BO_4$, où λ représente le taux d'inversion

La répartition des ions entre les sites A et B est déterminée par différents paramètres tels que le rayon ionique des ions, la taille des interstices, la température et la stabilisation due au champ cristallin. La structure spinelle du matériau massif dépend du cation métallique M^{2+} considéré : la plupart des ferrites sont de structure spinelle inverse sauf le ferrite de zinc qui cristallise en spinelle directe et le ferrite de manganèse qui adopte une structure intermédiaire ([Tableau 1.1](#)).

Ferrite	Spinelle	Paramètre de maille (nm)	Densité (g/cm ³)
NiFe ₂ O ₄	inverse	0,834	5,38
CuFe ₂ O ₄	inverse	0,837	5,41
CoFe ₂ O ₄	inverse	0,838	5,29
Fe ₃ O ₄	inverse	0,839	5,24
ZnFe ₂ O ₄	directe	0,844	4,80
MnFe ₂ O ₄	intermédiaire ($\lambda = 0, 2$)	0,850	5,00

TABLE 1.1 – Ferrites usuels et quelques caractéristiques.

1.1.2 Propriétés magnétiques du matériau massif

Dans un matériau massif, les atomes se comportent comme de petits aimants, caractérisés par leur moment magnétique. Lorsqu'on applique un champ magnétique H , ces aimants élémentaires s'orientent selon le champ et le matériau acquiert alors une aimantation $M = \chi H$ (à champ faible) où χ est la susceptibilité magnétique [20].

Les moments magnétiques peuvent s'orienter de différentes manières selon le comportement magnétique du matériau ([Figure 1.2](#)) : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique [21]. Dans le cas de matériaux magnétiques où les atomes n'interagissent pas avec leurs voisins, on parle de magnétisme non coopératif. Les atomes présentent une aimantation macroscopique spontanée nulle. On distingue deux types de magnétismes non coopératifs :

- le diamagnétisme : les atomes possèdent un moment magnétique permanent nul et acquièrent un faible moment induit en présence de champ. Leur aimantation, induite par le champ, est très faible et antiparallèle à ce dernier. La susceptibilité magnétique χ , négative et de l'ordre de 10^{-5} , ne dépend pas de la température.

- le paramagnétisme : les atomes ont un moment magnétique permanent non nul, et s'alignent parallèlement au champ appliqué. La susceptibilité χ est inversement proportionnelle à la température T (Loi de Curie) : $\chi = C/T$, avec C la constante de Curie. χ est positive et de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} .

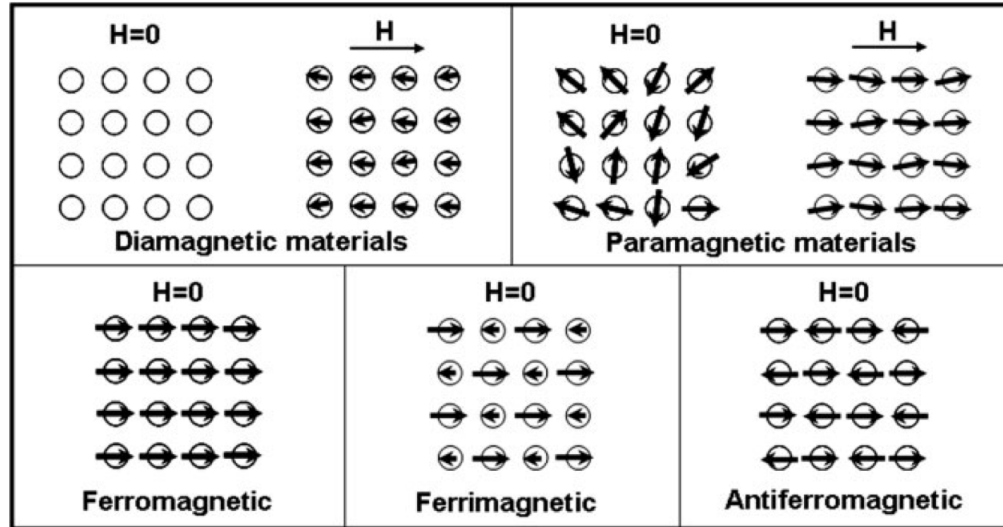


FIGURE 1.2 – Les différents types de comportements magnétiques. [22]

En présence d'interactions, les moments magnétiques s'orientent spontanément en l'absence de champ extérieur. Il existe trois types de comportements magnétiques coopératifs :

- le ferromagnétisme : les interactions d'échange positives favorisent l'alignement parallèle des moments magnétiques d'atomes voisins. La susceptibilité, au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique, devient infinie à une température caractéristique, appelée Température de Curie T_C (Loi de Curie-Weiss). En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée M_s apparaît en l'absence de champ appliqué.
- l'antiferromagnétisme : en dessous d'une température critique (température de Néel T_N) un état ordonné des moments magnétiques apparaît. Les moments s'alignent antiparallèlement en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées, de sorte que l'aimantation résultante totale est nulle. Au dessus de la température de Néel, l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique.
- le ferrimagnétisme : antiferromagnétisme dans lequel les porteurs de moments ne sont pas équivalents. Il n'y a plus compensation de l'aimantation des deux sous-réseaux et, en dessous de la température d'ordre T_C , une aimantation spontanée apparaît. Au dessus de cette

température de Curie, l'ordre magnétique est rompu par l'agitation thermique et le matériau retrouve progressivement un comportement paramagnétique.

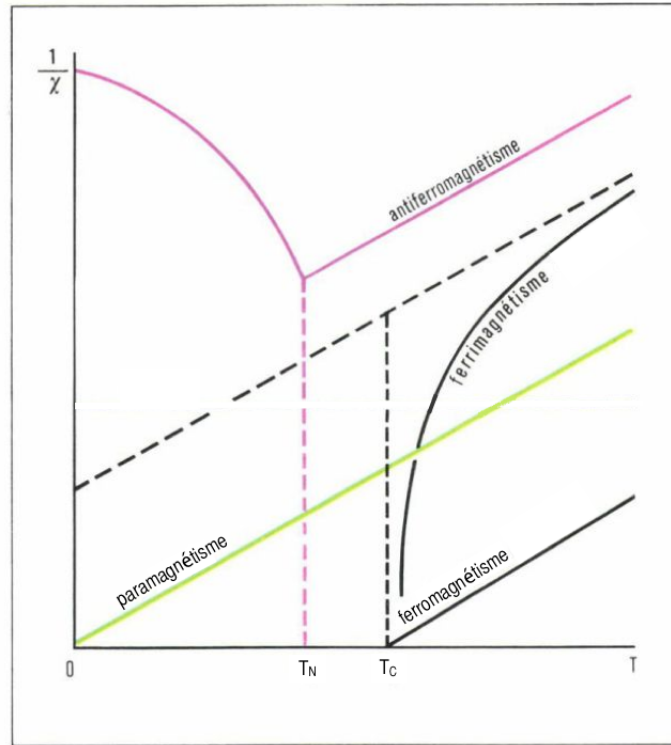


FIGURE 1.3 – Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température des différents comportements magnétiques [23].

Dans le cas d'une structure spinelle, toutes les intégrales d'échange entre cations voisins sont négatives (couplage antiferromagnétique) mais les interactions entre cations Td-Oh sont plus fortes que les interactions Oh-Oh [24]. Si les porteurs de moment ne sont pas équivalents, le matériau est ferrimagnétique.

1.1.3 Domaines magnétiques

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, malgré l'existence d'une aimantation spontanée en l'absence de champ, celui-ci ne possède pas à l'échelle macroscopique, de moment magnétique permanent. En effet, au niveau macroscopique, le matériau se divise en plusieurs domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, possédant chacun une aimantation spontanée. D'un domaine à l'autre, la direction des moments est différente de telle sorte que le moment magnétique macroscopique résultant de l'échantillon est nul [21]. Ces domaines sont séparés par les parois de Bloch, dans lesquelles l'orientation des moments passe progressivement de celle d'un domaine à celle d'un autre.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent, conduisant à un grossissement des domaines présentant la même orientation que le champ appliqué, et la disparition progressive des autres domaines. La variation de l'aimantation selon le champ est représentée [Figure 1.4 \(trait plein\)](#) : c'est la courbe de première aimantation. Sous des champs magnétiques élevés (de l'ordre de 50 kOe, selon le matériau), l'aimantation tend à se saturer et atteint un maximum M_s appelé aimantation à saturation. Si on supprime le champ, les domaines reprennent partiellement leurs orientations aléatoires, et selon la mobilité des parois, les moments de chaque domaine restent partiellement alignés sur le champ initial [25]. Il en résulte une aimantation rémanente M_R et un cycle d'hystérésis ([Figure 1.4 \(traits en pointillés\)](#)). Cette aimantation rémanente disparaît si la température augmente ou si on applique un nouveau champ magnétique de sens opposé. Le champ coercitif H_c correspond au champ à appliquer pour atteindre une aimantation nulle.

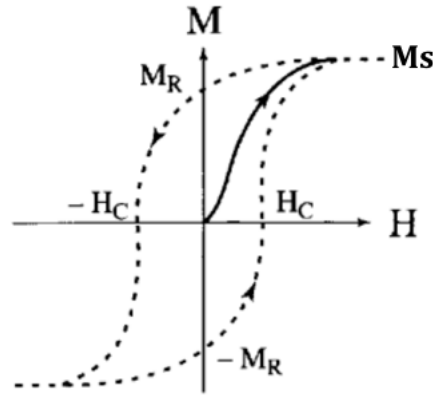


FIGURE 1.4 – Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis [21].

Dans un échantillon avec peu de défauts, les parois de Bloch se déplacent facilement de sorte que l'aimantation atteint rapidement la saturation et se désaimante également rapidement. Le cycle d'hystérésis est étroit et on qualifie ce type de matériau de matériau doux. Au contraire, si l'échantillon présente de nombreux défauts, ces derniers constituent des obstacles au déplacement des parois et l'aimantation croît plus lentement en fonction du champ appliqué. Le cycle d'hystérésis est large et on appelle ce type de matériau un matériau dur.

1.1.4 Anisotropie magnétique

Dans un matériau ferromagnétique, l'ordre magnétique a pour origine l'énergie d'échange définie par $J\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$ (avec J la constante de couplage et \vec{S}_A , \vec{S}_B des spins voisins), favorisant leur

alignement [26] dans une même direction. Il existe toutefois une autre énergie, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, qui tend à orienter la direction des spins selon une direction cristalline privilégiée, appelée axe de facile aimantation.

Si on considère un cristal de symétrie cubique, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{crist} est donnée par la formule suivante :

$$E_{crist} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (1.1)$$

avec K_i les constantes d'anisotropie cristalline qui dépendent du type de matériau et de la température, et $\alpha_{1,2,3}$ les cosinus des angles que fait l'aimantation avec les trois axes du repère lié au cube.

L'épaisseur des parois de Bloch dépend de la compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et est donnée par le rapport $\sqrt{J/K}$. Lorsque la taille des particules est plus petite ou égale à cette épaisseur, un arrangement en monodomains des spins est énergiquement plus favorable. Le [Tableau 1.2](#) présente quelques propriétés magnétiques des matériaux massifs.

Ferrite	T_c (K)	M_s (emu/g) à 0K	M_s (emu/g) à 293 K	K (kJ/m³)
ZnFe ₂ O ₄	713	–	0	0
CuFe ₂ O ₄	728	29	25	-6
NiFe ₂ O ₄	858	56	50	-6,7
CoFe ₂ O ₄	793	94	81	220
Fe ₃ O ₄	858	98	92	-11
MnFe ₂ O ₄	573	111	80	-4

TABLE 1.2 – Ferrites usuels et quelques caractéristiques magnétiques du matériau massif. [24]

1.2 Magnétisme des nanoparticules

Dans le cas des nanoparticules magnétiques, la taille des particules est suffisamment petite pour que chaque particule soit un monodomaine magnétique (et qu'il n'y ait donc pas de paroi de Bloch comme c'est le cas pour des systèmes multidomaines). Le diamètre critique d_C à partir duquel la

particule peut être considérée comme un monodomaine magnétique est défini par [1] :

$$d_C = \frac{36\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.2)$$

avec A la constante d'échange, K_{eff} la constante d'anisotropie effective, μ_0 la perméabilité dans le vide et M_s l'aimantation à saturation. d_C est de l'ordre de 10-100 nm.

Une particule monodomaine porte un moment magnétique permanent, qui est la somme des moments magnétiques des atomes qui la constituent. Un atome correspond à environ $1 \mu_B$, ce qui donne pour une nanoparticule entre 1000 et 10000 μ_B . Lors de la structuration en monodomaine magnétique, la réduction du nombre total d'atomes à l'échelle nanométrique conduit à l'augmentation de la contribution des atomes de surface qui n'ont pas le même environnement qu'en volume. Les effets de surfaces vont jouer sur les propriétés magnétiques du matériau [27],[28],[29]. En effet, en plus des spins de volume comme dans le matériau massif, les nanoparticules possèdent des spins de surface, créant ainsi des interactions supplémentaires.

1.2.1 Anisotropie magnétique des nanoparticules

Pour une particule monodomaine l'anisotropie magnétique effective est la résultante des énergies d'anisotropie magnétocristalline, de forme et de surface [26].

Anisotropie magnétocristalline

Pour les particules monodomaines avec une anisotropie uniaxiale, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'écrit [30] :

$$E_u = K_u V \sin^2 \theta \quad (1.3)$$

avec K_u la constante d'anisotropie uniaxiale effective, V le volume de la particule, et θ l'angle entre l'aimantation et l'axe de symétrie. Cette expression décrit deux énergies minimum ($\theta = 0$ et π) séparées par une barrière d'énergie $K_u V$.

Anisotropie de forme

En plus de l'anisotropie magnétocristalline, une anisotropie de forme peut être induite dans le cas de particules monodomaines non sphériques. La discontinuité de l'aimantation à la surface des particules entraîne la création d'un champ démagnétisant. Dans le cas d'une particule ellipsoïdale [31] l'énergie d'anisotropie de forme est :

$$E_f = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (1.4)$$

avec μ_0 la perméabilité dans le vide, V le volume de la particule, $M_{x,z,z}$ les composantes de l'aimantation et $N_{x,z,z}$ les facteurs de champ démagnétisant, relatifs aux axes x , y et z de l'ellipsoïde. Les facteurs de champ démagnétisant vérifient l'égalité $N_x + N_y + N_z = 1$. Pour une particule monodomaine sphérique, l'énergie d'anisotropie de forme est nulle.

Anisotropie de surface

Pour une particule monodomaine, l'énergie d'anisotropie dépend également des interactions de surface. Lorsque la taille des particules diminue, les contributions magnétiques de surface peuvent devenir plus importantes que celles des particules elles-mêmes [30]. L'énergie d'anisotropie de surface sera alors dominante par rapport aux énergies d'anisotropie magnétocristalline et de forme. Pour une particule sphérique de diamètre d , la constante d'anisotropie effective K_{eff} suit la loi empirique suivante [32] :

$$K_{eff} = K_v + \frac{S}{V}K_s = K_v + \frac{6}{d}K_s \quad (1.5)$$

avec K_v la constante d'anisotropie de volume, V le volume de la particule, S la surface de la particule et K_s la constante d'anisotropie de surface. L'énergie d'anisotropie d'une particule E_a est définie par :

$$E_a = K_{eff}V \quad (1.6)$$

L'anisotropie effective est donc sensible à la variation de taille des particules par l'intermédiaire du second terme de l'équation (1.5).

Les nanoparticules étant rarement indépendantes, d'autres contributions à l'anisotropie effective peuvent s'ajouter, telles que des interactions dipolaires entre nanoparticules ou bien avec le milieu de dispersion [33]. Dans la suite du manuscrit, la taille des particules étant assez petite, nous considérerons que l'anisotropie effective est uniaxiale. De plus, les particules étant dispersées en solution colloïdale, elles sont en régime dilué et les interactions dipolaires sont négligeables. La constante d'anisotropie sera notée K_a .

1.2.2 Propriétés magnétiques quasi-statiques

Le comportement magnétique des nanoparticules va dépendre de la température et de leur énergie d'anisotropie :

- si $k_B T \gg E_a$, les particules présentent un comportement superparamagnétique et suivent le modèle de Langevin.
- si $k_B T \ll E_a$, les particules sont dans un régime bloqué et suivent le modèle de Stoner-Wolfarth.

a Modèle de Langevin

Si l'énergie thermique est suffisante pour surmonter l'énergie d'anisotropie ($k_B T > E_a$), l'aimantation n'est pas bloquée et on dit que la particule a un comportement superparamagnétique. Dans ce cas et pour des nanoparticules monodisperse en taille, la courbe d'aimantation $M = f(H)$ suit le modèle de Langevin :

$$M = m_s \phi \mathcal{L}(\xi) \text{ et } \xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}. \quad (1.7)$$

avec $\mathcal{L}(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}$ la fonction de Langevin, m_s l'aimantation spécifique du matériau, ϕ la fraction volumique, μ le moment magnétique de la particule, μ_0 la perméabilité dans le vide ($\mu_0 = 4 \pi 10^{-7}$), H le champ magnétique appliqué, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La fonction de Langevin décrit l'orientation des moments magnétiques et ξ le rapport entre l'énergie magnétique $\mu_0 \mu H$ et l'énergie d'agitation thermique $k_B T$. Lorsque la valeur du champ magnétique augmente, l'aimantation augmente jusqu'à atteindre un maximum qui correspond à $m_s \phi$ et que l'on appelle aimantation à saturation M_s . La courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est réversible (Figure 1.5).

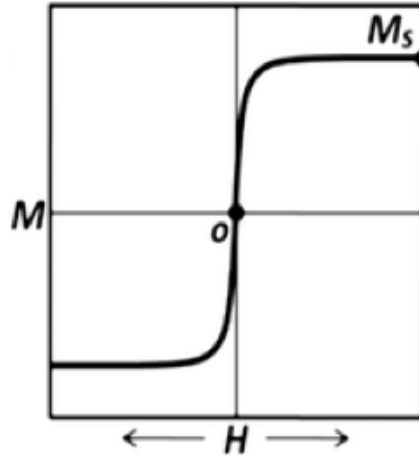


FIGURE 1.5 – Courbe d'aimantation théorique de nanoparticules superparamagnétiques [1].

La courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué donne plusieurs informations. L'approximation à bas champ et haut champ du modèle de Langevin permet d'estimer la valeur du moment magnétique des particules, ainsi que leur taille magnétique.

A bas champ, $\xi \simeq 0$ et $\mathcal{L} = \xi/3$ ce qui donne dans le modèle de Langevin :

$$M = m_s \phi \frac{\mu_0 \mu H}{3 k_B T} = \chi H. \quad (1.8)$$

avec χ la susceptibilité magnétique. A partir de χ , on peut estimer le moment magnétique à bas

champ des particules :

$$\mu = \frac{3k_B T \chi}{m_s \phi \mu_0}. \quad (1.9)$$

Au contraire, à haut champ, $\xi \gg 1$ et $\mathcal{L} = 1-1/\xi$ ce qui donne dans le modèle de Langevin :

$$M = m_s \phi - m_s \phi \frac{k_B T}{\mu_0 \mu H} \text{ soit } M = a - \frac{b}{H}. \quad (1.10)$$

Le moment magnétique à haut champ est :

$$\mu = \frac{m_s \phi k_B T}{\mu_0 b}. \quad (1.11)$$

Dans les deux cas, la taille magnétique des particules étant donnée par :

$$\mu = m_s V_p \quad (1.12)$$

avec V_p le volume des particules, on peut estimer une taille bas champ et haut champ. Le diamètre magnétique des nanoparticules est donné par :

$$d = \sqrt[3]{\frac{6\mu}{m_s \pi}} \quad (1.13)$$

Si les échantillons étaient monodisperse, ces deux tailles seraient identiques, mais en réalité ils ne le sont pas et les deux diamètres ne coïncident pas. A bas champ, on voit plutôt les grosses nanoparticules qui se couplent mieux au champ, alors qu'à haut champ les grosses particules sont déjà orientées, et on voit principalement l'orientation des petites. Une analyse plus fine faisant l'hypothèse d'une distribution lognormale $P(d)$ permet, en ajustant les données pour une loi de Langevin pondérée par $P(d)$, d'estimer les paramètres caractéristiques d_0 et σ de la distribution :

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2\sigma^2}\right) \quad (1.14)$$

avec σ la polydispersité de l'échantillon et $\ln d_0$ la valeur moyenne de $\ln d$ [34].

b Modèle de Stoner-Wolffarth

Si l'énergie thermique n'est pas suffisante pour surmonter l'énergie d'anisotropie ($k_B T \ll E_a$), les nanoparticules sont dans le régime bloqué (Figure 1.6). L'aimantation dépend alors de l'histoire du matériau et présente un cycle d'hystérésis en fonction du champ. Le système est caractérisé alors par une aimantation rémanente non nulle à champ nul, M_r , et un champ coercitif également non nul, H_c , qui est le champ nécessaire pour annuler l'aimantation.

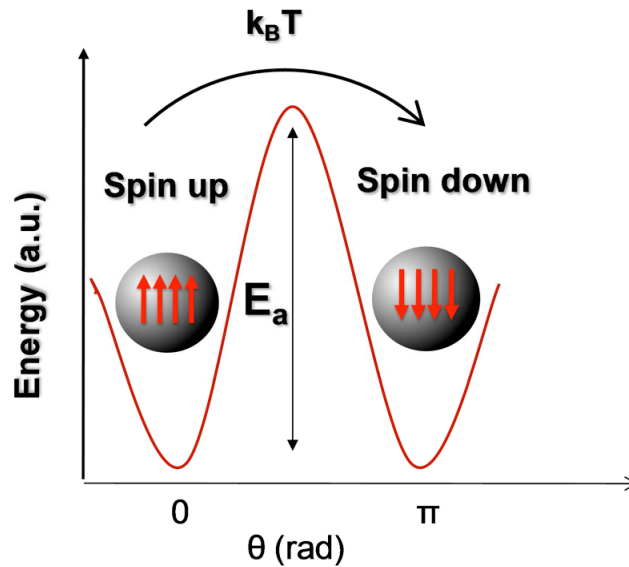


FIGURE 1.6 – Représentation de la barrière d'énergie E_a à franchir pour passer d'un spin "up" à un spin "down" [35].

A température nulle, l'agitation thermique ne joue plus et l'énergie est la somme des deux termes en compétition (Figure 1.7) :

- l'énergie d'anisotropie $E_a = K_a \sin^2 \theta$ qui tend à ce que le moment soit aligné selon l'axe de facile aimantation
- l'énergie de couplage au champ ou énergie de Zeeman $E_z = \mu_0 M_s H \cos(\phi - \theta)$ qui tend à aligner le moment selon le champ magnétique appliqué

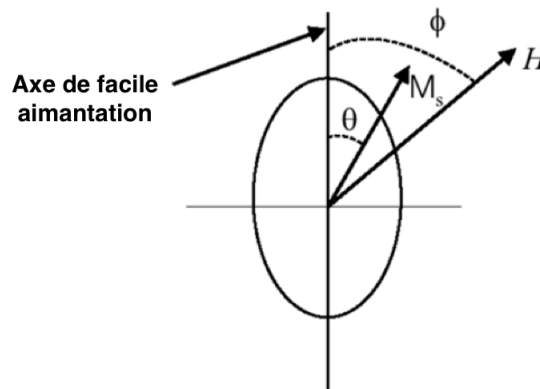


FIGURE 1.7 – Illustration des variables utilisées pour les énergies d'anisotropie et de Zeeman. Le champ magnétique appliqué H fait un angle ϕ avec l'axe de facile aimantation, et le moment magnétique un angle θ [30].

La compétition entre les deux énergies E_a et E_z est à l'origine du cycle d'hystérésis. La forme du cycle dépend de l'angle ϕ entre l'axe de facile aimantation et le champ magnétique appliqué. La Figure 1.8 montre que dans le cas où le champ magnétique est parallèle ($\phi = 0$) ou antiparallèle ($\phi = 180^\circ$) à l'axe de facile aimantation, le cycle d'hystérésis est rectangulaire.

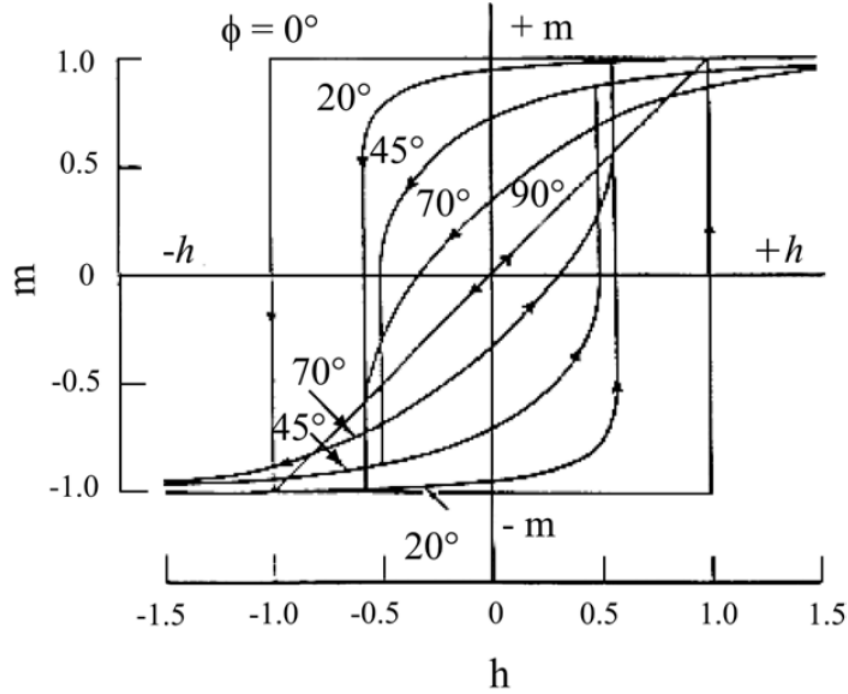


FIGURE 1.8 – Cycles d'hystérésis théoriques d'une particule monodomaine pour différents angles ϕ entre l'axe d'anisotropie et le champ magnétique appliqué. Avec $m = M/M_s$ (M_s l'aimantation à saturation) et $h = H/H_c$ (H_c le champ coercitif) [30].

Les axes d'anisotropie étant orientés aléatoirement vis-à-vis du champ magnétique H , il faut moyenner sur toutes les orientations, et on obtient d'après le modèle de Stoner-Wohlfarth [36] :

$$H_c \simeq \frac{K_a}{\mu_0 M_s} \quad (1.15)$$

Chaque matériau est donc caractérisé par une constante d'anisotropie K_a qui est reliée à l'énergie d'anisotropie. On parlera de matériau magnétiquement dur si il est caractérisé par une constante K_a élevée et une large hystérèse. Dans ce cas, on a un aimant permanent, ce qui est intéressant pour les applications tels que le stockage d'informations [1]. Au contraire, un matériau magnétiquement doux a des valeurs de K_a faibles et un cycle d'hystérésis étroit. On observe une aimantation réversible, ce qui est important en imagerie médicale ou pour la délivrance de médicaments [4],[37]. Il est donc intéressant de contrôler cette constante d'anisotropie et donc l'énergie d'anisotropie.

1.2.3 Propriétés magnétiques dynamiques

Dans le cas des propriétés magnétiques quasi-statiques des nanoparticules, on ne tenait pas compte du temps de réponse τ des nanoparticules :

- à $T = 300$ K, les particules suivent le modèle de Langevin et $\tau \ll t_{exp}$
- à $T = 0$ K, les particules suivent le modèle de Stoner-Wohlfarth et $\tau \gg t_{exp}$

avec t_{exp} le temps de mesure expérimental (10-100 s). En réalité, τ n'est jamais ni nul, ni infini, et sa valeur gouverne les propriétés magnétiques des particules lorsqu'on s'intéresse à la dynamique pour $\tau \simeq t_{exp}$.

Le milieu dans lequel les particules sont dispersées a une influence sur les propriétés magnétiques dynamiques. Les particules synthétisées au laboratoire sont stabilisées de façon colloïdale dans un liquide porteur (ferrofluide). Le liquide porteur peut être aqueux ou organique selon la nature des molécules présentes à la surface des nanoparticules [38]. Le moment magnétique des nanoparticules dispersées dans un solvant possède deux modes de rotation (Figure 1.9) : une rotation externe (mouvement de Brown) et une rotation interne (mouvement de Néel). Le mode prépondérant est celui dont le temps moyen entre deux retournements du moment magnétique selon l'axe de facile aimantation est le plus court.

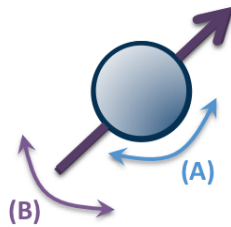


FIGURE 1.9 – Illustration des deux modes de rotations du moment magnétique : (A) rotation externe (Brown) et (B) rotation interne (Néel).

Le temps de Brown τ_B est donné par :

$$\tau_B = \frac{3\eta V}{k_B T} \quad (1.16)$$

avec η la viscosité du solvant, V le volume de la particule, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Le temps de Néel τ_N est donné par la formule suivante :

$$\tau_N = \tau_0 e^{E_a/k_B T} \quad (1.17)$$

avec $\tau_0 = 10^{-9}$ - 10^{-10} s le temps d'essai, E_a l'énergie d'anisotropie, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La [Figure 1.10](#) présente l'évolution des temps de Néel τ_N et temps de Brown τ_B de nanoparticules CoFe_2O_4 et $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de leur taille [39].

A température ambiante dans un liquide, la viscosité η étant faible, $\tau_B \ll \tau_N$ quel que soit E_a . Les nanoparticules ont une rotation externe (mouvement Brownien). Le ferrofluide adopte un comportement superparamagnétique quelle que soit la nature des nanoparticules dispersées dans ce fluide : la courbe d'aimantation qui représente l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ($M=f(H)$) est une courbe réversible qui ne présente pas d'hystérèse : on obtient la même courbe que celle représentée [Figure 1.5](#). Lorsque l'on coupe le champ, l'aimantation s'annule et le système ne conserve pas d'aimantation rémanente à champ nul.

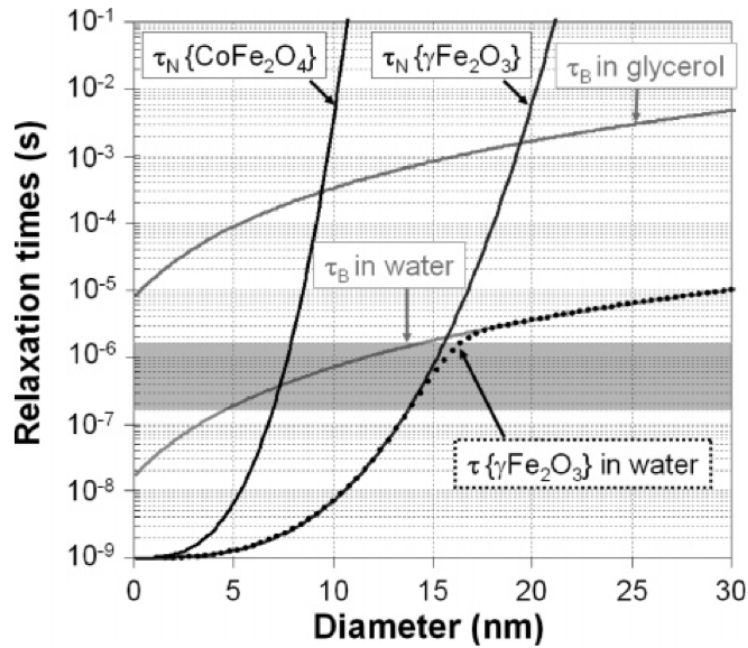


FIGURE 1.10 – Temps de relaxation caractéristiques (temps de Néel τ_N et temps de Brown τ_B) de nanoparticules CoFe_2O_4 et $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ dans différents solvants en fonction de leur taille [39].

Lorsque l'on fige le système à basse température (on rigidifie le liquide porteur), il n'y a plus de relaxation Brownienne car $\eta \rightarrow \infty$ donc $\tau_B \rightarrow \infty$. La seule rotation du moment magnétique possible est une rotation interne (mouvement de Néel).

- Quand le temps de mesure τ_m est supérieur à τ_N , les particules sont dans l'état d'équilibre et ont un comportement superparamagnétique. La courbe d'aimantation est réversible (Figure 1.5).
- Quand le temps de mesure τ_m est inférieur à τ_N , les particules sont dans l'état bloqué. La courbe d'aimantation présente un cycle d'hystérésis (Figure 1.4) avec une aimantation rémanente à champ nul M_r et un champ coercitif à appliquer pour annuler l'aimantation du système (H_c).

Le passage de l'état bloqué à l'état d'équilibre se fait à la température de blocage T_B quand τ_m est égal à τ_N . Afin d'estimer cette température, des mesures d'aimantation suivant les protocoles Zero Field Cooled et Field Cooled sont effectuées (Figure 1.11).

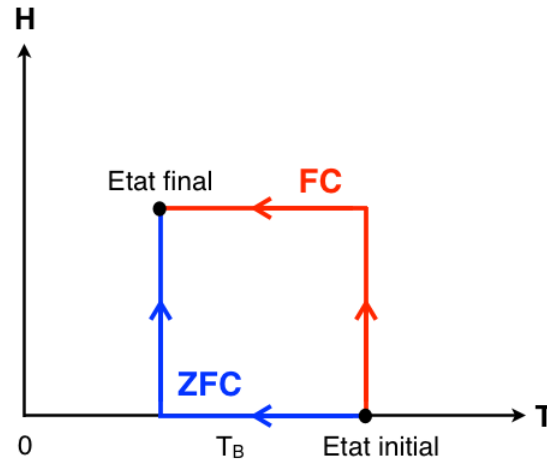


FIGURE 1.11 – Protocoles Zero Field Cooled (ZFC) et Field Cooled (FC).

ZFC (Zero Field Cooled) :

- Le système est refroidi sous champ nul. Les particules sont figées et sont dans l'**état bloqué**.
- On applique un faible champ (50 Oe) et l'échantillon s'aimante très peu car le temps de relaxation est très grand. L'augmentation progressive de la température permet de débloquent le moment, mais le système est toujours bloqué.
- La courbe d'aimantation présente un maximum correspondant à la **température de blocage**. Le système passe alors de l'état bloqué à l'équilibre.
- Lorsque on augmente la température au dessus de T_B , on augmente les fluctuations thermiques qui tendent à s'opposer à l'orientation induite par le champ. L'aimantation décroît comme attendu dans le modèle de Langevin. Le système est à l'**équilibre**.

FC (Field Cooled) :

- On applique un champ magnétique faible 50 Oe, puis le système est refroidi sous champ.
- L'aimantation reste à peu près constante tant que le système est bloqué. Les courbes FC et ZFC se rejoignent lorsque le système a atteint l'équilibre à T_B (Figure 1.12).

En réalité, en raison de la polydispersité en taille des particules, il y a une distribution de T_B et on mesure expérimentalement un T_B moyen.

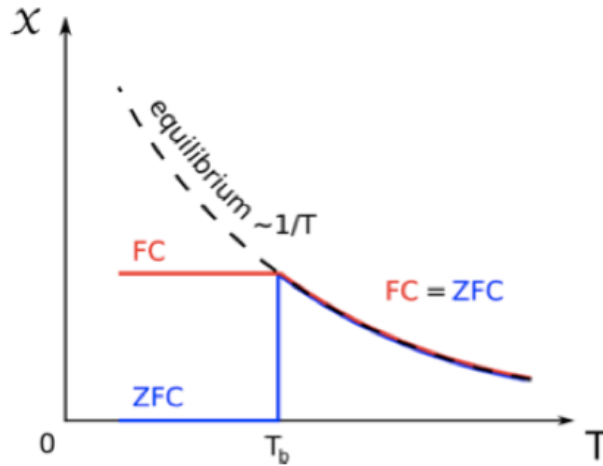


FIGURE 1.12 – Allure théorique de la susceptibilité en fonction de la température pour un protocole Zero Field Cooled et Field Cooled.

1.2.4 Hyperthermie magnéto induite

L'hyperthermie est une propriété des nanoparticules magnétiques, qui chauffent lors de l'application d'un champ magnétique alternatif radiofréquence. Les nanoparticules magnétiques présentant un cycle d'hystérésis dynamique, l'aire de ce cycle correspond à l'énergie dissipée par unité de volume dans l'environnement du matériau sous forme de chaleur. C'est cette énergie qui est utilisée en hyperthermie magnétique. Deux grandeurs sont caractéristiques du pouvoir chauffant des nanoparticules : SAR (Specific Absorption Rate) et SLP (Specific Loss Power) en W/g.

$$SAR = \frac{Af}{\rho} \quad (1.18)$$

avec A l'aire du cycle d'hystérésis, f la fréquence du champ magnétique alternatif et ρ la masse volumique du ferrite. A dépend de l'anisotropie des particules K_a ainsi que de leur forme, de leur volume, de la température, de la fréquence du champ magnétique alternatif, de son amplitude et des interactions magnétiques entre les nanoparticules.

$$SLP = \frac{m_{tot}}{m_{magn}} C_p \frac{dT}{dt} \text{ avec } m_{magn} = \phi V_{tot} \rho \quad (1.19)$$

avec m_{tot} la masse du ferrofluide, C_p la capacité calorifique massique du solvant ($C_p = 2,22 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'heptane et $C_p = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'eau), $\frac{dT}{dt}$ la pente de la courbe de la température en fonction du temps, m_{magn} la masse des particules, ϕ la fraction volumique, V_{tot} le volume des particules et ρ la masse volumique des particules [39].

Une des limitations de l'hyperthermie magnétique est le faible pouvoir chauffant des nanoparticules magnétiques usuelles pour avoir un effet thérapeutique, de fortes doses de nanoparticules sont injectées localement dans la tumeur. La plupart des travaux visent à optimiser le pouvoir chauffant des nanoparticules magnétiques [40]. Pour une fréquence donnée (compatible avec l'utilisation clinique $< 200 \text{ kHz}$), la puissance de chauffe sera optimale pour une certaine taille de nanoparticules. Par exemple pour des particules de maghémite la taille optimale est de 15 nm (Figure 1.13). La variation d'un nanomètre sur la taille des nanoparticules peut faire chuter considérablement leur pouvoir chauffant [41].

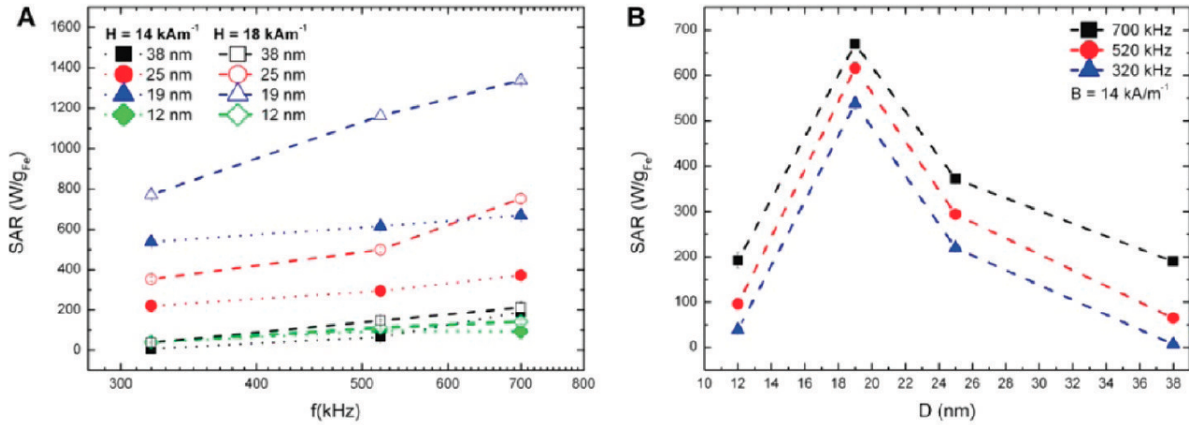


FIGURE 1.13 – Valeurs du pouvoir chauffant (SAR) en fonction de (A) la fréquence et pour deux amplitudes de champ données et (B) la taille des particules d'oxyde de fer pour trois fréquences données [41].

Outre le contrôle de la taille, l'anisotropie magnétique et l'aimantation à saturation des particules sont les paramètres clés gouvernant la capacité de chauffage des nanoparticules, mais sont difficilement modulables car intrinsèques au matériau. Des chercheurs de l'Université de Yonsei en Corée [18] ont réussi à faire varier ces paramètres pour augmenter de plus d'un facteur quatre la capacité de chauffage des nanoparticules usuelles. Pour cela, ils ont associé deux matériaux d'anisotropie différente au sein de la même nanoparticule sous forme de coeur@coquille : un coeur de forte anisotropie CoFe_2O_4 et une coquille de faible anisotropie MnFe_2O_4 . En effet, la Figure 1.14

montre que le pouvoir chauffant de nanoparticules $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ de 15 nm est quatre fois supérieur à celui de particules simples de CoFe_2O_4 ou de MnFe_2O_4 . Le couplage magnétique entre les deux matériaux s'est révélé particulièrement efficace pour optimiser la puissance de chauffe des nanoparticules.

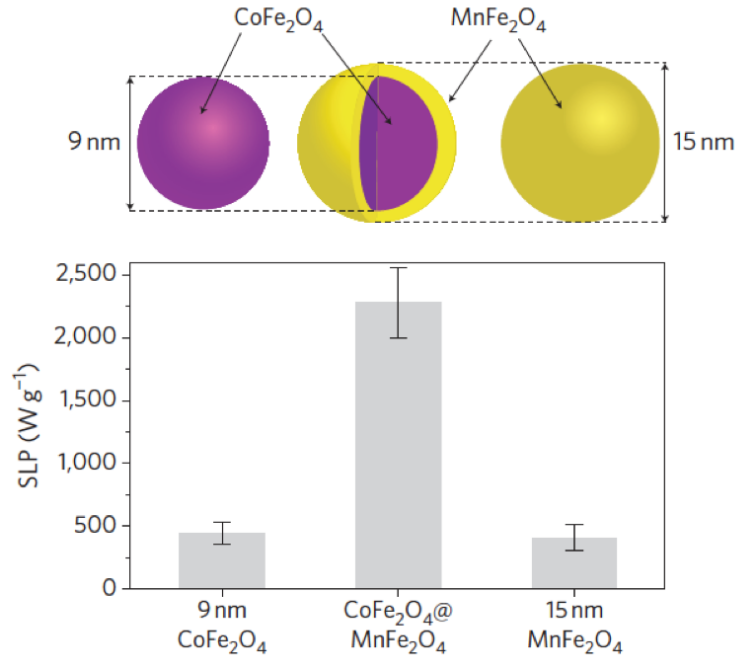


FIGURE 1.14 – Schéma de nanoparticules coeur@coquille $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ et comparaison de leur pouvoir chauffant (SLP) avec celui des particules simples CoFe_2O_4 et MnFe_2O_4 [18].

1.3 Synthèse des nanoparticules de ferrite

Comme nous l'avons vu dans le [Chapitre 1.2.1](#), l'anisotropie magnétique des nanoparticules est la résultante des énergies d'anisotropie magnétocristalline, de forme et de surface. Pour jouer sur l'anisotropie magnétique des nanoparticules, il est donc nécessaire de jouer sur la nature du matériau (on joue ainsi sur l'anisotropie magnétocristalline), sur la forme (et donc sur l'anisotropie de forme) et sur la taille des nanoparticules (pour jouer sur l'anisotropie de surface).

De nombreux procédés de synthèse de nanoparticules à base de ferrite spinelle sont décrits dans la littérature. Ce sont essentiellement des procédés de coprécipitation [6],[7], synthèse hydrothermale [11],[12], polyol [8],[9], microfluidique [14] ou décomposition à haute température [16],[17].

Dans ce chapitre, j'ai choisi de décrire ces procédés en présentant des articles qui montrent l'influence de la synthèse sur les propriétés magnétiques des nanoparticules et qui jouent sur l'énergie d'anisotropie du matériau obtenu.

1.3.1 Coprécipitation

Le procédé mis au point par René Massart dans les années 1980 [5] est une méthode de synthèse par chimie douce : il s'agit d'une coprécipitation alcaline d'ions M^{2+} et Fe^{3+} solubilisés initialement en milieu acide pour éviter la précipitation des hydroxydes amorphes et non magnétiques. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des nanoparticules de ferrite variées : maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [5], ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) [6], ferrite de manganèse (MnFe_2O_4) [42], ou ferrite mixte [43]. La taille des nanoparticules obtenues dépend des conditions expérimentales : base utilisée pour la coprécipitation, pH de la précipitation, ordre d'ajout (base dans le mélange acide ou l'inverse). Cette synthèse permet d'obtenir des nanoparticules qui sont des macro ions et qui sont donc stabilisées en milieu aqueux par répulsions électrostatiques. Le ferrofluide est stable à pH 7 lorsqu'on citrate les nanoparticules, ce qui est intéressant pour les applications biologiques [44]. Un des inconvénients de cette synthèse est que les particules obtenues n'ont pas une forme régulière (ce sont des petits "cailloux") et elles sont polydispersées en taille comme le montre la Figure 1.15. Pour réduire cette polydispersité, un procédé de tri en taille a été proposé [45].

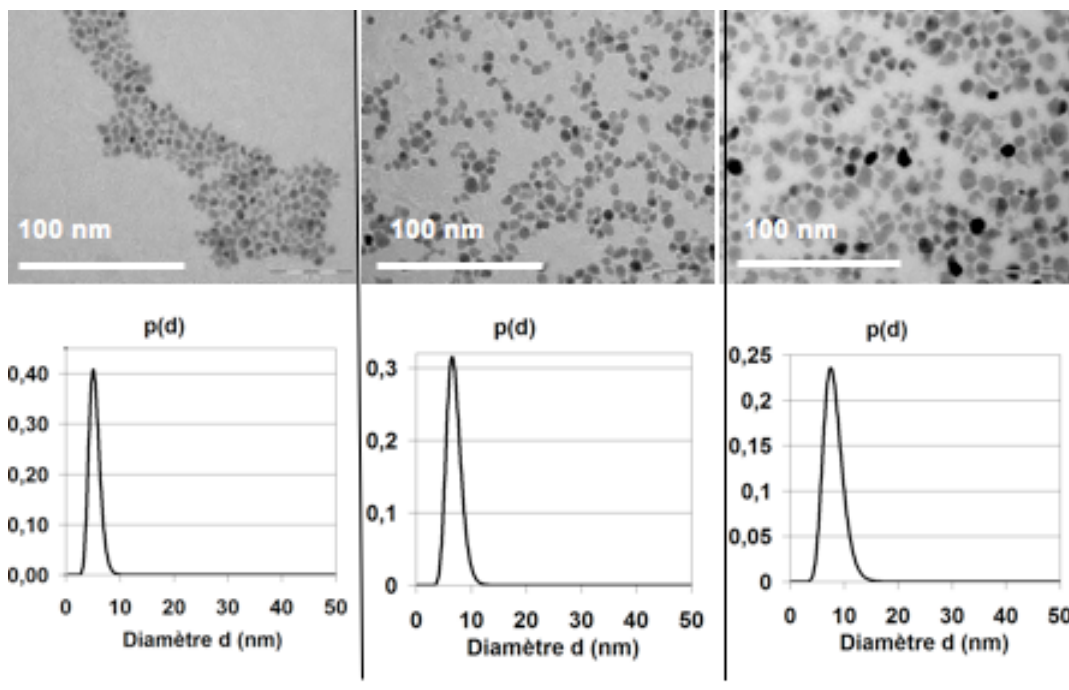


FIGURE 1.15 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de maghémite obtenues par coprécipitation et tri en taille [46].

Taille des particules

La modification de certains paramètres de synthèse permet de jouer sur la taille, la morphologie ou la cristallinité des particules, et donc sur leur énergie d'anisotropie. Pereira *et al.* [47] ont

ainsi montré que l'utilisation de nouvelles bases telles que l'isopropanolamine (MIPA) et la diisopropanolamine (DIPA) lors de la synthèse par coprécipitation, a permis d'obtenir des particules de ferrite MFe_2O_4 de tailles plus petites avec des propriétés magnétiques améliorées (voir [Tableau 1.3](#)). En effet, pour les particules de Fe_3O_4 , la constante d'anisotropie K_{eff} est de plus en plus élevée tandis que la taille des particules diminue, lorsqu'on remplace la soude par l'isopropanolamine puis par la diisopropanolamine. Lorsque la taille est divisée par deux, on retrouve ce facteur deux dans l'augmentation de la constante d'anisotropie. Pour le ferrite de cobalt, pour des tailles équivalentes obtenues avec l'isopropanolamine et la diisopropanolamine, il y a un facteur deux pour les constantes d'anisotropie. Les particules de ferrite synthétisées présentent des constantes d'anisotropie élevées pour de très petites tailles (entre 4,2 et 6,3 nm). L'isopropanolamine et la diisopropanolamine jouent un double rôle dans la coprécipitation en tant que base et agent complexant. Elles limitent la croissance des particules ce qui augmente leur surface spécifique et modifie leurs propriétés magnétiques.

Nanomatérial	d_{TEM} (nm)	σ_{TEM}	T_B (K)	M_s (emu/g) à 300K	$10^3 K_{eff}$ (J/m ³)
Fe_NaOH	8,6	0,2	96,0	58,0	116
Fe_MIPA	6,3	0,2	70,0	64,8	181
Fe_DIPA	4,9	0,3	43,5	60,4	250
Co_NaOH	18,6	0,1	286,4	48,8	29,7
Co_MIPA	4,8	0,2	149,2	46,0	878
Co_DIPA	4,2	0,3	89,4	30,6	1810

TABLE 1.3 – Propriétés magnétiques des nanoparticules MFe_2O_4 ($M = Fe$ ou Co) synthétisées avec différentes bases [47].

Bee *et al.* [48] ont également démontré qu'il est possible de diminuer la taille des nanoparticules obtenues en réalisant la coprécipitation en présence d'agents complexants. Les particules de maghémite ont été synthétisées en présence de citrate de sodium [48], et les particules de ferrite de cobalt en présence de tartrate [7]. Cet ajout avant l'addition de base dans le mélange d'ions métalliques permet de limiter la croissance des nanoparticules et de faire varier leur diamètre moyen. En fonction du pourcentage d'agent complexant ajouté, il est possible de moduler la taille moyenne des particules synthétisées. Lorsque la proportion d'agent complexant en début de synthèse augmente (R étant défini comme le rapport molaire entre la quantité d'agent complexant et la quantité totale d'ions métalliques), la taille des particules diminue (voir [Figure 1.16](#)).

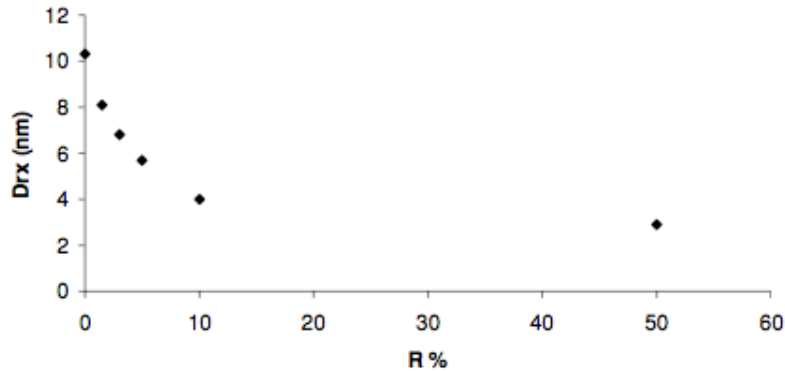


FIGURE 1.16 – Evolution du diamètre des nanoparticules de ferrite de cobalt en fonction de la quantité d’agent complexant ajouté [7].

Composition chimique des particules

Afin de modifier les propriétés magnétiques des particules synthétisées, une des méthodes utilisée par Biswal *et al.* [49] est de jouer sur les proportions de Fe^{2+} et Co^{2+} dans des particules $\text{Co}_{1-x}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_2\text{O}_4$. Ils ont ainsi démontré que lorsque la concentration en Co^{2+} augmente, l’aimantation à saturation des particules augmente jusqu’à atteindre un maximum de 90 emu/g pour $x = 0,75$ (voir Figure 1.17). Une augmentation supplémentaire de la concentration en ions Co^{2+} diminue l’aimantation. Des résultats similaires ont été observés pour le champ coercitif, indiquant que l’incorporation de cations Co^{2+} dans une matrice Fe-O améliorerait considérablement l’anisotropie magnétique des nanoparticules, avec un maximum pour les particules de formule $\text{Co}_{0,25}\text{Fe(II)}_{0,75}\text{Fe(III)}_2\text{O}_4$.

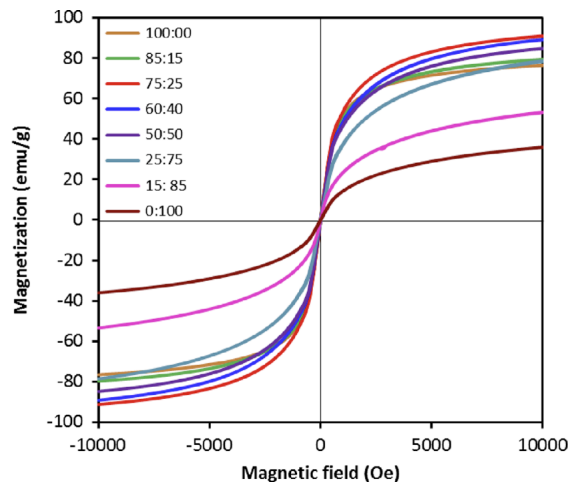


FIGURE 1.17 – Courbes d’aimantation à 300 K de nanoparticules de $\text{Co}_{1-x}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_2\text{O}_4$ avec différents ratios molaires de Fe^{2+} : Co^{2+} [49].

1.3.2 Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une étape supplémentaire à la synthèse par coprécipitation qui consiste en un traitement en autoclave dans un récipient en téflon (voir [Figure 1.18](#)) pouvant supporter de hautes températures.



FIGURE 1.18 – Autoclave utilisé pour le traitement hydrothermal.

Daou *et al.* [11] ont été les premiers à rajouter un traitement hydrothermal à 250°C après la coprécipitation à 70°C de Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ils ont ainsi obtenu des particules de magnétite de 39 nm lorsque le traitement hydrothermal durait 24h ([Figure 1.19 \(A\)](#)). Ces grosses particules alcalines présentent une aimantation à saturation plus élevée que celle des particules non traitées ([Figure 1.19 \(B\)](#)).

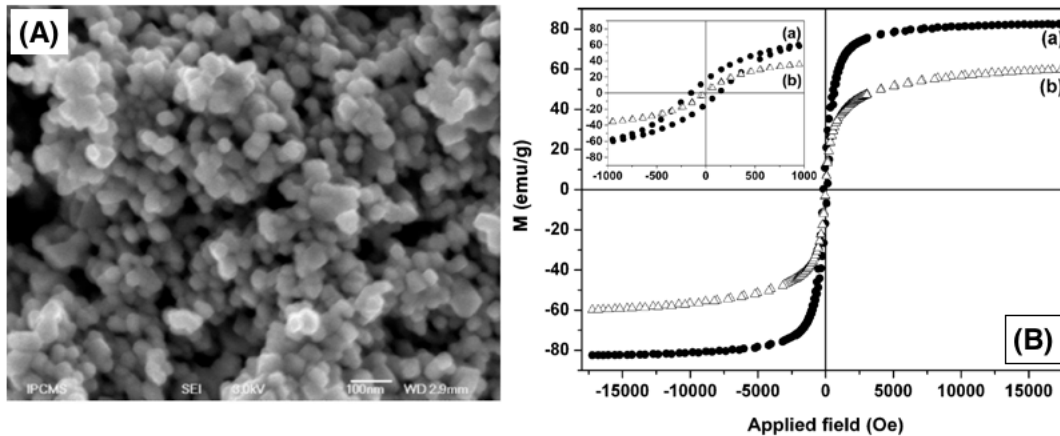


FIGURE 1.19 – (A) Image de microscopie électronique à balayage de nanoparticules de magnétite après un traitement hydrothermal de 24h. (B) Courbes d'aimantation à température ambiante de nanoparticules de magnétite (a) avant et (b) après traitement hydrothermal [11].

Influence du pH

Un des paramètres permettant de jouer sur la taille des particules en synthèse hydrothermale

est le pH de la solution en autoclave. Des nanoparticules de maghémite avec des tailles comprises entre 10 et 100 nm ont ainsi été obtenues par Horner *et al.* [12] (Figure 1.20).

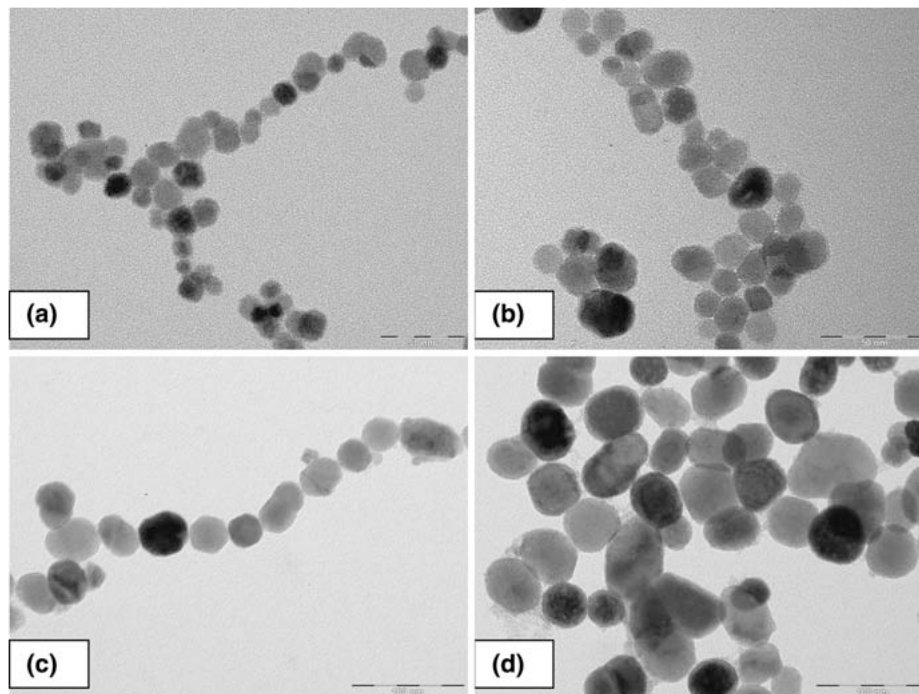


FIGURE 1.20 – Images MET de nanoparticules de maghémite obtenues après un traitement hydrothermal à 200°C avec (a) $t = 2\text{h}$, $\text{pH} = 12$ (particules stables); (b) $t = 2\text{h}$, $\text{pH} = 12$ (particules précipitées); (c) $t = 24\text{h}$, $\text{pH} = 12$; (d) $t = 2\text{h}$, $\text{pH} = 14$, avec t le temps d’incubation en autoclave [11].

Le [Tableau 1.4](#) montre que la taille des particules augmente avec le pH. L’alcanisation du mélange Fe^{2+} et Fe^{3+} à un pH plus élevé tend à augmenter le nombre de particules en solution, ce qui entraîne ensuite la formation de plus grosses particules durant le mûrissement d’Ostwald.

t (h)	$\text{pH} = 9,6$	$\text{pH} = 12$	$\text{pH} = 14$
2	–	13 nm/22 nm	52 nm
24	27 nm	55 nm	30 nm/110 nm

TABLE 1.4 – Taille des nanoparticules de maghémite obtenues à 200°C pour différentes valeurs de pH, avec t le temps d’incubation en autoclave [12].

Durée du traitement hydrothermal

En plus de la magnétite et de la maghémite, des nanoparticules de ferrite de cobalt ont été synthétisées par synthèse hydrothermale [50],[51]. Un autre paramètre permettant de moduler le

diamètre moyen des particules est la durée du traitement en bombe hydrothermale. Cabuil *et al.* [52] ont ainsi synthétisé des nanoparticules de ferrite de cobalt avec différents temps de chauffage hydrothermal (voir Figure 1.21). Plus le traitement dans l'autoclave est long, plus les particules grossissent par murissement d'Ostwald, et sont également plus sphériques et mieux cristallisées.

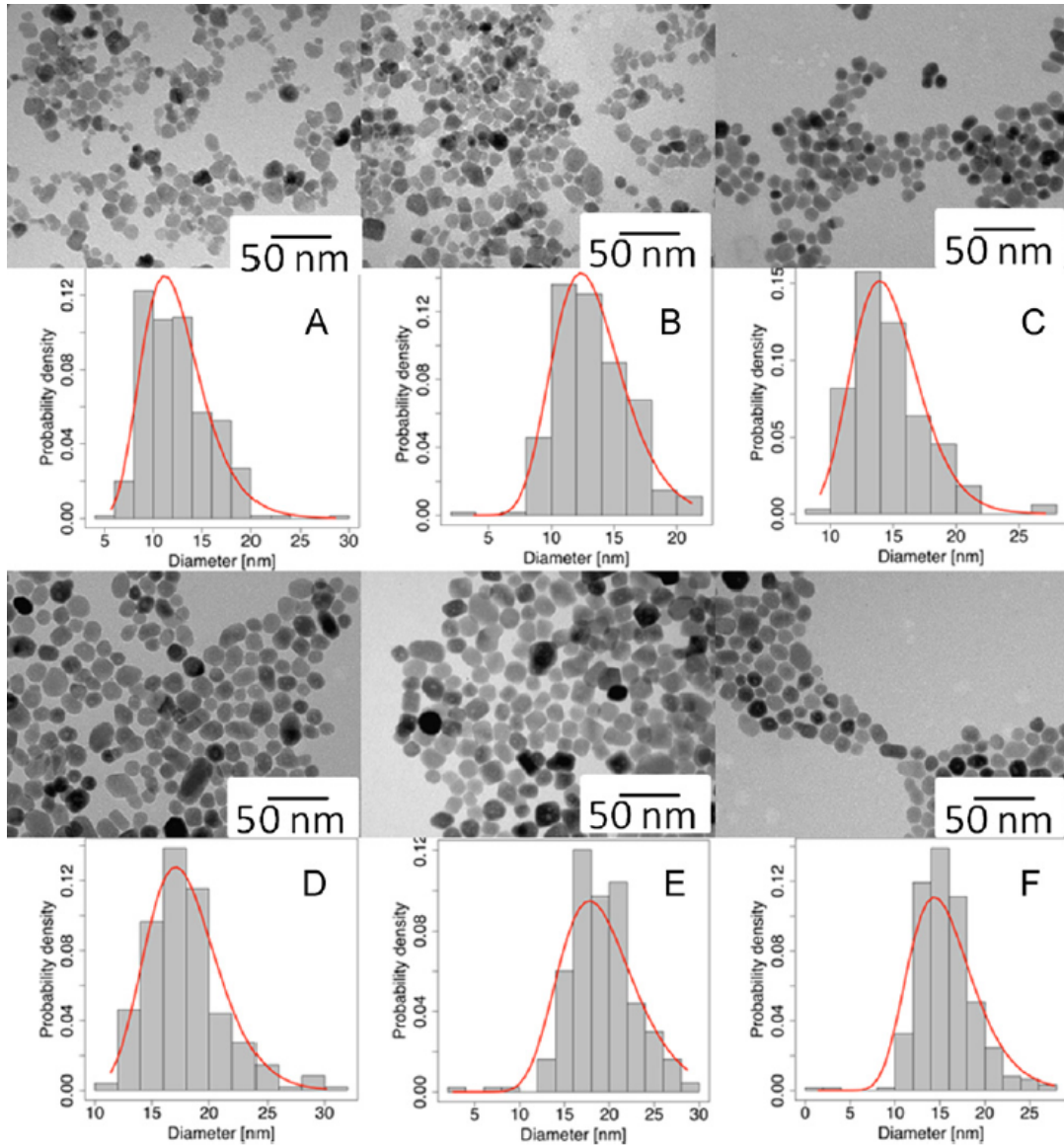


FIGURE 1.21 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 avec (A) chauffage classique à 100°C pendant 1h ; (B) Chauffage hydrothermal à 100°C pendant 1h ; (C) Chauffage hydrothermal à 200°C pendant 1h ; (D) Chauffage hydrothermal à 200°C pendant 24h ; (E) Chauffage hydrothermal à 200°C pendant 120h ; (F) Chauffage hydrothermal à 200°C pendant 24h en présence de citrate [52].

Nanoparticules mixtes et coeur@coquille

Pour moduler les propriétés magnétiques des nanoparticules, Almeida *et al.* [53] ont synthétisé des particules mixtes et coeur@coquille composées de cobalt (matériau dur) et nickel (matériau doux) par traitement hydrothermal. Pour les particules mixtes $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, un mélange d'une solution aqueuse de FeCl_3 , CoCl_2 et NiCl_2 a été chauffé en autoclave pendant 3h à $\text{pH} = 8$. Dans le cas des particules coeur@coquille, des suspensions de NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 précédemment synthétisées ont été utilisées en tant que coeur, et des solutions de $\text{CoCl}_2/\text{FeCl}_3$ et $\text{NiCl}_2/\text{FeCl}_3$ ajoutés respectivement, puis chauffées 3h à $\text{pH} = 8$.

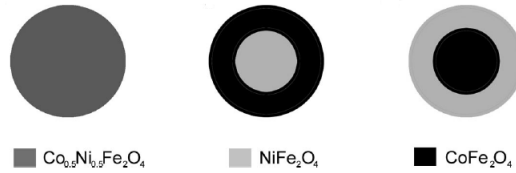


FIGURE 1.22 – Schémas de la composition en éléments des particules mixtes $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (CN_H), et des particules coeur@coquille $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (N_CC_S) et $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ (C_CN_S) [53].

A 300 K, le champ coercitif et l'aimantation rémanente des particules N_CC_S et C_CN_S ne sont pas nuls, contrairement aux particules mixtes CN_H . La structuration en coeur@coquille augmente l'anisotropie magnétique, ce qui se traduit par une ouverture du cycle d'hystérésis à température ambiante (voir Figure 1.23). Les particules mixtes sont superparamagnétiques à 300 K, alors que les particules coeur@coquille sont dans un état bloqué (ou partiellement bloqué). Cette caractéristique est très intéressante pour des applications en hyperthermie et traitements anti-cancéreux [54].

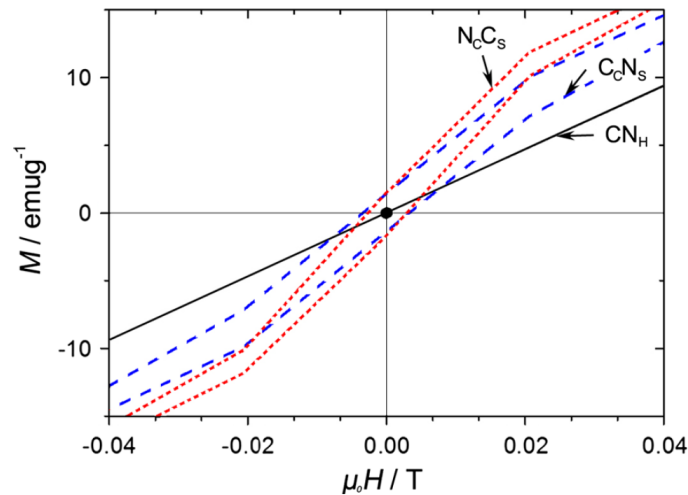


FIGURE 1.23 – Zoom sur les courbes d'aimantation et cycles d'hystérésis des nanoparticules CN_H , N_CC_S et C_CN_S à 300 K [53].

1.3.3 Procédés microfluidiques

Grâce à leurs dimensions réduites, les systèmes microfluidiques permettent d'obtenir de meilleures homogénéités en température et en concentration. De ce fait, les systèmes microfluidiques ont été utilisés pour contrôler la synthèse des nanoparticules inorganiques [55],[56]. Abou-Hassan *et al.* [13] ont proposé une synthèse de nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 par coprécipitation d'un mélange Fe (II) et Fe (III) dans un microréacteur coaxial (Figure 1.24). Le réacteur microfluidique en géométrie de flux coaxiaux, avec un flux de base entourant un flux central d'ions métalliques injectés avec des débits volumiques Q_{in} et Q_{out} respectivement, permet de contrôler la cinétique de précipitation.

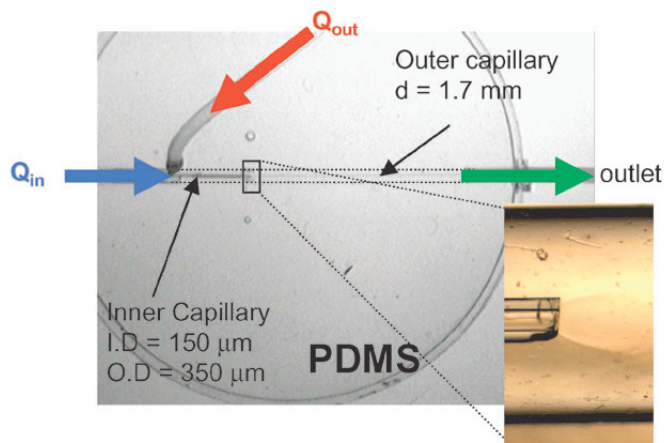


FIGURE 1.24 – Microréacteur coaxial fonctionnant sous un régime laminaire. L'image encadrée montre la sortie du capillaire intérieur contenant la solution de Fe (II) et Fe (III) qui s'écoule dans le flux d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium [13].

Pour la synthèse de nanoparticules de ferrite de cobalt, deux microréacteurs ont été mis en série [14] (Figure 1.25). Le premier réacteur permet le mélange des réactifs (sels métalliques et base) et la précipitation des hydroxydes à température ambiante. Le second réacteur est maintenu à 98°C et permet la transformation instantanée des hydroxydes amorphes et non magnétiques en ferrites de structure spinelle.

Des nanoparticules de ferrite de cobalt ont ainsi été synthétisées par cette technique. La Figure 1.26 présente les images MET et distributions lognormales en taille des nanoparticules de CoFe_2O_4 obtenues en microfluidique (16 minutes, à 98°C), par coprécipitation (chauffage 2h à 100°C) et procédé hydrothermal (chauffage en autoclave à 200°C pendant 50 minutes). La microfluidique permet d'obtenir des nanoparticules de tailles et morphologies comparables aux autres procédés, mais avec un temps de synthèse beaucoup plus court.

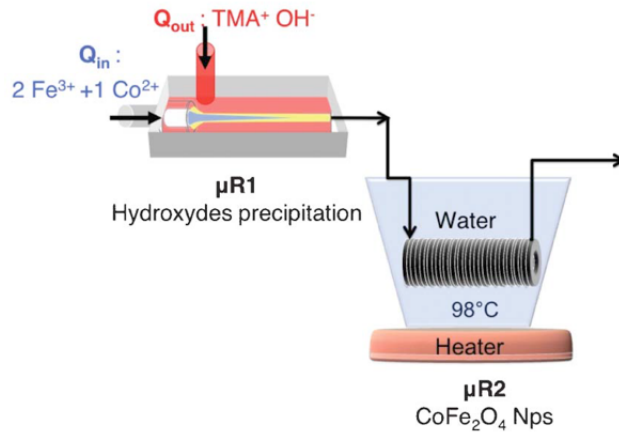


FIGURE 1.25 – Réacteur microfluidique pour la synthèse de nanoparticules de ferrite de cobalt, avec TMAOH = hydroxyde de tétraméthylammonium [14].

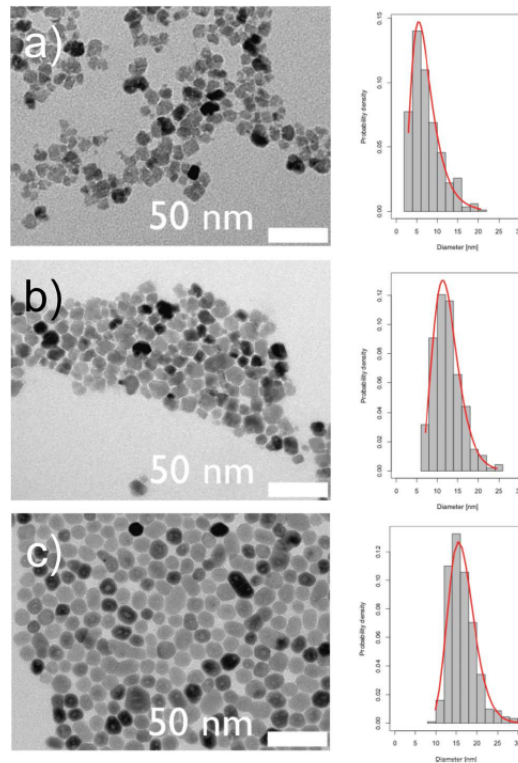


FIGURE 1.26 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 obtenues avec (a) un réacteur microfluidique, (b) par coprécipitation, et (c) par traitement hydrothermal [14].

1.3.4 Procédé polyol

Le procédé polyol, mis au point initialement par Fievet *et al.* [57], est une décomposition à haute température d'ions M^{2+} et Fe^{3+} en présence d'une base dans un solvant polyol tel que le diéthylène glycol ou l'éthylène glycol. Différentes nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être synthétisées par ce procédé telles que $CoFe_2O_4$ [8],[58], $MnFe_2O_4$ [9], $NiFe_2O_4$ [59] ou $ZnFe_2O_4$ [60],[61]. Cette synthèse permet d'obtenir des particules monodisperse et bien cristallisées comme le montre la Figure 1.27. Le polyol joue le rôle de solvant, d'agent complexant et de tensioactif, qui limite la croissance des particules et empêche leur agrégation [62].

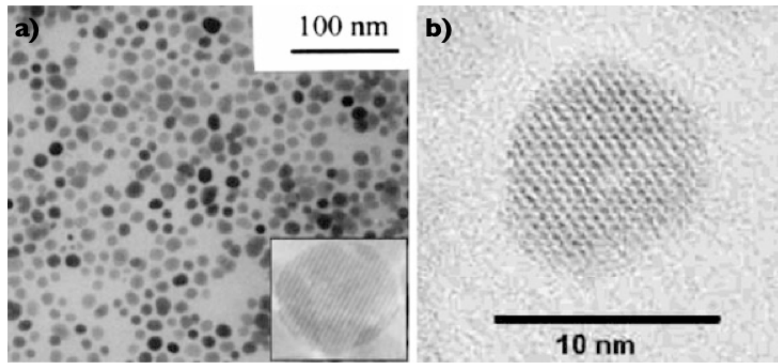


FIGURE 1.27 – Images MET de nanoparticules de ferrites de (a) $ZnFe_2O_4$ [60] et (b) $MnFe_2O_4$ [9] obtenues par le procédé polyol et montrant leur cristallinité.

Taille des particules

Des nanoparticules de $CoFe_2O_4$ de tailles comprises entre 2,4 et 6,1 nm ont été obtenues par hydrolyse forcée en jouant sur le rapport molaire eau/métal [63]. A 5 K, l'aimantation à saturation augmente quand la taille des particules augmente jusqu'à atteindre un plateau de 85 emu/g (Tableau 1.5), qui est proche de la valeur du matériau massif ($M_s = 80-93$ emu/g [64]). Cette méthode permet donc d'obtenir des particules de petites tailles, bien cristallisées, avec des propriétés magnétiques similaires à celles de particules plus grosses obtenues par d'autres voies de synthèse [65],[66],[67].

Echantillon	Taille (nm)	M_{sat} [5K] (emu/g)
(a)	6,1	85,0
(b)	5,5	82,2
(c)	3,8	77,5
(d)	2,4	47,7

TABLE 1.5 – Aimantation à saturation de nanoparticules de $CoFe_2O_4$ de différentes tailles [63].

Nanofleurs

Un autre avantage de cette synthèse est que suivant le polyol utilisé, des morphologies différentes peuvent être obtenues [68]. Ainsi, dans le diéthylène glycol (DEG), les particules sont sphériques et de petite taille (de l'ordre de 5 nm) alors que dans un mélange 50/50 de DEG et de NMDEA (N-méthyl-diéthanolamine) les particules ont une morphologie de fleurs avec une taille d'environ 20 nm (Figure 1.28 (b)).

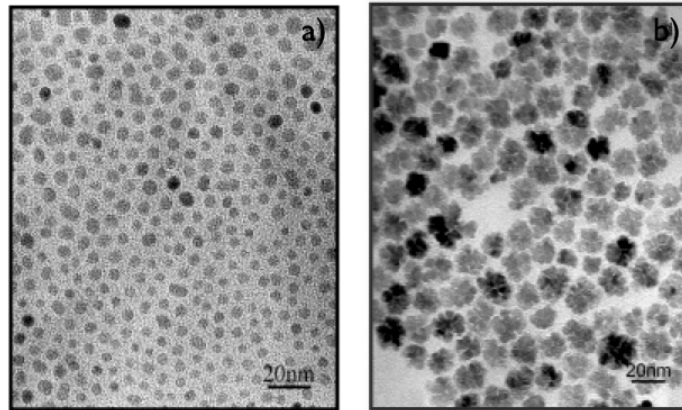


FIGURE 1.28 – Images MET de nanoparticules de Fe_3O_4 obtenues par le procédé polyol (a) dans le DEG pur, et (b) dans un mélange DEG/NMDEA [68].

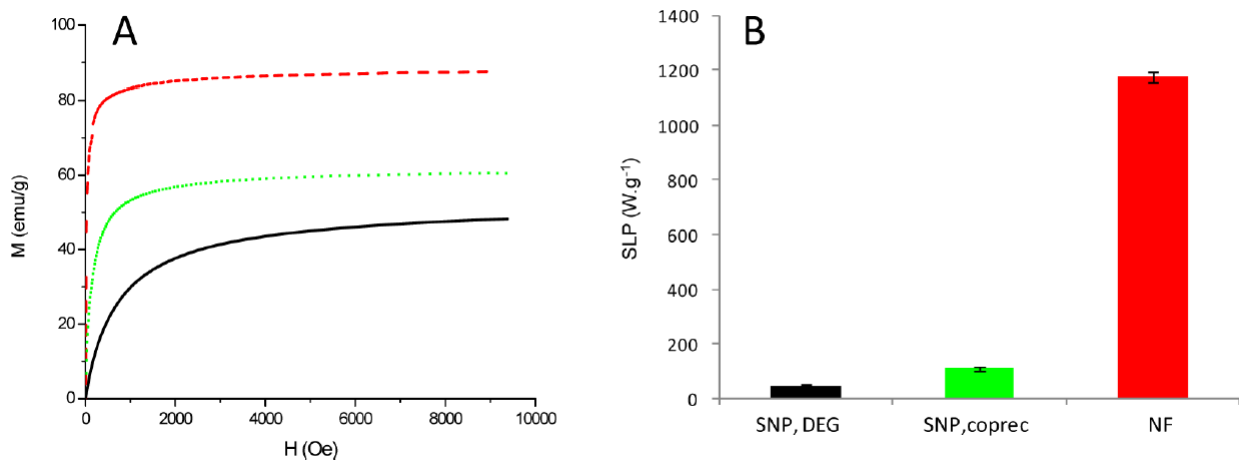


FIGURE 1.29 – (A) Courbes d'aimantation de nanoparticules synthétisées par coprécipitation (courbe verte), dans le DEG (courbe noire) et nanofleurs synthétisées dans un mélange DEG/NMDEA (courbe rouge). (B) Pouvoir chauffant (SLP) des trois types de particules (champ magnétique de 21,5 kA/m et fréquence de 700 kHz), avec SNP = nanoparticules sphériques de maghémite et NF = nanofleurs [69].

Hugounenq *et al.* [69] ont montré que les particules de maghémite avec une morphologie en fleurs présentaient des propriétés magnétiques améliorées, notamment une aimantation à saturation deux fois plus élevée que celle des particules de maghémite synthétisées par coprécipitation (voir Figure 1.29). De plus, ces nanofleurs ont un pouvoir chauffant très important, avec des valeurs de SLP allant jusqu'à 1900 W/g, ce qui est intéressant pour les applications en hyperthermie et les traitements anti-cancéreux.

Nanoparticules mixtes

Giri *et al.* [70] ont synthétisé des nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (avec x compris entre 0 et 0,8) dans l'éthylène glycol par chauffage microondes. La figure montre l'évolution de la taille cristalline des particules en fonction de la proportion en zinc des particules mixtes. L'augmentation de la concentration en zinc diminue la taille des nanoparticules, qui passe de 30 nm pour $x \sim 0$, à 15 nm pour $x \sim 0,8$. La même tendance a été observée pour des particules mixtes de ferrite de manganèse et ferrite de zinc préparées par coprécipitation [43].

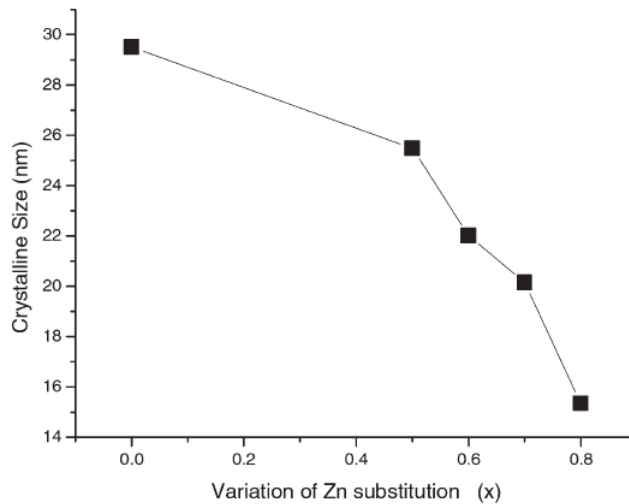


FIGURE 1.30 – Evolution de la taille cristalline en fonction de la proportion en zinc (x) de nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, avec x compris entre 0 et 0,8 [70].

Nanoparticules coeur@coquille

Pour jouer sur les propriétés magnétiques des particules et leur pouvoir chauffant, Yelenich *et al.* [71] ont synthétisé des nanoparticules coeur@coquille $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avec différentes épaisseurs de coquille, dans le diéthylène glycol. Le Tableau 1.6 montre que la taille des particules augmente bien lorsqu'une coquille de ferrite de cobalt est ajoutée sur le coeur de maghémite. Le champ coercitif des nanoparticules coeur@coquille a une valeur intermédiaire entre celles des particules $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ et CoFe_2O_4 .

Ferrite	d_{MET} (nm)	σ_{MET} (nm)	Hc [10K] (Oe)
CoFe ₂ O ₄	2-4	0,5	9082
γ Fe ₂ O ₃	3-5	0,5	217,9
γ Fe ₂ O ₃ @CoFe ₂ O ₄ (coquille \sim 1 nm)	5-8	1,1	6601,0

TABLE 1.6 – Taille et champ coercitif de nanoparticules coeur et coeur@coquille composées de maghémite et de ferrite de cobalt [71].

La Figure 1.31 montre l'évolution de la température de chauffe de nanoparticules de γ Fe₂O₃, CoFe₂O₄, et γ Fe₂O₃@CoFe₂O₄ de différentes épaisseurs, en fonction du temps de résidence sous un champ magnétique alternatif (300 kHz et 7,7 kA/m). Le pouvoir chauffant des particules coeur@coquille est entre dix à cinquante fois plus élevé que celui des particules de coeur γ Fe₂O₃ et CoFe₂O₄. De plus, lorsque l'épaisseur de la coquille de ferrite de cobalt augmente, le pouvoir chauffant des nanoparticules γ Fe₂O₃@CoFe₂O₄ augmente. Ainsi, les particules coeur@coquille présentent des résultats prometteurs pour l'hyperthermie biomédicale.

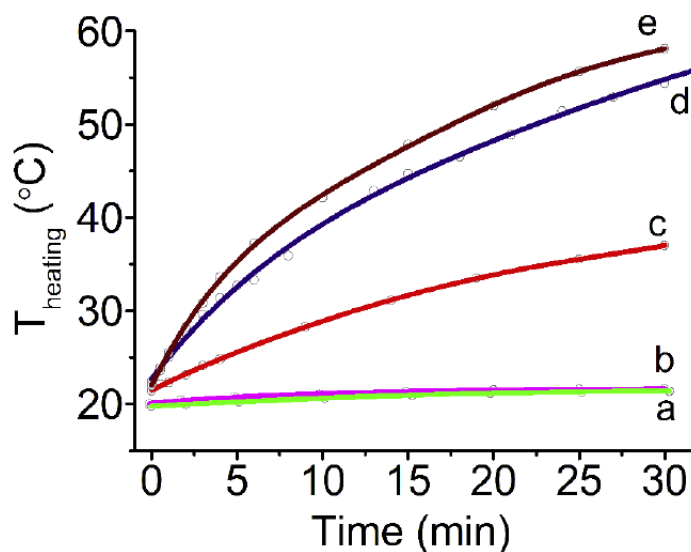


FIGURE 1.31 – Evolution de la température de chauffe de nanoparticules de (a) CoFe₂O₄, (b) γ Fe₂O₃, (c) γ Fe₂O₃@CoFe₂O₄ avec une épaisseur de coquille de 3,5 nm, (d) γ Fe₂O₃@CoFe₂O₄ avec une épaisseur de coquille de 2,5 nm, (e) γ Fe₂O₃@CoFe₂O₄ avec une épaisseur de coquille de 1 nm, en fonction du temps de résidence sous un champ magnétique alternatif (300 kHz et 7,7 kA/m) [71].

1.3.5 Décomposition thermique à haute température

La décomposition thermique à haute température est un procédé de décomposition de complexes à la température de reflux du solvant [72]. Ces complexes peuvent être des complexes acétylacétonates [73], mais également stéarate [74] ou oléate [75]. Les solvants utilisés sont variés (benzyl éther, phényl éther, octadécène,...) mais ils présentent tous une température d'ébullition élevée (Figure 1.7) [74].

Solvant	Température d'ébullition
Octyl éther	287°C
Hexadécane	274°C
Octadécène	318°C
Eicosène	330°C
Hexadécanol	344°C
Docosène	365°C

TABLE 1.7 – Températures d'ébullition des différents solvants utilisés dans les procédés de décompositions thermiques à haute température [74].

Ce procédé permet d'obtenir des particules de ferrite MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Ni...$) monodisperse car les étapes de nucléation et de croissance sont décorréliées [76]. En effet, dans le cas des complexes acétylacétonates, ils commencent à se décomposer à partir de 200°C créant ainsi des germes qui vont ensuite se condenser à plus haute température. L'inconvénient de cette synthèse est qu'un grand nombre de précurseurs sont réduits lors de l'étape de nucléation, et seule une petite quantité de précurseurs sera disponible pour l'étape de croissance (Figure 1.32 (a)). Ainsi, les particules synthétisées par ce procédé ont une taille limite de 12 nm.

Pour augmenter cette taille limite, Muscas *et al.* [76] ont travaillé sous atmosphère contrôlée. La diminution de la quantité d'oxygène dans le milieu réactionnel réduit la réactivité des précurseurs, la nucléation est donc plus lente. Celle-ci n'est pas encore terminée quand l'étape de croissance débute, et deux tailles de particules sont synthétisées (Figure 1.32 (b)). En augmentant le temps de synthèse, une dernière étape de mûrissement d'Ostwald permet de redécomposer les plus petites particules pour qu'elles se recondensent sur les plus grosses.

Une autre méthode permettant d'augmenter la taille des particules est la croissance sur germes [15]. Le principe est de faire croître une deuxième couche de MFe_2O_4 sur des nanoparticules de

ferrite synthétisées précédemment (Figure 1.33). Les particules obtenues peuvent ainsi atteindre une taille de 20 nm.

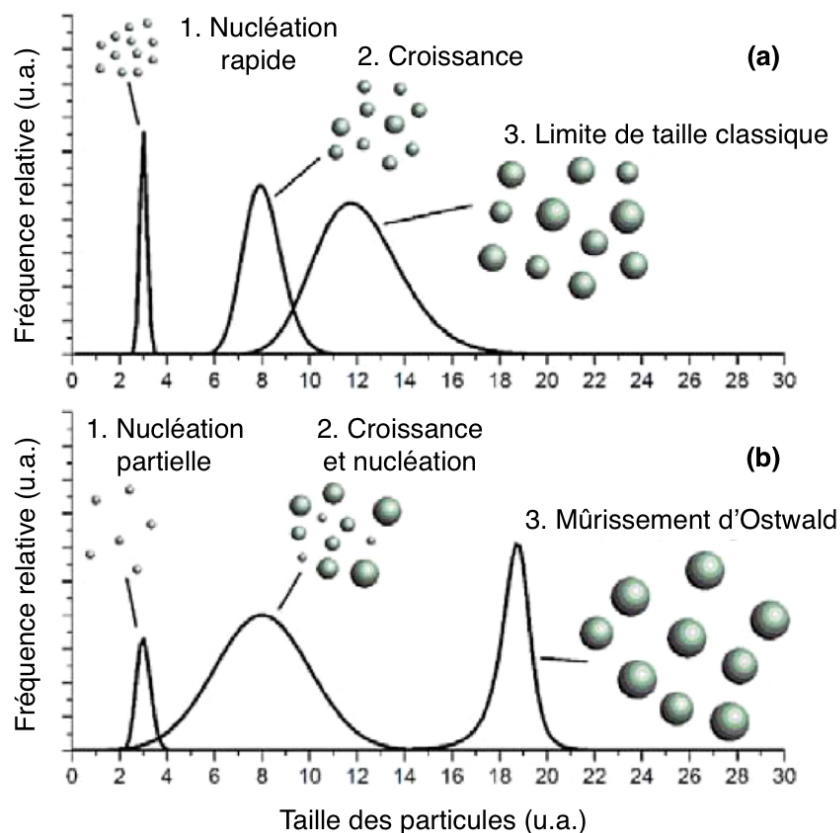


FIGURE 1.32 – Les différentes étapes d’une synthèse par décomposition thermique à haute température (a) classique et (b) sous atmosphère contrôlée [76].

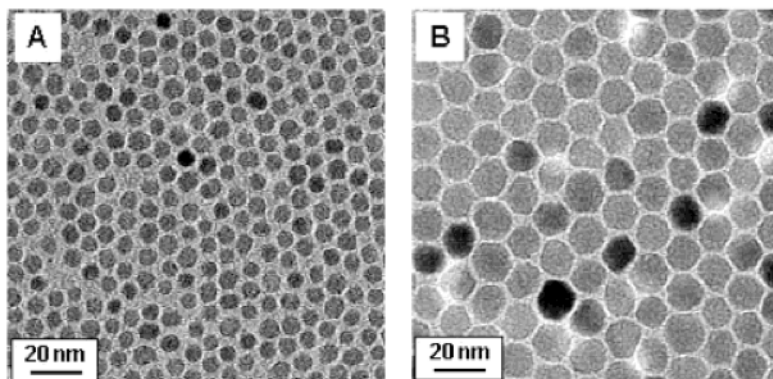


FIGURE 1.33 – Images MET de nanoparticules de Fe_3O_4 de (A) 6 nm et (B) 12 nm [15].

Morphologie des particules

La décomposition thermique à haute température permet également d'obtenir des nanoparticules ayant une morphologie contrôlée [17] (Figure 1.34). En jouant sur les paramètres de synthèse (température du palier, temps de synthèse, quantité de tensioactifs...) les particules obtenues peuvent être sphériques ou cubiques [77].

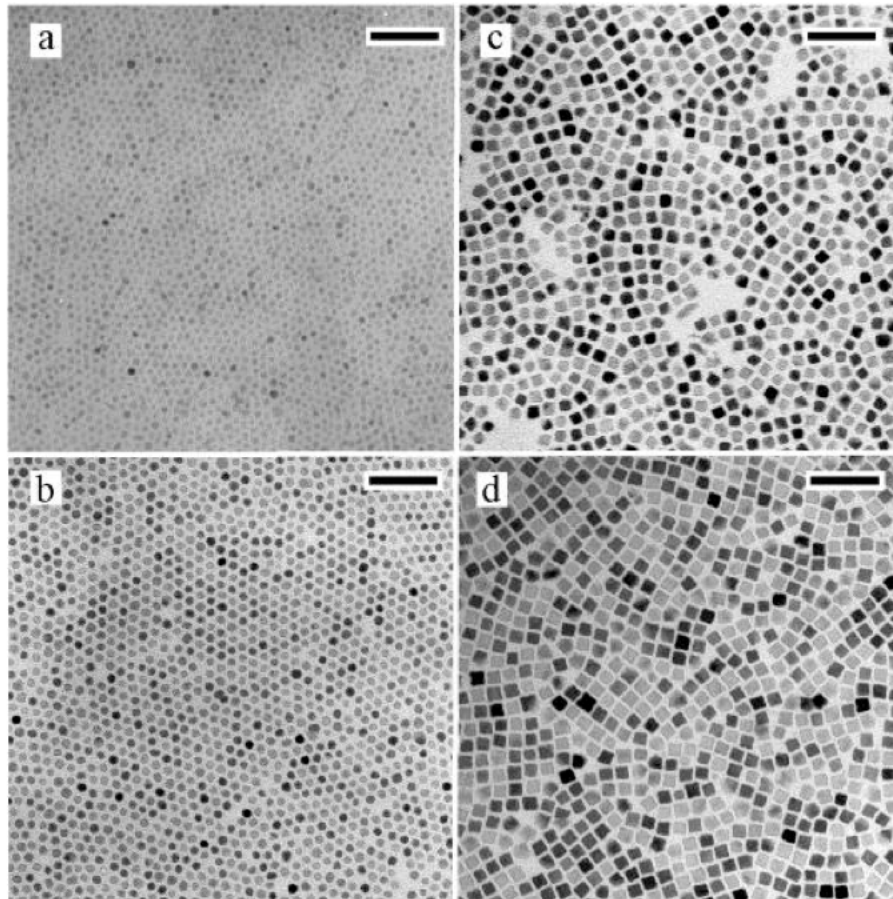


FIGURE 1.34 – Images MET avec une barre d'échelle de 50 nm. Nanoparticules de CoFe_2O_4 sphériques de (a) 5,2 nm, (b) 7,9 nm, et cubiques de (c) 9,1 nm et (d) 10,9 nm [17].

La morphologie et la taille des particules ont une influence sur leurs propriétés magnétiques (Figure 1.35). Les aimantations à saturation et rémanente augmentent lorsque la taille des particules augmente, sans différence entre les particules cubiques ou sphériques. L'augmentation du champ coercitif n'est pas linéaire avec la taille, et présente un maximum pour des particules de 10 nm. De plus, les nanocubes ont un champ coercitif plus faible que les nanosphères.

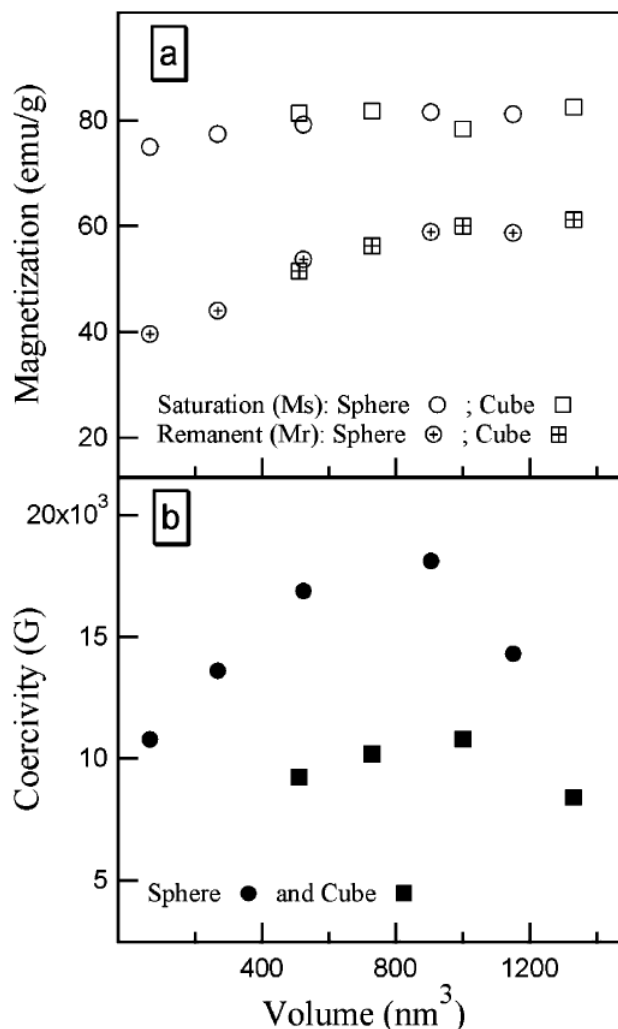


FIGURE 1.35 – (a) Aimantations à saturation et rémanente, et (b) champ coercitif en fonction du volume des nanoparticules cubiques ou sphériques [17].

Nanoparticules coeur@coquille

Pour moduler l'énergie d'anisotropie, de nouveaux matériaux bimétalliques ont été synthétisés. L'idée est d'associer au sein de la même particule des matériaux présentant des propriétés magnétiques intrinsèques différentes. Ainsi, Masala *et al.* [78] ont synthétisé des nanoparticules coeur@coquille $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $Zn\text{Fe}_2\text{O}_4@Co\text{Fe}_2\text{O}_4$ par décomposition thermique à haute température et croissance sur germes. Les particules obtenues ont des tailles comprises entre 5 et 7 nm. La Figure 1.36 montre que les champs coercitifs à 5 K des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ dans la paraffine, sont respectivement 16 kOe et 10 kOe. Ainsi, le champ coercitif diminue lorsqu'une coquille de zinc est ajoutée sur un coeur de cobalt.

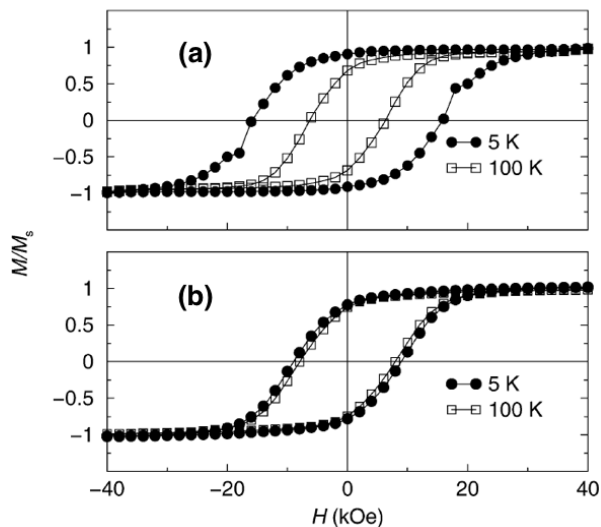


FIGURE 1.36 – Cycles d’hystérésis de nanoparticules (a) CoFe_2O_4 et (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ dispersées dans la paraffine [78].

Nanoparticules mixtes

Un autre type de matériau bimétallique permettant de jouer sur l’énergie d’anisotropie sont les ferrites mixtes. Fantechi *et al.* [79] ont synthétisé des nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Fe}_{8/3-2x/3}\text{O}_4$ pour voir l’effet du dopage de la maghémite par du cobalt. Neuf types de ferrites mixtes de taille moyenne de 5-6 nm, avec un x compris entre 0 et 1, ont été synthétisés. Lorsque la quantité de cobalt dans les particules augmente, la constante d’anisotropie augmente jusqu’à atteindre un maximum pour $x = 0,66$ (voir Figure 1.37). L’évolution est similaire dans le cas des particules sous forme de poudre ou dispersées dans le polyméthylméthacrylate.

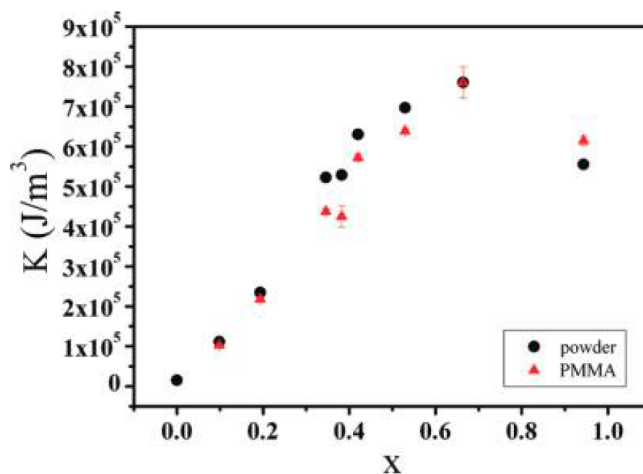


FIGURE 1.37 – Constante d’anisotropie de nanoparticules $\text{Co}_x\text{Fe}_{8/3-2x/3}\text{O}_4$ poudres et dispersées dans le polyméthylméthacrylate (PMMA) en fonction de la proportion de cobalt x [79].

Afin de contrôler l'énergie d'anisotropie des nanoparticules, Song et Zhang [80] ont synthétisé des coeur@coquille bimétalliques constitués d'un matériau doux MnFe_2O_4 et d'un matériau dur CoFe_2O_4 , avec différentes épaisseurs de coquille. Pour confirmer la structure coeur@coquille de leurs particules, ils ont comparé leurs propriétés magnétiques à un mélange binaire (mélange physique de particules $\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$) et à des particules mixtes (mélange chimique de particules $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). La forme des cycles d'hystérésis des mélanges binaires est très différente de celle obtenue pour des particules mixtes ou coeur@coquille (Figure 1.38 (a)) avec une "compression" de la courbe autour de 0 kOe. Pour les particules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, le champ coercitif augmente avec x de façon similaire aux particules de Fantechi *et al.* (voir précédemment) avec un maximum pour $x = 0,5$ (Figure 1.38 (b)).

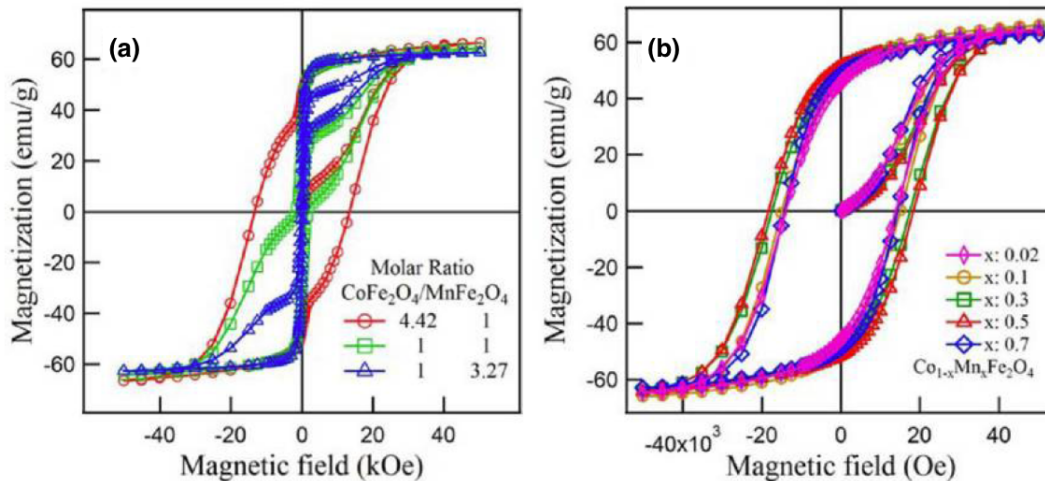


FIGURE 1.38 – Cycles d'hystérésis à 5 K de nanoparticules (a) binaires $\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ et (b) mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [80].

Song et Zhang ont synthétisé deux types de particules coeur@coquille : $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avec un coeur doux et une coquille dure et $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ avec un coeur dur et une coquille douce. Les particules de coeur MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 avec une taille de 6 nm ont été obtenues et l'épaisseur des coquilles modulée de 0,5 à 3 nm. La Figure 1.39 montre que lorsque l'épaisseur de la coquille de cobalt augmente, le champ coercitif augmente, et à l'inverse lorsque l'épaisseur de la coquille de manganèse augmente, le champ coercitif diminue. Les auteurs ont ainsi proposé un modèle simple permettant de déterminer le champ coercitif des coeur@coquille selon les proportions de matériau doux et de matériau dur dans la particule.

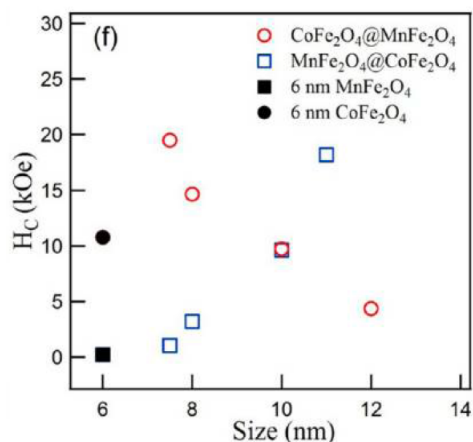


FIGURE 1.39 – Evolution du champ coercitif en fonction de l'épaisseur de la coquille pour des nanoparticules $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$ [80].

Hyperthermie des nanoparticules coeur@coquille

Lee *et al.* [18] ont montré que les particules coeur@coquille étaient de nouveaux matériaux très intéressants pour des applications en hyperthermie. En effet, ils ont synthétisé et comparé le pouvoir chauffant de différentes nanoparticules coeur@coquille $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4@Fe_3O_4$, $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$, $Fe_3O_4@CoFe_2O_4$ et $Zn_{0,4}Co_{0,6}Fe_2O_4@Zn_{0,4}Mn_{0,6}Fe_2O_4$ de taille moyenne de 15 nm.

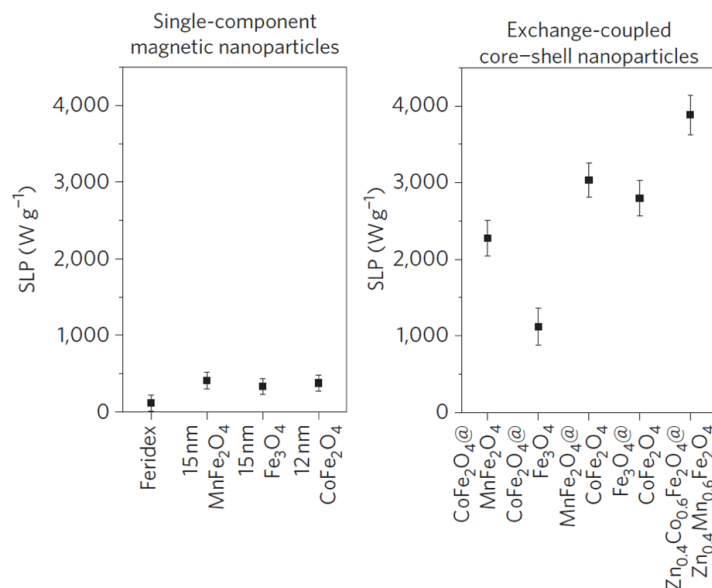


FIGURE 1.40 – Comparaison des pouvoirs chauffants (SLP) entre les particules de coeur $MnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ et les particules coeur@coquille $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4@Fe_3O_4$, $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$, $Fe_3O_4@CoFe_2O_4$ et $Zn_{0,4}Co_{0,6}Fe_2O_4@Zn_{0,4}Mn_{0,6}Fe_2O_4$ [18].

La [Figure 1.40](#) montre que les particules coeur@coquille ont un pouvoir chauffant deux à quatre fois plus élevé que celui des particules de ferrite simples. Par ailleurs, les coeur@coquille avec un coeur doux et une coquille dure, tels que $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sont plus efficaces que les particules avec un coeur dur et une coquille douce.

Des résultats similaires ont été obtenus par Angelakeris *et al.* [81] qui ont synthétisé des nanoparticules $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ de 16 nm et $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ de 26 nm. La [Figure 1.41](#) montre que les particules coeur@coquille ont des pouvoirs chauffant plus élevés que ceux des particules de coeur MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 . Comme l'ont observé Lee *et al.* la valeur du SLP des nanoparticules avec un coeur de manganèse et une coquille de cobalt est supérieure à celle du coeur@coquille inverse $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$.

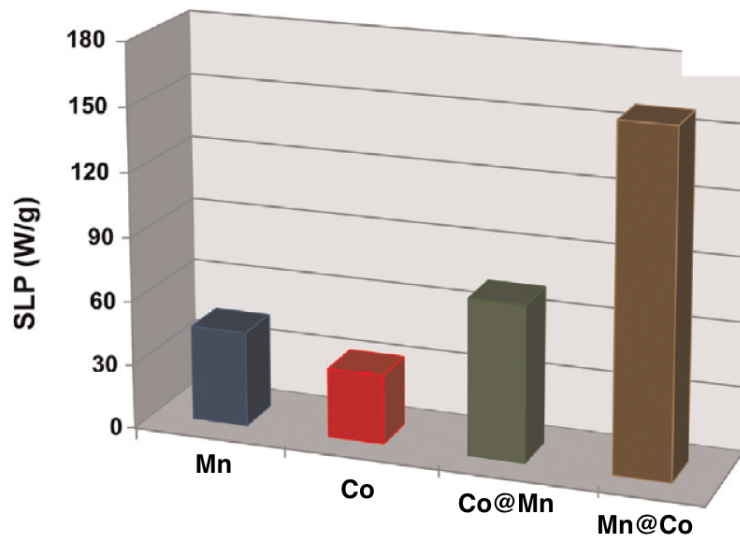


FIGURE 1.41 – Comparaison des pouvoirs chauffant (SLP) en fonction de la composition des nanoparticules simples (MnFe_2O_4 ou CoFe_2O_4) et coeur@coquille ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ou $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$) [81].

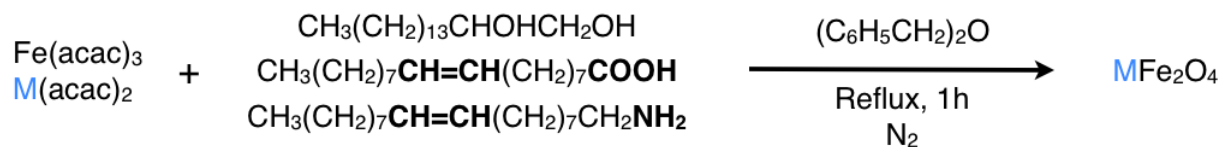
Les nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques sont donc des nouveaux matériaux très prometteurs notamment pour leurs applications en hyperthermie. La synthèse et l'étude des propriétés magnétiques de ces particules, constituées d'un matériau doux et d'un matériau dur, sont en pleine expansion [82]. Des nanoparticules coeur@coquille avec d'autres métaux constituées d'un coeur doux et d'une coquille dure peuvent être synthétisées, mais également des systèmes plus complexes comme des coeur@coquille@coquille.

Synthèse et propriétés de nanoparticules magnétiques : procédé "ACAC"

Pour synthétiser des nanoparticules magnétiques de structure spinelle MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Zn, Ni...$), nous avons choisi la décomposition de précurseurs acétylacétonates à haute température, que l'on appellera dans la suite du manuscrit le procédé "ACAC", les nanoparticules obtenues par cette méthode étant monodisperse avec une morphologie contrôlée, et stabilisées dans un solvant organique [15]. Lors de mon arrivée au laboratoire PHENIX, le procédé "ACAC" n'était pas développé au sein du laboratoire, et il a donc d'abord fallu s'approprier la méthode et le protocole de synthèse. Nous avons ensuite caractérisé chimiquement et magnétiquement les différentes nanoparticules de ferrites synthétisées, et la modification des paramètres de synthèse nous a permis de jouer sur la taille et la morphologie des particules.

2.1 Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ferrite MFe_2O_4

Le procédé "ACAC" est une décomposition thermique à haute température ($\sim 300^\circ C$) de complexes de coordination $M(acac)_n$ constitués d'un métal de transition ($M = Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}...$) et de ligands acétylacétonates ($C_5H_7O_2^{2-}$), en présence d'acide oléique et d'oleylamine, tensioactifs qui permettent de stabiliser les particules dans l'heptane à la fin de la synthèse. La synthèse est réalisée en présence d'hexadécane diol qui permet d'amorcer la réaction en favorisant la décomposition des précurseurs métalliques acétylacétonates. Le solvant utilisé est le dibenzylether car sa température d'ébullition ($298^\circ C$) est supérieure à celle de décomposition des précurseurs (voir [Tableau 2.1](#)). La réaction est réalisée en maintenant la solution à la température de reflux du solvant pendant 1h sous flux d'un gaz inerte (N_2). L'équation de la réaction "ACAC" est la suivante (voir [ANNEXE B](#) pour les formules développées des réactifs) :



Cette méthode de synthèse a été choisie car elle permet d'obtenir des nanoparticules sphériques et monodisperse* stabilisées dans un solvant organique [15]. La taille et la forme des particules obtenues dépendent de différents paramètres tels que la quantité de précurseurs, la température ou la durée du traitement thermique [17]. Elles dépendent également des rapports acide oléique / oleylamine, et de la présence ou non d'hexadécanediol.

Précurseur	$T_{fusion}(^{\circ}C)$	Masse molaire (g/mol)
Fe(acac) ₃	180-182	353,17
Fe(acac) ₂	175	254,06
Co(acac) ₂	165-170	257,15
Mn(acac) ₂	248-250	253,15
Zn(acac) ₂	135-138	263,61
Ni(acac) ₂	230	256,91

TABLE 2.1 – Température de fusion et masse molaire des précurseurs "ACAC" (référence Sigma-Aldrich).

2.1.1 Synthèse de nanoparticules de ferrite MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn, Zn et Ni)

Dans le procédé "ACAC" développé par Sun *et al.* [15] un palier à 200°C est réalisé. Nous avons choisi de supprimer ce palier pour réaliser la synthèse en une seule étape. Nous avons également supprimé le contrôle de la rampe et avons préféré un chauffage rapide. Le montage expérimental est schématisé Figure 2.1. Plusieurs précurseurs acétylacétonates ont été utilisés afin d'obtenir différentes nanoparticules de ferrite MFe_2O_4 avec M = Fe, Co, Mn, Zn et Ni.

Réactifs

Fe(acac)₃ ≥ 99,9%, Fe(acac)₂, Co(acac)₂, Mn(acac)₂, Zn(acac)₂, Ni(acac)₂, 1,2-Hexadécanediol 90% fournis par Sigma-Adrich, acide oléique, dibenzylether ≥ 98%, heptane (LC-MS Chromasolv) fournis par Fluka, oleylamine 80-90% par Acros Organics et éthanol technique 96% par VWR. Les produits CMR (cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction) ont été manipulés avec gants et masque de protection sous hotte.

*. Dans notre cas $\sigma \sim 0,2$ même si rigoureusement la monodispersité est définie comme $\sigma = 0,1$.

Protocole pour la synthèse de magnétite Fe_3O_4

Dans un ballon tricol de 100 mL sous flux d'azote, on ajoute 4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 20 mmol de 1,2-hexadécane-1,2-diol, 12 mmol d'acide oléique, et 12 mmol d'oleylamine dans 40 mL de dibenzylether. Soit en proportions cinq fois plus élevées pour l'hexadécane-1,2-diol par rapport au métal, et six fois plus élevées pour les tensioactifs (acide oléique et oleylamine) par rapport au métal. Le mélange est chauffé au reflux du solvant ($\sim 300^\circ\text{C}$) pendant une heure. Un suivi thermique est effectué grâce à une sonde thermocouple afin de contrôler la température et la durée du traitement à haute température (Figure 2.2). Le mélange final est refroidi à température ambiante, et trois lavages à l'éthanol sont effectués. Un précipité magnétique noir est obtenu après décantation magnétique. Le précipité est redispersé dans 20 mL d'heptane et un ferrofluide composé de nanoparticules de Fe_3O_4 surfactées est obtenu.

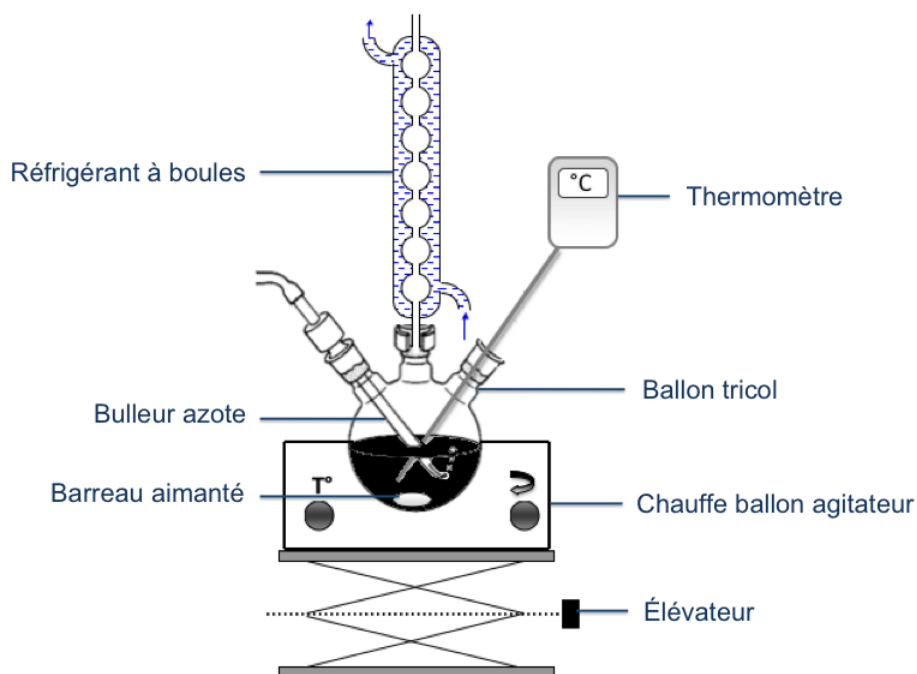


FIGURE 2.1 – Schéma du montage réactionnel utilisé pour la synthèse par le procédé "ACAC".

Protocole pour la synthèse de ferrite MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$)

Pour synthétiser des nanoparticules de ferrite de cobalt, manganèse, zinc ou nickel, le protocole est identique à celui utilisé pour synthétiser la magnétite mais avec les quantités de précurseurs en proportions stœchiométriques : 1 $\text{M}(\text{acac})_2$ (1,3 mmol) pour 2 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (2,7 mmol), les quantités des autres réactifs restant identiques.

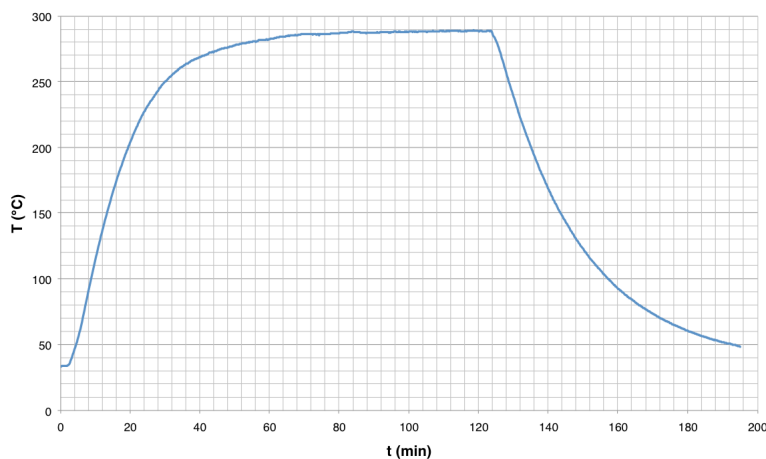


FIGURE 2.2 – Courbe de suivi de la température lors de la synthèse de ferrite de cobalt par le procédé "ACAC".

2.1.2 Taille et morphologie des nanoparticules

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation permettant d'obtenir des informations structurales à l'échelle nanométrique. C'est un outil indispensable dans l'étude des nanoparticules, pour accéder notamment à leur taille, leur forme ou leur polydispersité. Dans le cadre de ma thèse, un microscope électronique JEOL 100CX a été utilisé. D'après les images obtenues grâce à cette technique (Figure 2.3), les nanoparticules synthétisées sont sphériques et monodisperse, sauf le ferrite de nickel pour lequel des grosses particules sont observées. L'analyse statistique par ImageJ (macro Particle Size Analyzer 12) sur une dizaine d'images MET, soit en moyenne 20000 particules, permet d'obtenir l'histogramme qui donne la distribution lognormale en taille des nanoparticules. On obtient ainsi d_0 , le diamètre moyen et σ , la polydispersité. Plus sigma est petit, plus les particules sont monodisperse. Globalement, les nanoparticules obtenues en utilisant le procédé "ACAC" ont une taille de l'ordre de 6 nm avec une faible polydispersité ($\sigma = 0,2$), quel que soit le métal utilisé, excepté pour le nickel pour lequel les nanoparticules sont beaucoup plus grosses (~ 40 nm) et plus polydisperses ($\sigma \sim 0,6$).

2.1.3 Composition des nanoparticules et rendement de la synthèse "ACAC"

Pour vérifier la stoechiométrie des nanoparticules synthétisées, nous avons dosé les éléments chimiques (Fe, Co, Mn...) par spectrométrie d'absorption atomique sur un spectromètre Perkin Elmer Analyst 100. Cette méthode d'analyse élémentaire est destructrice et impose que les particules soient dégradées en milieu acide concentré pour que les ions à doser soient à l'état d'atomes libres. L'ordre de grandeur de la gamme de concentration est de 10^{-4} mol/L. L'absorption atomique de flamme permet de déterminer la concentration molaire en métaux présents dans l'échantillon, et de

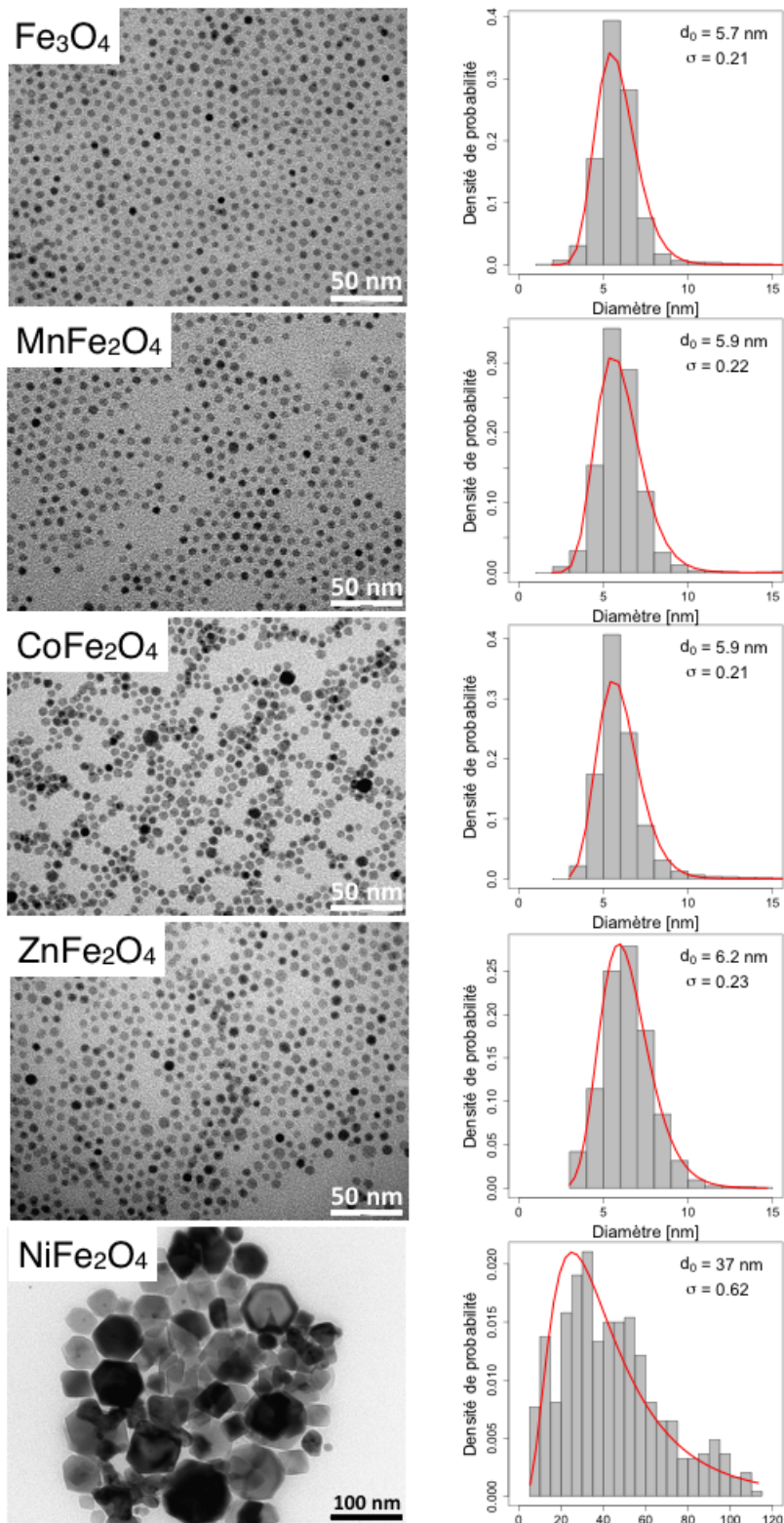


FIGURE 2.3 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 .

vérifier ainsi la stoechiométrie des nanoparticules obtenues. On en déduit également la fraction volumique du ferrofluide. D'après le [Tableau 2.2](#), le rapport $\frac{[M]}{[M]+[Fe]}$ est proche de la valeur théorique du ferrite MFe_2O_4 soit 0,33. Cependant, on peut noter quelques variations en fonction du métal.

Echantillon	[Fe] (mol/L)	[M] (mol/L)	ϕ (%)	$\frac{[M]}{[M]+[Fe]}$	Rendement (%)
Fe_3O_4	0,25	–	0,38	–	81
$CoFe_2O_4$	0,15	0,06	0,31	0,27	85
$MnFe_2O_4$	0,14	0,07	0,31	0,32	77
$ZnFe_2O_4$	0,12	0,05	0,26	0,29	64

TABLE 2.2 – Caractérisation de la composition des nanoparticules : concentration molaire, fraction volumique ϕ et rendement de la réaction pour différents échantillons

Le rendement ρ de la synthèse "ACAC" est défini par la formule suivante :

$$\rho = \frac{([M] + [Fe])V_{FF}}{n_{théorique}} * 100 \quad (2.1)$$

avec $[M]$ la concentration molaire en métal M, $[Fe]$ la concentration molaire en fer, V_{FF} le volume de ferrofluide obtenu à la fin de la synthèse et $n_{théorique}$ la quantité de matière théorique des précurseurs "ACAC" introduite initialement. Le rendement est compris entre 64 et 85 % selon les échantillons. Les principales pertes se font lors des lavages du précipité par l'éthanol avant de redisperser les nanoparticules dans l'heptane.

2.1.4 Structure et taille cristalline

La diffractométrie de rayons X est une technique de caractérisation, permettant de déterminer la phase cristalline d'un matériau. Les diffractogrammes sur poudre de $MnFe_2O_4$ (fiche JCPDS N° 74-2403), Fe_3O_4 (fiche JCPDS N° 19-0629), $CoFe_2O_4$ (fiche JCPDS N° 22-1086), $NiFe_2O_4$ (fiche JCPDS N° 87-2338) et $ZnFe_2O_4$ (fiche JCPDS N° 89-1010) montrent que les pics de diffraction correspondent bien à la structure spinelle ([Figure 2.4](#)). La formule de Scherrer permet de déterminer la taille des particules en prenant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (pic (311)) :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

avec λ la longueur d'onde de la source, β la largeur à mi-hauteur et θ l'angle du pic (311).

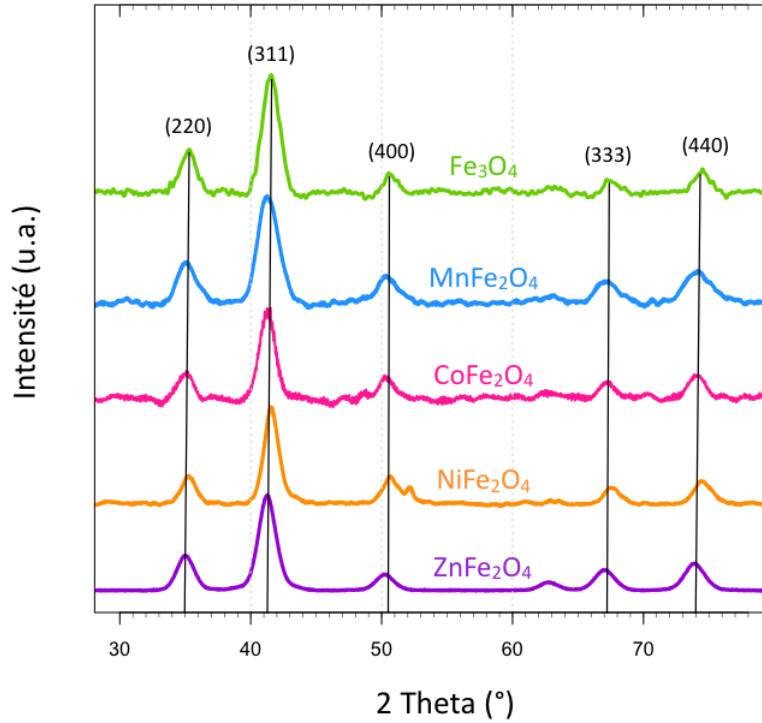


FIGURE 2.4 – Diffractogrammes RX de Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 .

Les tailles obtenues en microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X sont présentées [Tableau 2.3](#). La légère différence observée entre les deux techniques peut s’expliquer par le fait que pour la diffraction des rayons X, seules les plus grosses particules sont comptabilisées, alors qu’en microscopie électronique, on obtient une distribution en taille avec un diamètre moyen, mais sur un nombre de particules limité.

Echantillon	d_{MET} (nm)	σ_{MET}	d_{DRX} (nm)
MnFe_2O_4	5,9	0,22	5,6
Fe_3O_4	5,7	0,21	5,6
CoFe_2O_4	5,9	0,21	7,0
NiFe_2O_4	7,7	0,28	7,0
ZnFe_2O_4	6,2	0,23	5,6

TABLE 2.3 – Tailles obtenues en microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X des différents ferrites synthétisés.

2.1.5 Caractérisation des tensioactifs adsorbés à la surface des nanoparticules

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier la présence de groupements fonctionnels de molécules organiques d'un échantillon (Figure 2.5). Les bandes de vibration des principaux groupements, pour des particules de MnFe_2O_4 , sont regroupés dans le Tableau 2.4.

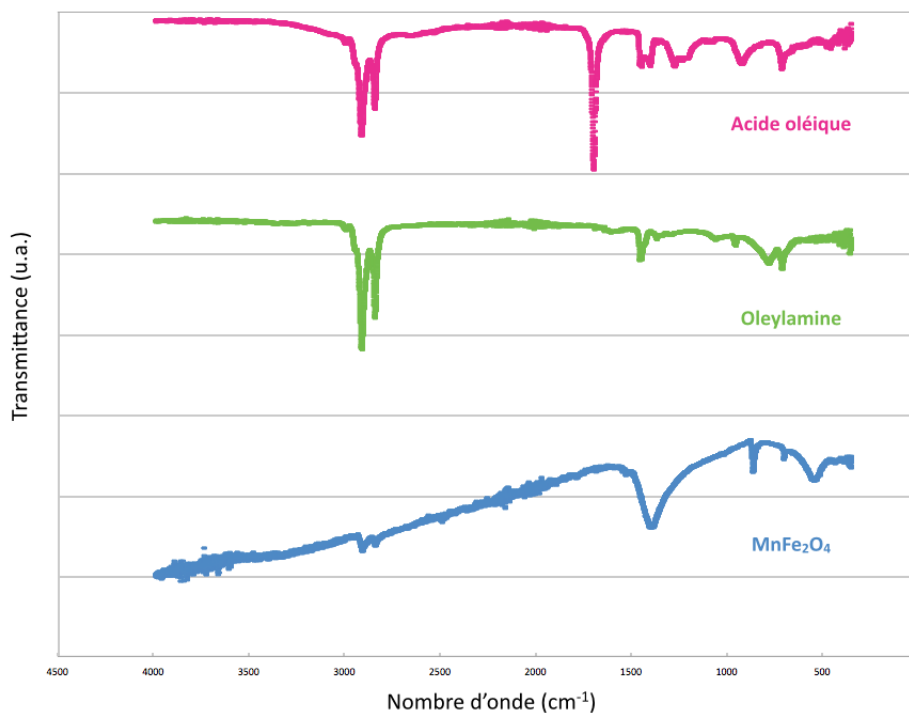


FIGURE 2.5 – Superposition des spectres infrarouge des nanoparticules de MnFe_2O_4 , de l'oleylamine et de l'acide oléique.

Les bandes de vibration des liaisons Métal-Oxygène (M-O) sont présentes entre 380 et 600 cm^{-1} , et correspondent à des métaux en configuration tétraédrique ou octaédrique pour des structures spinelles. En général, les pics des liaisons M-O en site octaédrique apparaissent vers les 380 - 450 cm^{-1} , alors qu'ils sont autour de 540 - 600 cm^{-1} pour les sites tétraédriques.

Les pics d'absorption observés dans la gamme 1410 - 2920 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibration des groupements des tensioactifs.

- Les bandes à 2920 et 2850 cm^{-1} peuvent être assignées aux élongations symétriques et asymétriques des groupements CH_2 , caractéristiques des longues chaînes carbonées des tensioactifs utilisés.

- Deux bandes à 1540 et 1410 cm^{-1} sont observées pour l'acide oléique pur et correspondent aux élongations symétriques et asymétriques des carbonyles COO^- . Ces bandes sont décalées pour

les nanoparticules de MnFe_2O_4 qui sont entourées d'oléate.

- Les bandes à 1593 et 795 cm^{-1} peuvent être attribuées aux déformations angulaires des amines NH_2 pour l'oleylamine pur. Pour les nanoparticules de ferrite, ces bandes sont déplacées.

- Les bandes observées dans les $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence de longues chaînes carbonées $(\text{CH}_2)_n$ avec $n > 4$ [83].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des pics
560	νMO_4
795	δNH_2
1410	νCOO^- sym
1540	νCOO^- anti sym
1593	δNH_2
2850	νCH_2 sym
2920	νCH_2 anti sym

TABLE 2.4 – Nombres d'onde d'absorption des principaux groupements en spectroscopie infrarouge des nanoparticules de MnFe_2O_4 , de l'oleylamine et de l'acide oléique.

Ces différentes bandes d'absorption montrent que les nanoparticules synthétisées sont bien stabilisées en solvant organique par l'oléate et l'oleylamine.

2.1.6 Détermination du pourcentage de molécules organiques à la surface des nanoparticules

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure la perte de masse d'un matériau en fonction de la température sous atmosphère inerte. L'analyse thermique différentielle (ATD) suit l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et le creuset témoin, dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

La Figure 2.6 représente l'analyse thermogravimétrique (courbe verte) et l'analyse thermique différentielle (courbe rouge) de nanoparticules de MnFe_2O_4 . L'analyse thermogravimétrique indique une perte de masse d'environ 20 %, ce qui correspond à la décomposition de molécules organiques. Dans le cas de la synthèse "ACAC", cette perte correspond à la dégradation thermique des tensioactifs (acide oléique et oleylamine) à la surface des particules. En effet leur température de décomposition à pression atmosphérique est de 260°C . L'analyse thermique différentielle montre qu'il y a une réaction exothermique qui s'est produite à 250°C . Ce qui correspond bien à la décomposition des tensioactifs. Aucun autre pic n'est observé dans la gamme de température testée, ce

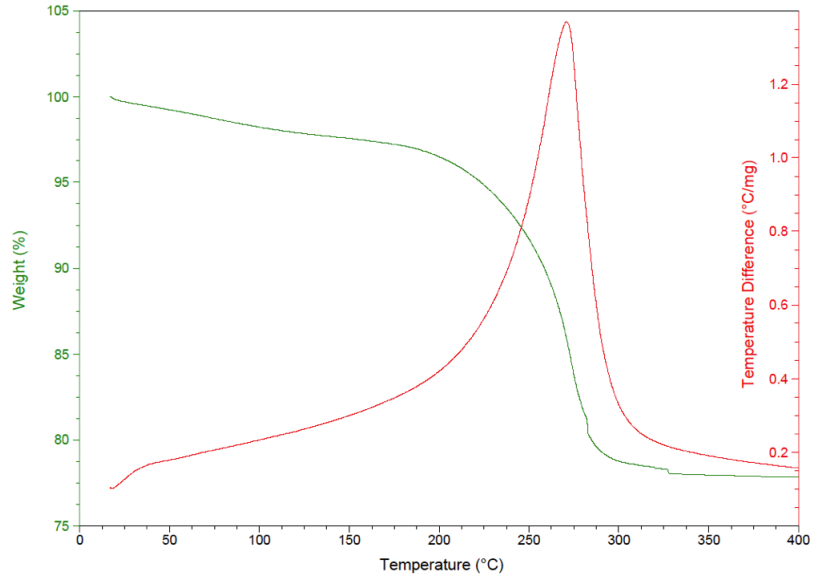


FIGURE 2.6 – Analyse thermogravimétrique (courbe verte) et analyse thermique différentielle (courbe rouge) de nanoparticules de MnFe_2O_4 .

qui permet de dire qu'il n'y a pas de changement de phase du matériau après chauffage à haute température (pour $T < 400^\circ\text{C}$).

2.2 Modification des paramètres de synthèse et résultats

Différents paramètres de la synthèse décrite au chapitre précédent ont été modifiés afin d'obtenir des particules de formes et de tailles variées : la température de décomposition, la durée du traitement thermique ou la quantité des réactifs. Cela a permis également de mieux comprendre le rôle des réactifs tels que l'hexadécane-1,2-diol, l'acide oléique ou l'oleylamine dans la synthèse.

De plus, les propriétés magnétiques des particules dépendent du métal qui les compose, mais également de leur taille. Jouer sur la taille permettrait donc d'obtenir des nanoparticules avec des propriétés magnétiques variées.

2.2.1 Augmentation de la quantité de tensioactifs et du volume réactionnel

Le procédé "ACAC" décrit par Sun *et al.* [15] utilisé pour la synthèse de ferrites MFe_2O_4 (voir Chapitre 2.1.1), permet d'obtenir dans le cas du ferrite de nickel, de grosses particules avec des tailles jusqu'à 100 nm (Figure 2.7 (A)). Ces particules précipitent et il n'est donc pas possible d'obtenir un ferrofluide stable. La synthèse a donc dû être adaptée afin d'obtenir des nanoparticules de NiFe_2O_4 plus petites.

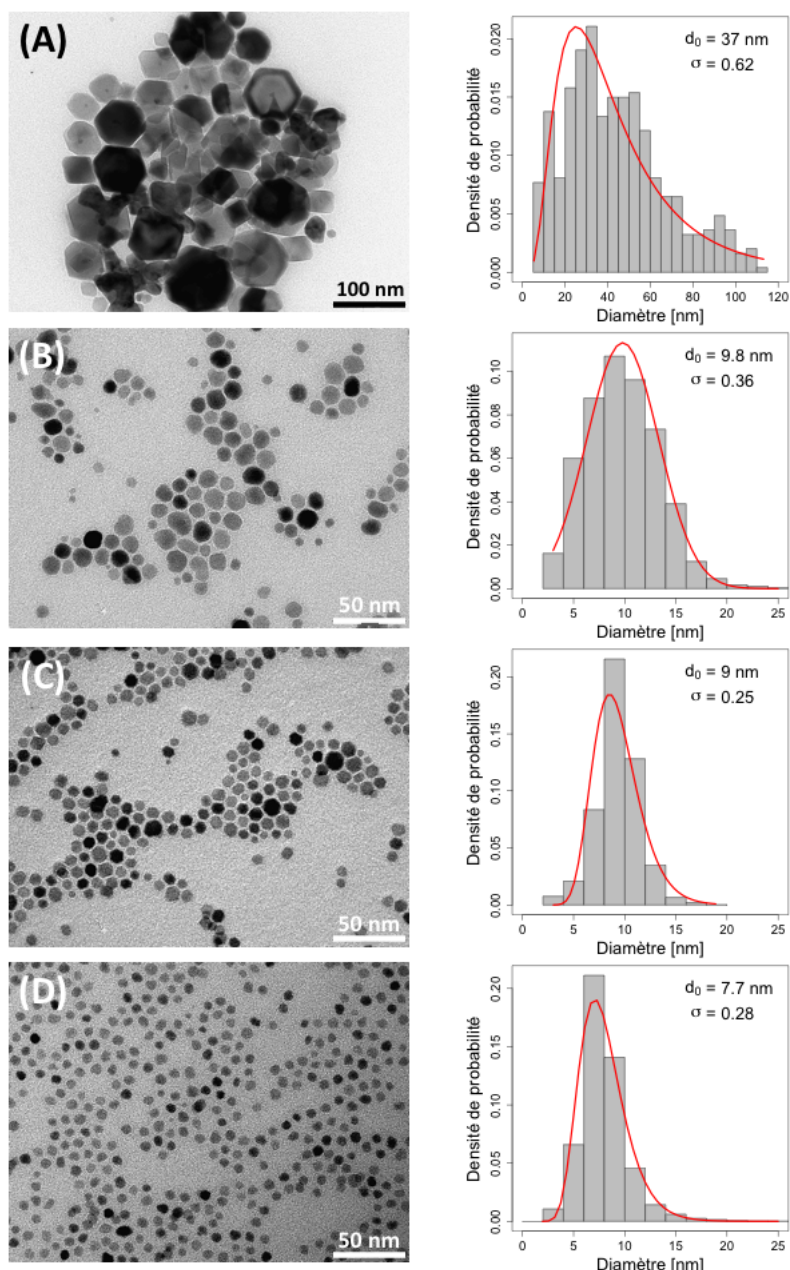


FIGURE 2.7 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de NiFe_2O_4 avec (A) le procédé "ACAC" décrit au Chapitre 2.1.1 (B) augmentation de la quantité de tensioactifs, (C) augmentation du volume du solvant et (D) augmentation de la quantité de tensioactifs et du volume du solvant.

La première méthode utilisée pour diminuer la taille des particules a été d'augmenter la quantité de tensioactifs, car comme décrit dans les travaux de Xie *et al.* [84], la multiplication par quatre de la quantité de tensioactifs permet de diminuer d'un facteur deux la taille des particules. Nous avons

donc augmenté d'un facteur quatre la quantité de tensioactifs par rapport au protocole initial, soit 48 mmol d'acide oléique et 48 mmol d'oleylamine. La [Figure 2.7 \(B\)](#) montre que les nanoparticules obtenues sont plus petites ($d_0 = 9.8$ nm), mais elles restent polydisperses avec un σ égal à 0,36. Le ferrofluide obtenu dans ces conditions est un ferrofluide stable.

Un autre paramètre qui permet de diminuer la taille des particules est de travailler dans des conditions plus diluées [\[84\]](#). Une dilution d'un facteur deux a été faite par rapport au protocole initial. La [Figure 2.7 \(C\)](#) montre que les nanoparticules obtenues sont également plus petites ($d_0 = 9$ nm) et ont une plus faible polydispersité ($\sigma = 0,25$) par rapport à celles obtenues en augmentant la quantité de tensioactifs. Afin d'obtenir les particules de ferrite de nickel les plus petites possibles avec une faible polydispersité, les deux effets ont été combinés. En plus de l'ajout de quatre fois plus de tensioactifs, le volume du mélange réactionnel a été multiplié par deux. Les nanoparticules obtenues ont alors une taille égale à 7,7 nm avec une polydispersité σ égale à 0,28 ([Figure 2.7 \(D\)](#)).

Par spectrométrie d'absorption atomique, on vérifie que les nanoparticules obtenues correspondent bien au ferrite de nickel avec un rapport $\frac{[Ni]}{[Ni]+[Fe]} = 0,30$. Cette valeur coïncide avec celles trouvées pour les autres ferrites synthétisés ([Tableau 2.2](#)). La fraction volumique du ferrofluide obtenu est égale à 0,28%.

2.2.2 Durée du traitement thermique

Pour modifier la taille des particules, en plus des paramètres vus précédemment pour le ferrite de nickel (quantité de tensioactifs et volume du solvant), nous avons augmenté la durée du traitement thermique car comme l'ont montré Perez-Mirabet *et al.* [\[16\]](#) plus le temps de synthèse est long, plus la taille des particules est élevée.

Pour la synthèse "ACAC" classique, les particules obtenues ont un diamètre moyen de 5,9 nm ([Figure 2.8 \(A\)](#)) quand le reflux est maintenu 1h. Lorsqu'on augmente la durée du reflux à 4h, la taille des particules augmente et passe à 6,9 nm ([Figure 2.8 \(B\)](#)). Cette faible augmentation de la taille peut être expliquée par le fait qu'à la température de reflux seul le mûrissement d'Ostwald intervient [\[85\]](#). Les petites particules sont énergiquement défavorables par rapport aux grosses car elles créent plus d'interfaces. Elles vont donc avoir tendance à disparaître au profit des grosses afin de tendre vers une plus grande stabilité. Lorsqu'on augmente la durée de synthèse, les petites particules se redissolvent pour se recondenser sur les plus grosses, ce qui minimise leur surface et, par conséquent, leur énergie de surface.

Si on rajoute un palier à 200°C pendant 2h, comme le font de nombreux auteurs qui utilisent

le procédé "ACAC" [15],[84], avant de chauffer 1h au reflux, les particules sont plus grosses puisque leur taille moyenne est égale à 10,8 nm (Figure 2.8 (C)). La température du palier correspondant à la température de décomposition des précurseurs acétylacétonates, ce palier permet d'avoir une étape de nucléation plus lente et ainsi plus de précurseurs disponibles pour l'étape de croissance puis pour le mûrissement d'Ostwald (voir Chapitre 1.3.5).

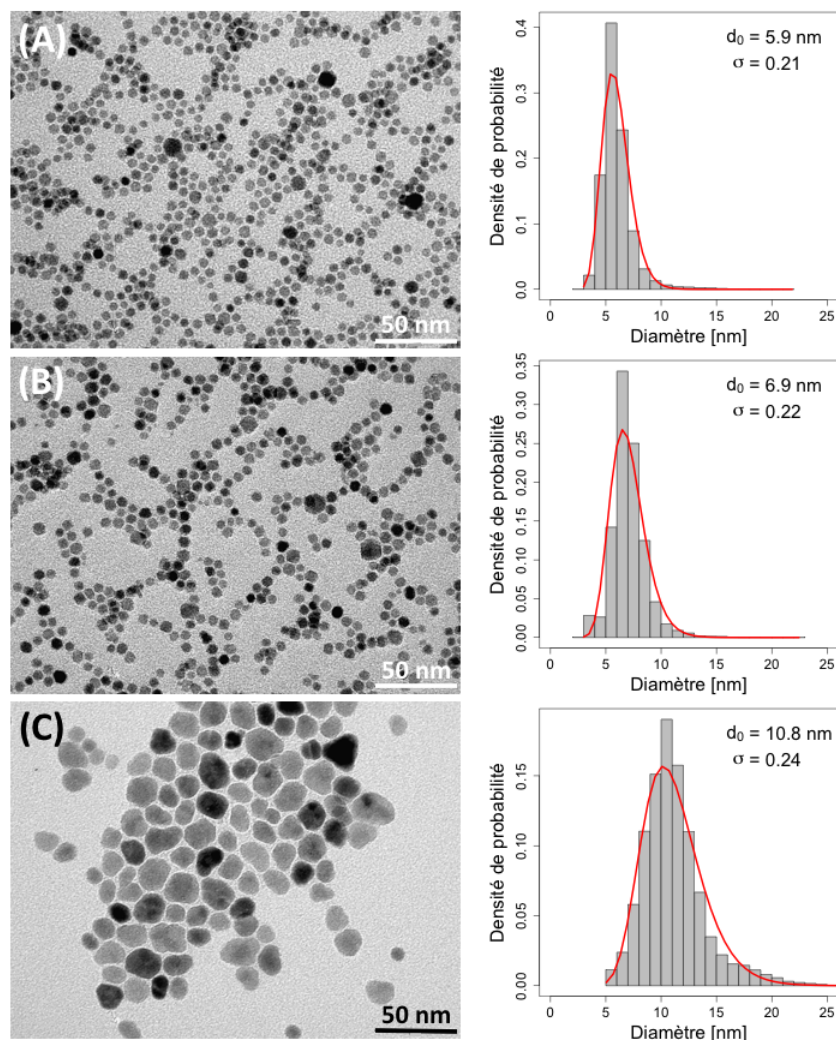


FIGURE 2.8 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 avec une durée du traitement thermique (A) de 1h au reflux, (B) de 4h au reflux et (C) de 2h à 200°C puis 1h au reflux.

2.2.3 Influence de la nature du solvant

Pour contrôler la taille des particules, un des paramètres mis en jeu est la nature du solvant utilisé. Baaziz *et al.* [74] ont effectué la synthèse avec des solvants possédant différentes tempé-

ratures d'ébullition et de nature différentes, apolaire (alcènes) ou polaire (alcool, éther). Avec les solvants alcènes, la taille des nanoparticules augmente quasi linéairement lorsque la température d'ébullition du solvant augmente. Cela confirme que l'étape de croissance des particules dépend de la température de la réaction. Pour les solvants polaires, la taille des nanoparticules dévie de cette croissance linéaire. Cela prouve que la nature du solvant a une influence sur les étapes de nucléation et croissance des nanoparticules. Celles-ci sont reliées à la stabilité des complexes métalliques formés qui dépend des interactions avec le solvant et son groupe fonctionnel. Dans notre cas, nous avons remplacé le dibenzylether ($T_{eb} = 298^{\circ}\text{C}$) par l'octadécène ($T_{eb} = 318^{\circ}\text{C}$). La Figure 2.9 montre que les nanoparticules obtenues dans l'octadécène ont une taille plus élevée ($d_0 = 7,1 \text{ nm}$) que celles obtenues dans le dibenzylether ($d_0 = 5,9 \text{ nm}$). Ces résultats sont cohérents par rapport à ceux obtenus par Baaziz *et al.*

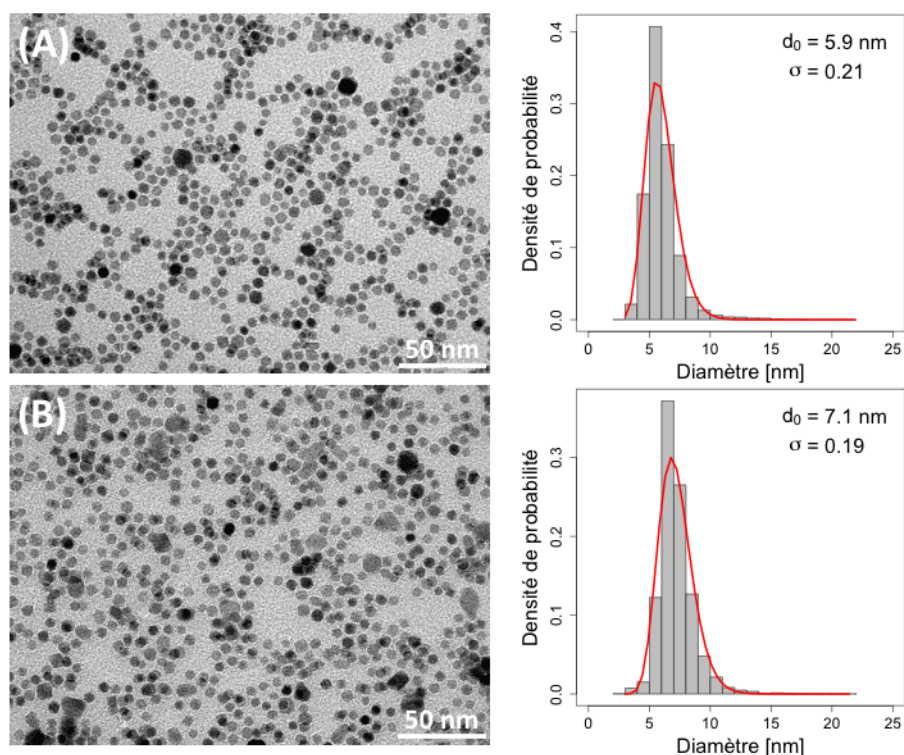


FIGURE 2.9 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 synthétisées (A) dans le dibenzylether et (B) dans l'octadécène.

2.2.4 Influence de la présence d'hexadécane-1,2-diol

L'hexadécane-1,2-diol étant ajouté en excès (cinq fois plus en proportion molaire que les précurseurs acétylacétonates) et son coût étant élevé, de nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre son rôle dans la synthèse. Crouse *et al.* [86] ont ainsi montré que l'absence d'hexadécane-1,2-diol

ne joue presque pas sur la taille des particules, mais sur leur polydispersité. Plus la concentration en hexadécanediol augmente, plus la distribution en taille des particules est grande, et cette dépendance est linéaire. D'après Moya *et al.* [87] l'hexadécanediol favoriserait la décomposition des précurseurs acétylacétonates, puis la formation d'un complexe intermédiaire $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -oléate, et donc la nucléation des particules à des températures plus basses. Les nanoparticules CoFe_2O_4 obtenues sans hexadécanediol présentent une structure cristallographique défectueuse. En effet, sans hexadécanediol la taille RX de leurs particules est beaucoup plus petite que la taille obtenue en MET. Ces défauts seraient dus à une décomposition partielle des précurseurs métalliques acétylacétonates, formant partiellement les complexes oléates, et retardant ainsi la nucléation et la croissance des particules. De plus, même si l'hexadécanediol ralentit la croissance des particules qui ont ainsi une structure cristallographique plus ordonnée, il ne semble pas influencer l'étape de nucléation, la taille et la polydispersité des particules avec et sans hexadécanediol sont donc similaires.

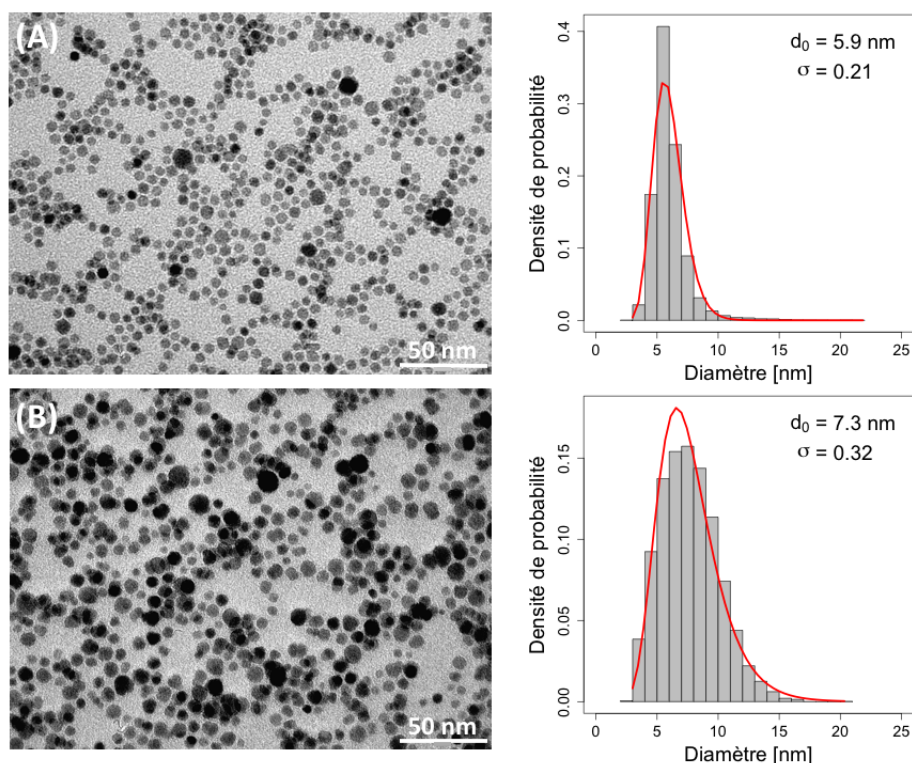


FIGURE 2.10 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 (A) avec et (B) sans hexadécanediol.

Pour comparer à leurs résultats, nous avons synthétisé des nanoparticules de CoFe_2O_4 en l'absence d'hexadécanediol. Les clichés MET (Figure 2.10) montrent que les particules synthétisées sans hexadécanediol sont légèrement plus grandes et plus polydispense ($d_0 = 7,3$ nm, $\sigma = 0,32$) que celles synthétisées avec l'hexadécanediol ($d_0 = 5,9$ nm, $\sigma = 0,21$), ce qui est différent des résultats

décrits précédemment. Le rôle de l'hexadécane-1,2-di-ol dans la synthèse n'est pas clairement défini, et des manipulations complémentaires doivent être réalisées pour mieux le comprendre.

2.2.5 Influence de l'acide oléique et de l'oleylamine

Afin d'étudier le rôle de chaque tensioactif dans la synthèse, les nanoparticules de CoFe_2O_4 ont été synthétisées en l'absence de chacun d'eux. Sans acide oléique (Figure 2.11 (A)) les particules sont très petites ($d_0 = 4,1$ nm) et plus agrégées (une partie des particules précipite dans le fond du pilulier). Sans oleylamine (Figure 2.11 (B)) les particules ont une morphologie mal définie et sont très polydisperses. L'acide oléique est un tensioactif qui stabilise les nanoparticules, et l'oleylamine fournit le milieu basique nécessaire pour former des oxydes de structure spinelle [17].

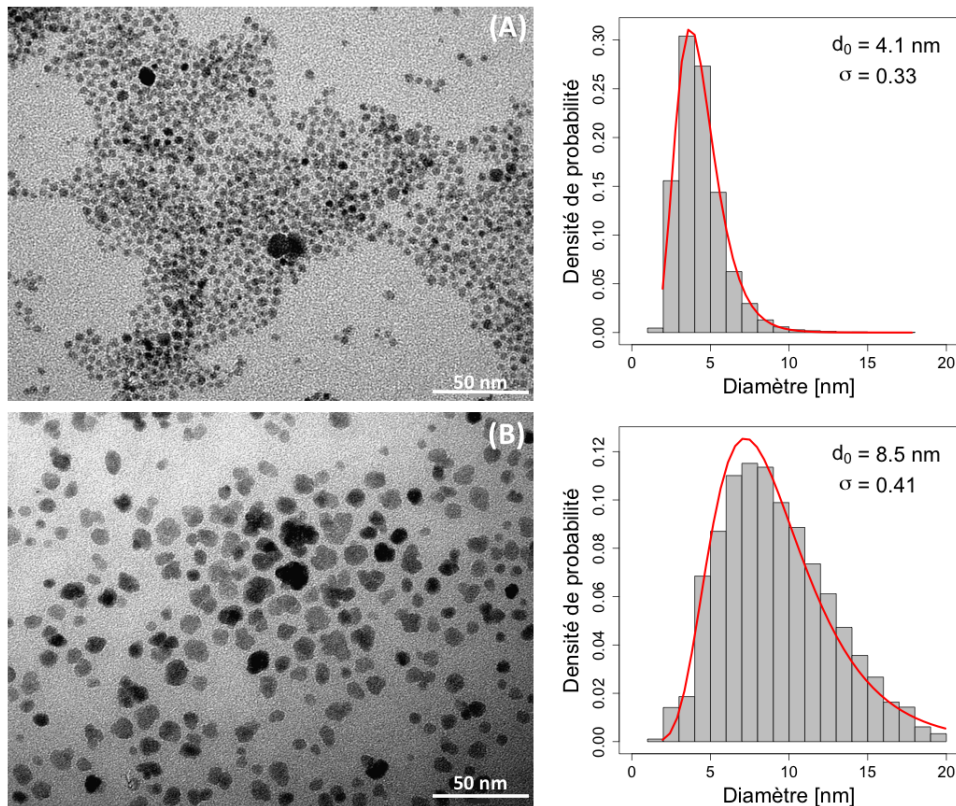


FIGURE 2.11 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 (A) sans acide oléique et (B) sans oleylamine.

2.2.6 Croissance sur germes

Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons jouer sur la taille des nanoparticules en modifiant différents paramètres (durée du traitement thermique, quantité de tensioactifs, dilution du mélange...) mais la taille des particules est limitée à 12 nm [76]. Une autre méthode permettant

d'augmenter la taille des particules est la croissance sur germes [15]. Le principe est de faire croître une deuxième couche de MFe_2O_4 sur des nanoparticules de ferrite synthétisées précédemment. En partant de nanoparticules de $CoFe_2O_4$ de 6,9 nm (Figure 2.12 (A)) on obtient ainsi des nanoparticules de $CoFe_2O_4$ de 10,7 nm (Figure 2.12 (B)). On peut faire croître jusqu'à deux couches sur des germes et atteindre ainsi une taille de particules de 19 nm (Figure 2.12 (C)).

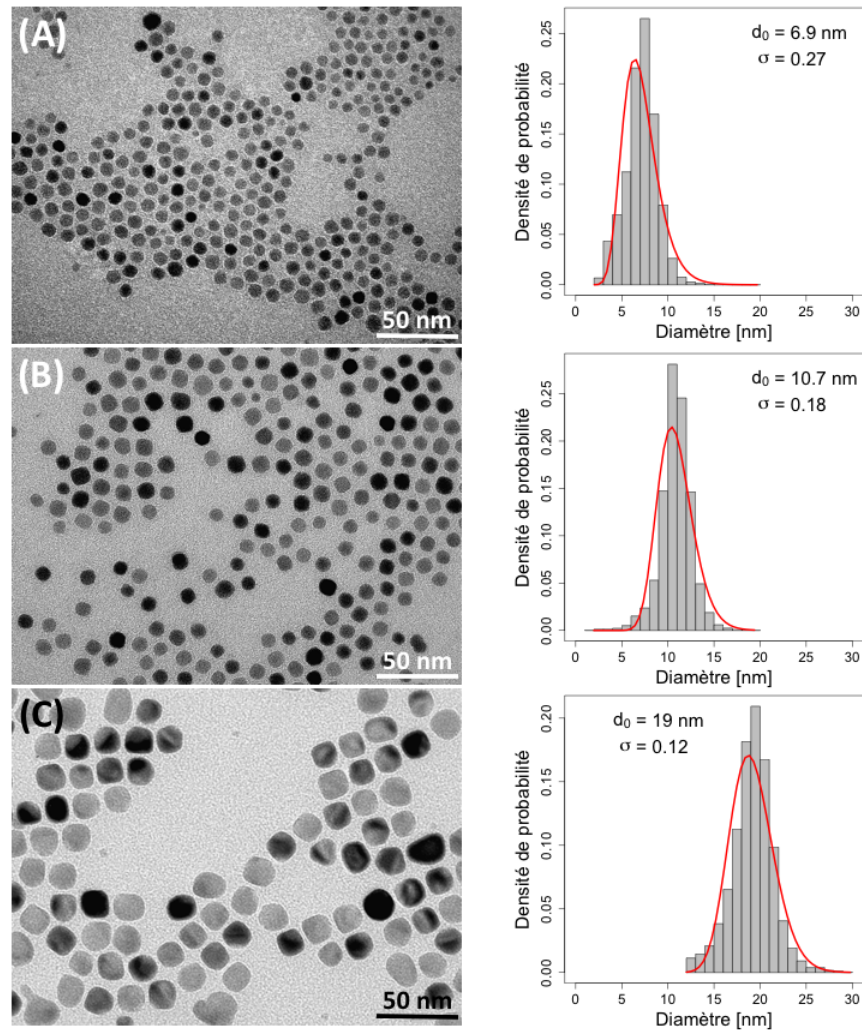


FIGURE 2.12 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de (A) $CoFe_2O_4$, (B) $CoFe_2O_4$ avec une couche de $CoFe_2O_4$ et (C) $CoFe_2O_4$ avec deux couches de $CoFe_2O_4$.

2.2.7 Nanoparticules cubiques

Pour jouer sur la forme des nanoparticules, nous avons effectué une synthèse de croissance sur germes mais avec une température de palier final plus basse ($230^\circ C$). La Figure 2.13 montre que la majorité des nanoparticules obtenues ont une forme cubique. Ces résultats coïncident avec

ceux de Song et Zhang [17] qui ont également synthétisé des nanoparticules cubiques avec un palier de 210°C. Ils expliquent ainsi qu'une température de palier plus basse, de l'ordre de 200°C (correspondant à la température de décomposition des précurseurs acétylacétonates), permet d'avoir une faible concentration de précurseurs en solution, la nucléation et la croissance des particules étant ralenties. Comme la croissance des particules est lente, seuls les plans avec la plus faible énergie seront favorisés. Pour les nanoparticules de CoFe_2O_4 le plan concerné est $\{100\}$, ce qui donne des particules cubiques. Lorsque la température du palier est plus élevée, la direction de croissance des nanoparticules est moins sélective et les particules sont sphériques.

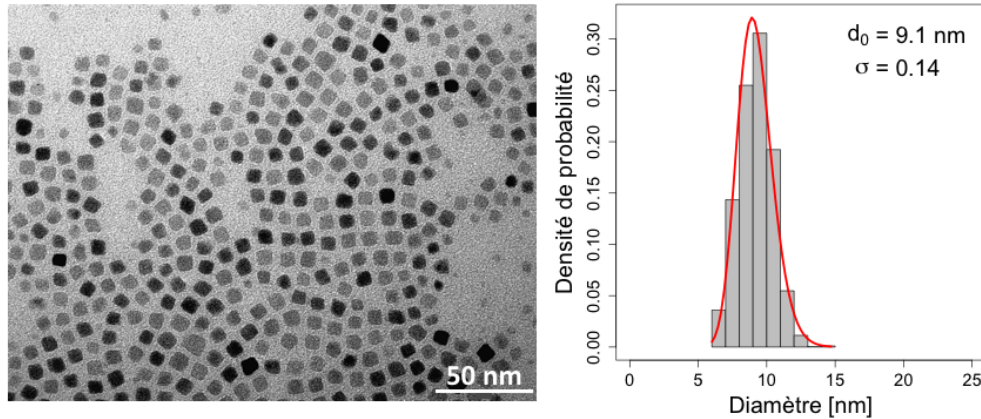


FIGURE 2.13 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 cubiques synthétisées à 230°C.

2.2.8 Influence du réacteur

Pour étudier l'influence du réacteur, nous avons remplacé la synthèse en ballon classique (Figure 2.1) par un autoclave (Figure 1.18) mis dans une étuve à 200°C (température limite d'utilisation du récipient en téflon). Le protocole du procédé "ACAC" a été transposé dans ce réacteur pour la synthèse des nanoparticules de ferrite de cobalt et nous parlerons donc de procédé solvothermal. Les quantités de réactifs utilisées sont identiques à la synthèse classique "ACAC" (voir Chapitre 2.1.1). Ceux-ci sont mélangés dans un bécher jusqu'à dissolution des réactifs. Le mélange est ensuite introduit dans l'autoclave qui est ensuite placé dans une étuve avec une consigne de 200°C. La durée du traitement thermique débute quand la température de consigne est atteinte et dure de 2h à 6h.

La Figure 2.14 montre les images de microscopie électronique obtenues pour des nanoparticules de CoFe_2O_4 synthétisées par le procédé "ACAC" classique et par voie solvothermale. Les nanoparticules obtenues par synthèse solvothermale sont moins sphériques et monodisperse que par le procédé "ACAC" classique mais ont une taille plus élevée. Par ailleurs, plus le temps de synthèse en bombe solvothermale est grand, plus la taille des particules augmente et la polydispersité diminue.

L'absence d'agitation, autre que l'agitation thermique, dans l'autoclave pourrait expliquer la forme moins régulières des particules synthétisées.

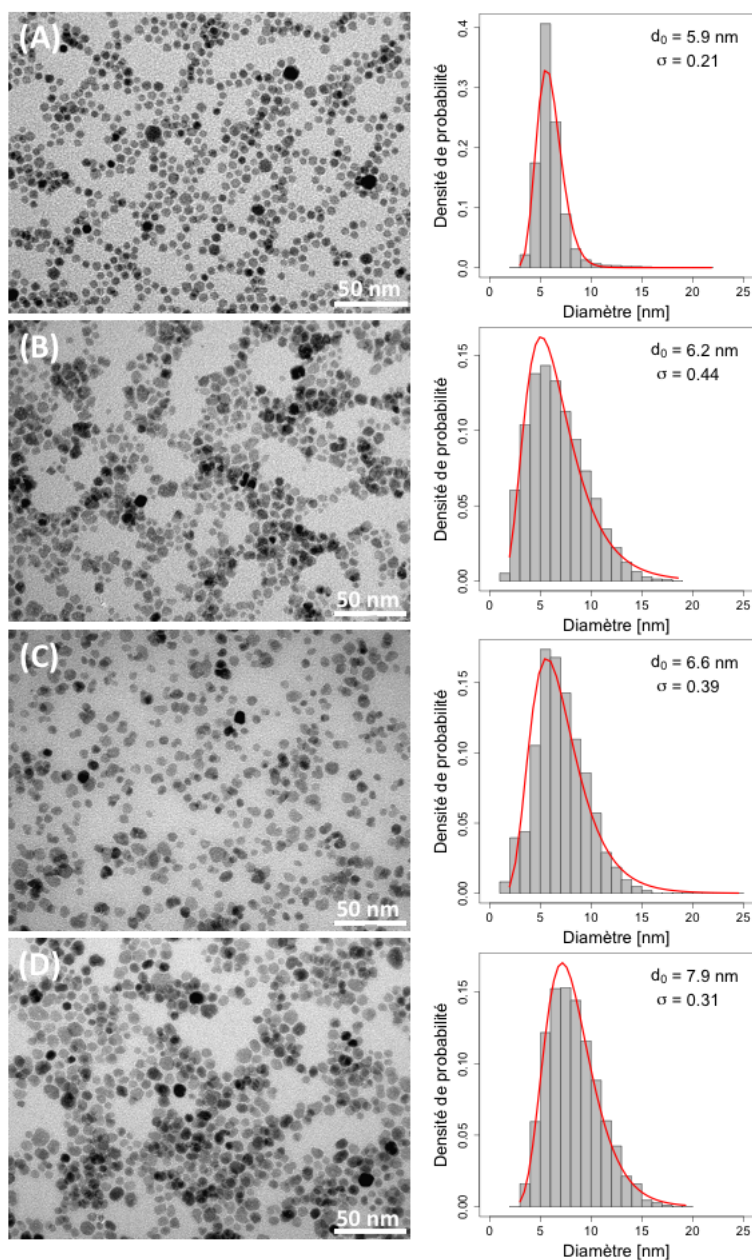


FIGURE 2.14 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 synthétisées (A) par le procédé "ACAC" classique, et par synthèse solvothermale avec une durée à l'étuve de (B) 2h, (C) 4h, (D) 6h.

Nous avons également utilisé un réacteur microfluidique (Figure 2.15) pour synthétiser des nanoparticules de CoFe_2O_4 par le procédé "ACAC". Les réactifs utilisés (soient 0,7 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$,

0,3 mmol de $\text{Co}(\text{acac})_2$, 10 mL de dibenzylether, 3 mmol d'acide oléique et 3 mmol d'oleylamine) ont été introduits dans un bécher et mélangés jusqu'à dissolution des réactifs. L'hexadecanediol a été retiré de la synthèse car lors de premiers tests en microfluidique, malgré le chauffage du mélange, l'hexadecanediol précipitait et bloquait le capillaire.

Le premier réacteur (R1) en géométrie de flux focalisés, permet de générer des gouttes du mélange réactionnel dans une huile perfluorée (PFPE) à température ambiante. Cette huile possède une température d'ébullition élevée, afin de rester stable lors du chauffage du milieu réactionnel. De plus, l'huile n'étant pas miscible avec le dibenzylether, un mélange biphasique facile à séparer est ainsi obtenu en fin de synthèse. Le microcanal passe ensuite par le deuxième microréacteur (R2) composé d'un bain d'huile silicone chauffé à 277°C . Les nanoparticules sont récupérées à la sortie du montage dans un bécher. La longueur du capillaire se trouvant dans le bain est de 2 m et les flux coaxiaux $Q_{in} = Q_{out} = 5 \mu\text{L}/\text{min}$. Le temps de synthèse est d'environ 20 minutes.

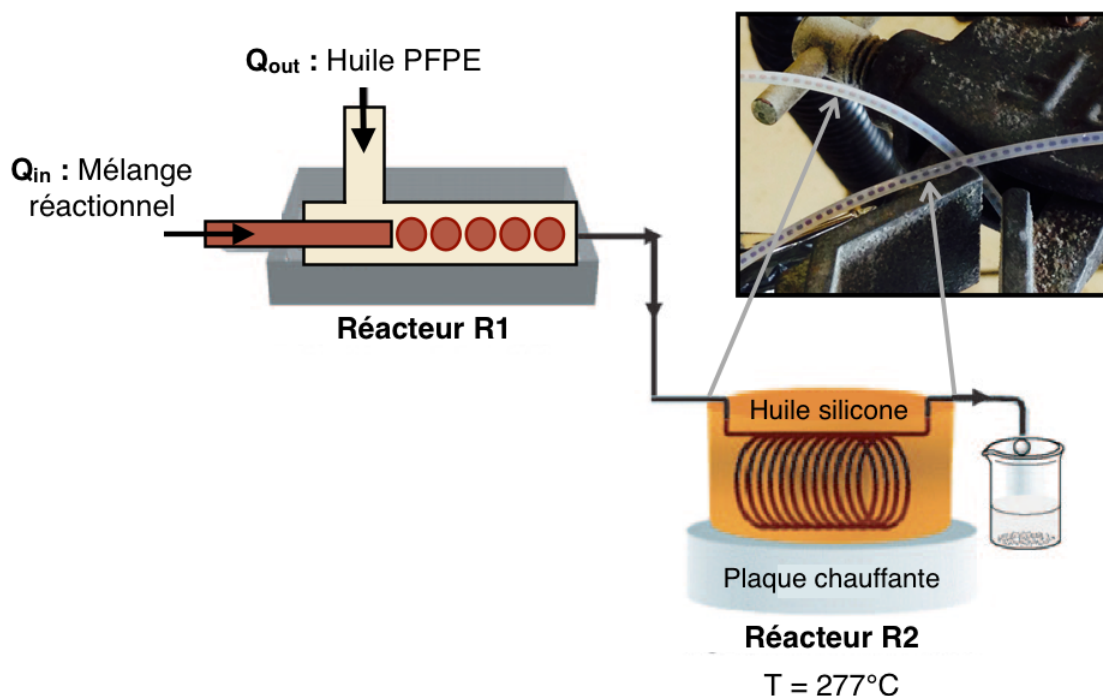


FIGURE 2.15 – Réacteur microfluidique pour la synthèse de nanoparticules de CoFe_2O_4 par le procédé "ACAC".

La Figure 2.16 représente les images de microscopie électronique obtenues pour des nanoparticules de CoFe_2O_4 synthétisées par le procédé "ACAC" classique mais sans hexadecanediol (afin que les deux procédés soient comparables) ainsi que les particules obtenues par microfluidique.

Les nanoparticules obtenues en réacteur microfluidique sont plus petites ($d_0 = 4$ nm) que par la synthèse "ACAC" classique, et avec un temps de synthèse plus court. La microfluidique est une méthode permettant d'avoir une nucléation rapide et une étape de croissance limitée par le confinement en microgouttes du mélange réactionnel dans l'huile [55], ce qui expliquerait la petite taille des particules.

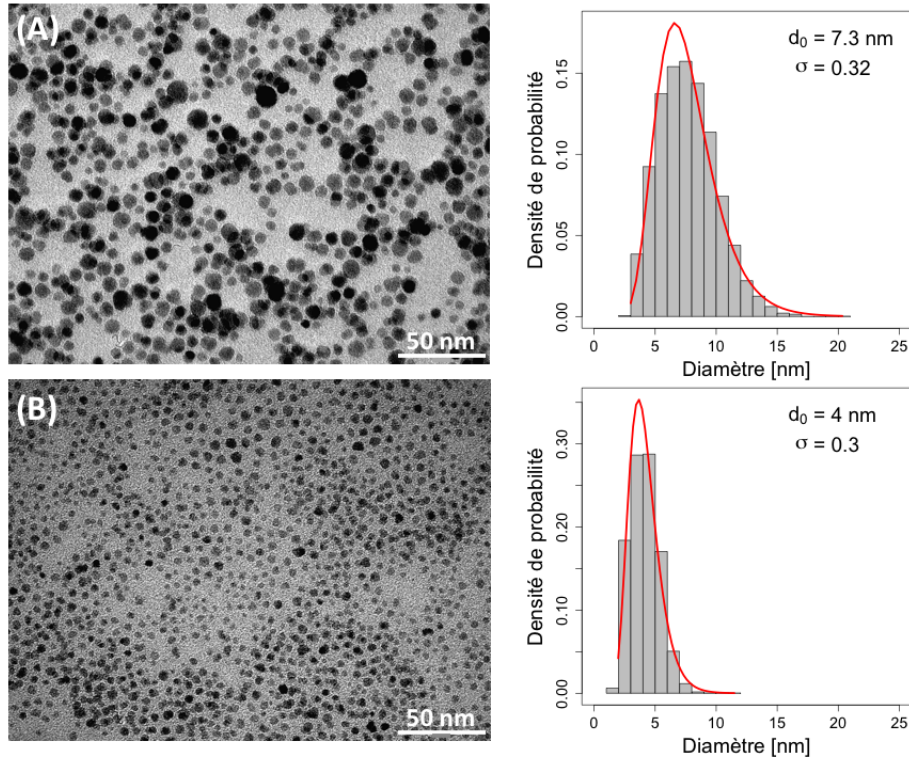


FIGURE 2.16 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 synthétisées sans hexadécane-1,2-diol (A) par le procédé "ACAC" classique et (B) par synthèse microfluidique.

2.2.9 Transfert dans l'eau

Pour pouvoir utiliser les particules que nous avons synthétisées pour des applications biologiques, il est nécessaire de les transférer dans l'eau. Pour cela, l'idée était de remplacer les ligands organiques acide oléique et oleylamine entourant les particules par des ligands citrates. Ainsi, 100 g de citrates ont été ajoutés dans 50 mL d'eau ainsi que 1,5 mL de nanoparticules de CoFe_2O_4 dispersées dans l'heptane. Après une agitation vigoureuse avec un chauffage à ébullition durant 30 minutes, macroscopiquement les particules sont passées en phase aqueuse. Un lavage à l'acétone est effectué et un précipité noir est formé. Celui-ci est redispersé dans quelques millilitres d'eau. La Figure 2.17 montre les images de microscopie électronique obtenues pour des nanoparticules de

CoFe₂O₄ dispersées dans l'heptane et après transfert dans l'eau. Après transfert dans l'eau, la taille et la morphologie des particules ont été conservées. De plus, une agrégation plus importante des particules dans l'eau indique qu'il y a bien eu un échange de ligands lors du transfert de phase. En effet, en raison de leurs longues chaînes carbonées, l'acide oléique et l'oleylamine permettent un espacement plus grand entre les particules que les citrates.

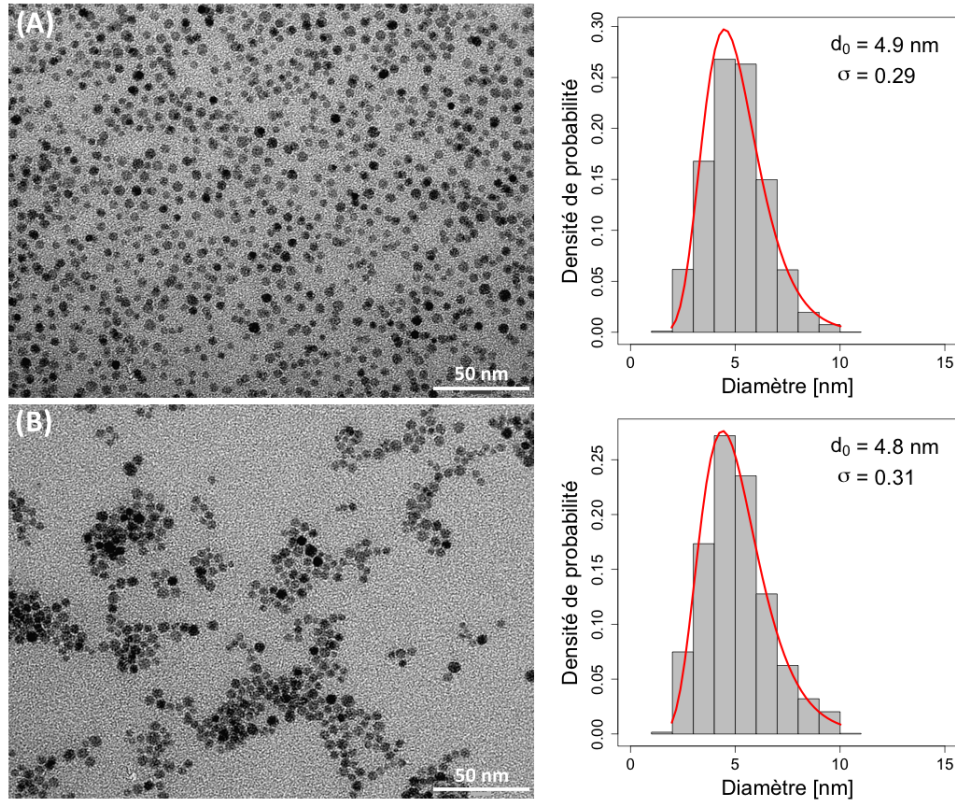


FIGURE 2.17 – Images MET de nanoparticules de CoFe₂O₄ (A) dispersées dans l'heptane et (B) après transfert dans l'eau.

2.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules et ferrofluides

Une des principales caractéristiques des nanoparticules MFe₂O₄ synthétisées est qu'elles sont magnétiques (voir [Chapitre 1.1](#)). Pour étudier leurs propriétés magnétiques (aimantation à saturation, champ coercitif, température de blocage et constante d'anisotropie), les mesures ont été effectuées sur deux types d'appareils :

- un magnétomètre vibrant développé au laboratoire, montage Foner [\[88\]](#)
- un magnétomètre PPMS (Physical Property Measurement System).

2.3.1 Magnétomètre vibrant

Cet appareil est un magnétomètre simple, permettant de mesurer l'aimantation M de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué H à température ambiante. La courbe $M=f(H)$ est réversible et atteint un maximum d'aimantation appelé aimantation à saturation M_{max} (Figure 2.18(A)). Celle-ci dépend de la taille des particules et de leur fraction volumique.

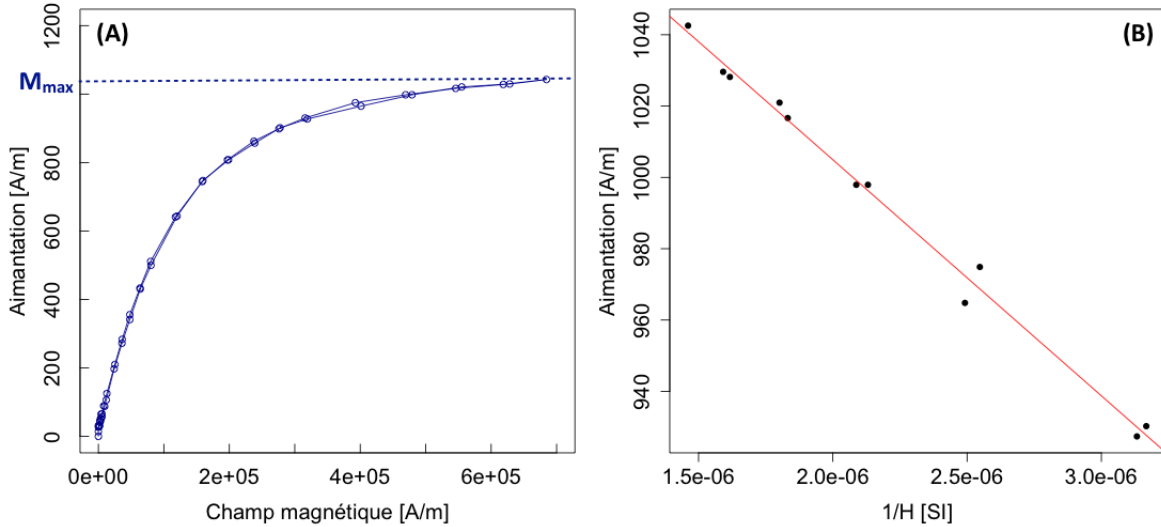


FIGURE 2.18 – (A) Courbe d'aimantation et (B) ajustement de l'aimantation à haut champ de nanoparticules de CoFe_2O_4 .

L'ajustement de l'aimantation à haut champ, tracée en fonction de $1/H$ permet d'obtenir une valeur plus précise du M_{max} (Figure 2.18(B)). Pour des particules de CoFe_2O_4 de 6 nm, $M_{max} = 1130$ A/m.

Pour estimer la fraction volumique de l'échantillon, on considère que : $M_{max} = M_s \cdot \phi$ avec M_{max} l'aimantation à saturation du ferrofluide, M_s l'aimantation à saturation des nanoparticules poudres (voir Chapitre 2.3.2) et ϕ la fraction volumique de l'échantillon. Pour les particules de CoFe_2O_4 de 6 nm, $M_s = 81,2$ emu/g = 406 000 A/m (voir Chapitre 2.3.2). On peut ainsi estimer la fraction volumique $\phi = 0,28\%$ ce qui est proche de la valeur trouvée par dosage ($\phi = 0,31\%$).

2.3.2 PPMS

Le magnétomètre PPMS (Physical Property Measurement System) est un appareil commercial (Quantum Design) permettant de mesurer le moment magnétique d'un échantillon en fonction du champ magnétique, mais également en fonction de la température. Il est beaucoup plus précis que le magnétomètre vu précédemment, avec une sensibilité de 10^{-6} emu et un temps typique de mesure

par point de 1 seconde.

Différentes mesures ont été effectuées sur des ferrofluides figés et sur des poudres, à différentes températures. Pour les ferrofluides, l’heptane a été remplacé par de la paraffine ($t_{fusion} \sim 350$ K) afin d’avoir une matrice figée quelle que soit la température de la mesure (≤ 300 K). En effet, l’heptane change d’état (solide-liquide) vers 180 K. Les mesures étant effectuées entre 10 K et 300 K, la température de fusion du solvant peut interférer avec la température de blocage.

Poudres

Pour s’affranchir de l’effet du solvant et de la dilution des particules, des mesures d’aimantation ont été faites sur poudres. L’aimantation à saturation M_s obtenue ainsi correspond aux nanoparticules seules entourées de leurs tensioactifs. La contribution des tensioactifs est connue grâce au pourcentage de perte de masse obtenu en ATG-ATD (voir [Chapitre 2.1.6](#)). Par exemple, pour des particules de $MnFe_2O_4$ dont la perte de masse organique estimée en ATG est de 21%, après correction la valeur de l’aimantation passe de M_s (avant correction) = 50,3 emu/g à M_s (après correction) = 63,6 emu/g à 300 K ([Figure 2.19](#)).

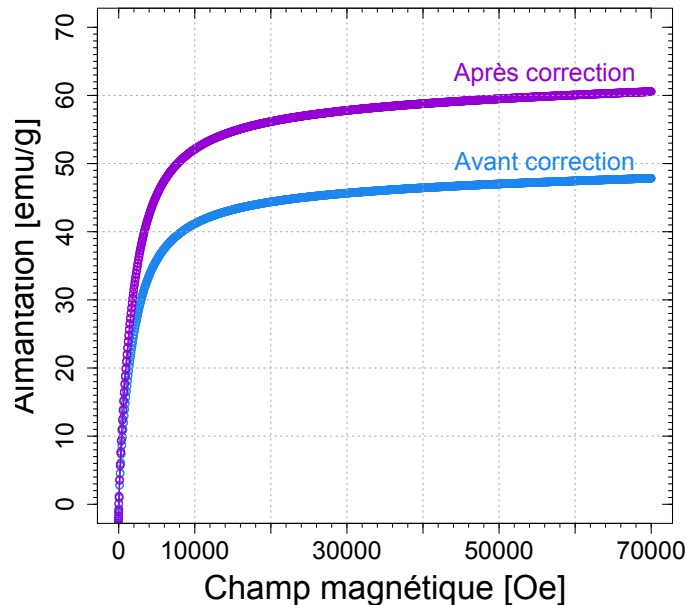


FIGURE 2.19 – Courbes d’aimantation de nanoparticules de $MnFe_2O_4$ avant et après correction de la masse organique à 300 K.

Sur la [Figure 2.20](#) les courbes d’aimantation des particules de Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ à 300 K sont représentées. Les aimantations à saturation sont comprises

entre 60 et 80 emu/g et dépendent du matériau. Le ferrite de cobalt a la plus grande aimantation à saturation, viennent ensuite la magnétite, le ferrite de manganèse, puis le ferrite de zinc et le ferrite de nickel.

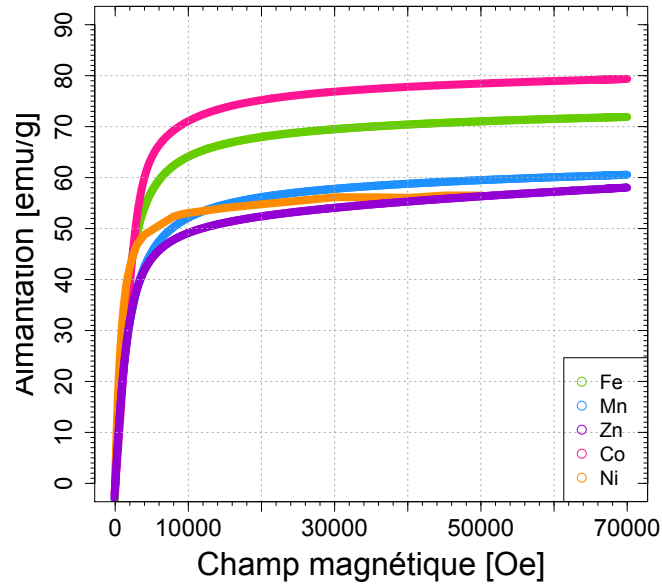


FIGURE 2.20 – Courbes d'aimantation de nanoparticules de Fe_3O_4 (Fe), MnFe_2O_4 (Mn), ZnFe_2O_4 (Zn), CoFe_2O_4 (Co) et NiFe_2O_4 (Ni) après correction de l'ATG à 300 K.

Ferrite	d_0 (nm)	M_s (emu/g) à 10 K	M_s (emu/g) à 300 K	M_s massif (emu/g) à 0 K	M_s massif (emu/g) à 293 K
MnFe_2O_4	5,9	86	63,6	111	80
Fe_3O_4	5,7	91,9	74	98	92
CoFe_2O_4	5,9	94,1	81,2	94	81
NiFe_2O_4	7,7	69,7	57,7	56	50
ZnFe_2O_4	6,2	97,8	63	0	0

TABLE 2.5 – Aimantation à saturation des ferrites synthésés et massifs.

Contrairement au matériau massif [24], les particules de ZnFe_2O_4 présentent une aimantation à saturation. A l'échelle nanométrique, la position des cations serait partiellement inversée et le ferrite de zinc n'aurait donc plus une structure spinelle directe [89],[90]. Les interactions de super-échanges

entre Fe^{3+} en positions A et B (voir [Chapitre 1.1.1](#)) seraient à l'origine de cette augmentation de l'aimantation lors du passage à l'échelle nanométrique.

Le [Tableau 2.5](#) regroupe les valeurs d'aimantation à saturation des différents ferrites à température ambiante et à basse température. On remarque que M_s est plus élevé à 10 K qu'à 300 K pour toutes les nanoparticules synthétisées. En effet, les spins sont mieux alignés à basse température car il y a moins de fluctuations thermiques. Ces résultats sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature pour les matériaux massifs (sauf pour ZnFe_2O_4 comme vu précédemment) [24].

Ferrofluide à température ambiante

A température ambiante (300 K), le comportement des nanoparticules dispersées sous forme d'un ferrofluide est superparamagnétique ([Figure 2.21](#)). Leur courbe d'aimantation est réversible et suit le modèle de Langevin (voir [Chapitre 1.1](#)). Lorsque l'on ajuste cette courbe par le modèle de Langevin polydisperse on peut en déduire une taille magnétique. Les tailles magnétiques obtenues pour les différents ferrites synthétisés sont regroupées dans le [Tableau 2.6](#) et sont comparées aux tailles obtenues par microscopie électronique. On trouve une taille et une polydispersité similaires par les deux techniques, et les quelques différences observées (notamment pour CoFe_2O_4 ou NiFe_2O_4) sont dues aux approximations faites lors de l'ajustement par le modèle de Langevin.

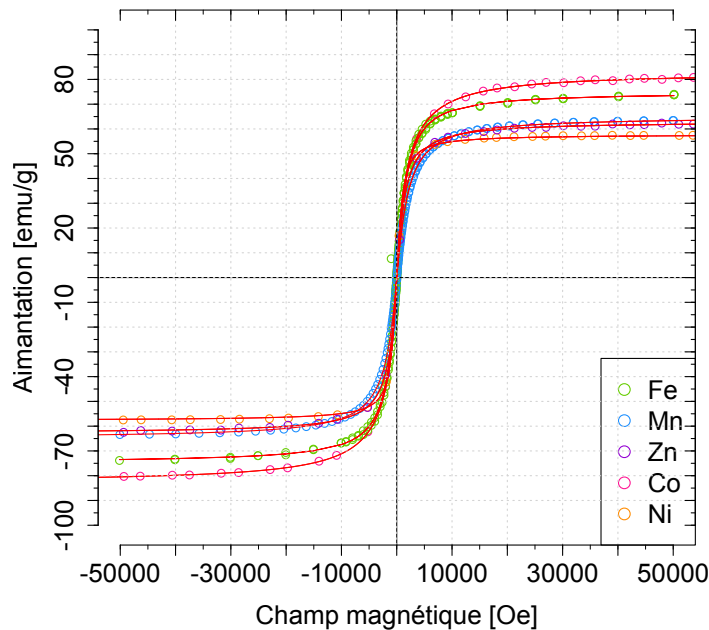


FIGURE 2.21 – Courbes d'aimantations à 300 K de nanoparticules Fe_3O_4 (Fe), MnFe_2O_4 (Mn), ZnFe_2O_4 (Zn), CoFe_2O_4 (Co) et NiFe_2O_4 (Ni). En rouge, ajustement par le modèle de Langevin.

Ferrite	d_0 MET (nm)	σ MET	d_0 magn (nm)	σ magn
MnFe ₂ O ₄	5,9	0,22	5,4	0,20
Fe ₃ O ₄	5,7	0,21	5,6	0,18
CoFe ₂ O ₄	5,9	0,21	4,3	0,32
NiFe ₂ O ₄	7,7	0,28	8,0	0,09
ZnFe ₂ O ₄	6,2	0,23	6,0	0,21

TABLE 2.6 – Tailles MET et magnétiques des différentes nanoparticules de ferrite synthétisées.

Ferrofluide à basse température

A basse température (10 K), le liquide porteur est figé et on retrouve les caractéristiques intrinsèques des nanoparticules. La courbe d'aimantation suit le modèle de Stoner-Wohlfart et présente une hystérèse (Figure 2.22). Les particules sont dans un état bloqué, hors équilibre. Le ferrite de cobalt est un matériau magnétiquement dur, car il présente une large hystérèse (Figure 2.22 (A)) et un champ coercitif élevé. A l'inverse, la magnétite et les ferrites de manganèse, de zinc et de nickel, sont des matériaux doux. Ils possèdent un cycle d'hystérésis étroit (Figure 2.22 (B)) avec de faibles valeurs de champ coercitif (voir Tableau 2.7).

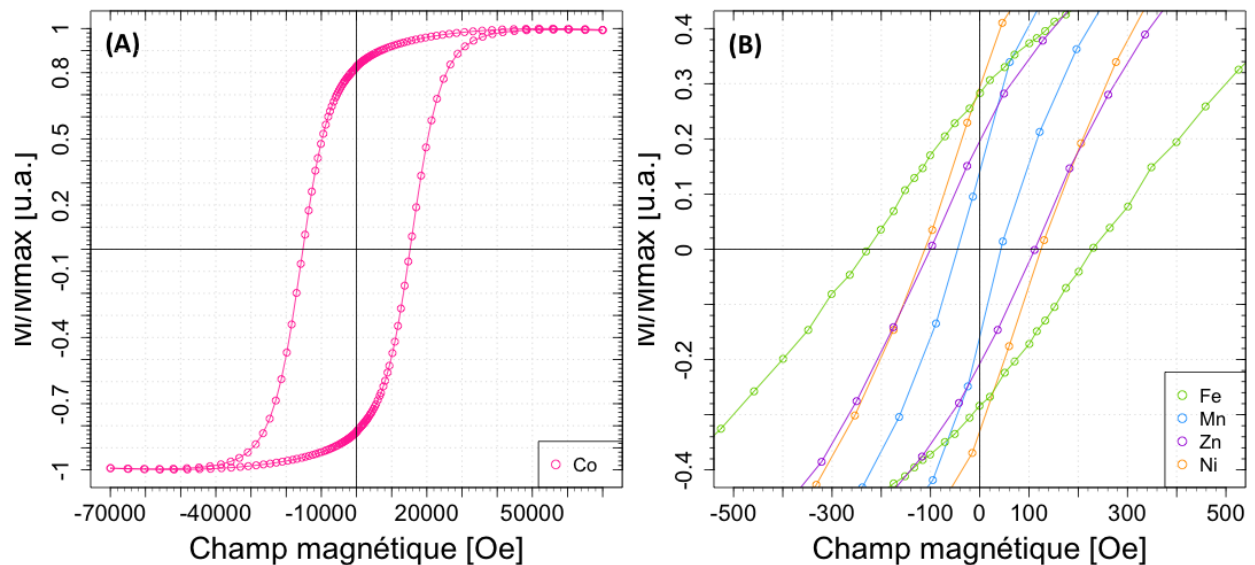


FIGURE 2.22 – Cycles d'hystérésis à 10 K d'un ferrofluide à base de nanoparticules de (A) CoFe₂O₄ (Co), et (B) Fe₃O₄ (Fe), MnFe₂O₄ (Mn), ZnFe₂O₄ (Zn) et NiFe₂O₄ (Ni).

Température de blocage

Comme présenté [Chapitre 1.1](#), le passage de l'état superparamagnétique à l'état bloqué se fait à une température appelée température de blocage T_B . Celle-ci dépend du matériau mais également de la taille des particules. Pour accéder à cette température de blocage, on suit l'évolution de l'aimantation en fonction de la température.

La [Figure 2.23](#) représente les courbes ZFC des particules de magnétite, ferrite de manganèse, zinc, cobalt et nickel. Les nanoparticules de Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 ont une température de blocage assez faible, alors que les particules de CoFe_2O_4 présentent une $T_{BCo} = 200$ K. La température de blocage dépend de la nature du matériau. A taille fixée, les matériaux doux ont une température de blocage basse (< 50 K), alors que pour les matériaux durs, elle se rapproche de la température ambiante (300 K).

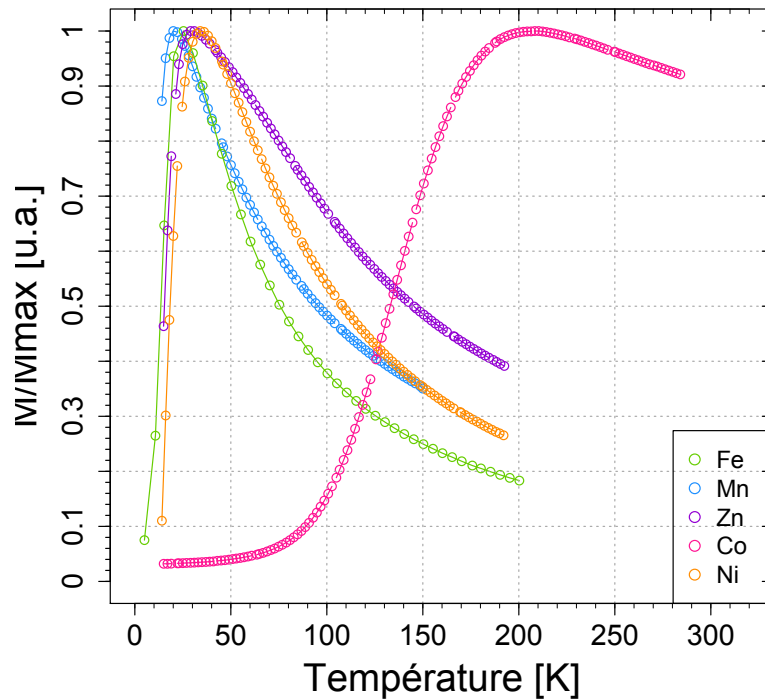


FIGURE 2.23 – ZFC de nanoparticules de Fe_3O_4 (Fe), MnFe_2O_4 (Mn), ZnFe_2O_4 (Zn), CoFe_2O_4 (Co) et NiFe_2O_4 (Ni) de taille d'environ 6-7 nm.

Le [Tableau 2.7](#) regroupe les valeurs des champs coercitifs et des températures de blocage des différents ferrites synthétisés.

Ferrite	d_0 (nm)	Hc (kOe)	T_B (K)
MnFe ₂ O ₄	5,9	0,04	20
Fe ₃ O ₄	5,7	0,23	25
CoFe ₂ O ₄	5,9	15	200
NiFe ₂ O ₄	7,7	0,13	30
ZnFe ₂ O ₄	6,2	0,11	30

TABLE 2.7 – Champ coercitif et température de blocage des ferrites synthétisés.

Constante d'anisotropie

D'après le modèle de Stoner–Wohlfarth vu au [Chapitre 1.1](#), on peut remonter à la constante d'anisotropie connaissant le champ coercitif et l'aimantation à saturation :

$$Ka = \frac{\mu_0 \cdot Hc \cdot M_s}{0,96} \quad (2.3)$$

avec Ka l'énergie d'anisotropie, Hc le champ coercitif, M_s l'aimantation à saturation et $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$. Par exemple, pour des particules de MnFe₂O₄ de taille 5,9 nm avec un champ coercitif Hc = 0,04 kOe et une aimantation à saturation à 10 K $M_s = 86$ emu/g, on obtient Ka = 1,9 kJ/m³.

La température de blocage permet de remonter à l'énergie d'anisotropie selon la relation :

$$Ea = k_B \cdot T_B \cdot \ln(t_n / \tau_0) \quad (2.4)$$

avec Ea l'énergie d'anisotropie, k_B la constante de Boltzmann, T_B la température de blocage, t_n le temps de mesure de l'appareil et $\tau_0 = 10^{-9}$ s. Pour estimer la constante d'anisotropie Ka on utilise la relation $Ea = Ka \cdot V$, connaissant l'énergie d'anisotropie Ea et le volume V des particules. Par exemple, pour des particules de MnFe₂O₄ de taille 5,9 nm avec une température de blocage $T_B = 20$ K, on obtient Ka = 65 kJ/m³.

Les valeurs de Ka calculées pour chaque ferrite synthétisé en fonction de leur champ coercitif et température de blocage sont différentes. Le facteur multiplicatif observé entre les valeurs de Ka (Hc) et Ka (T_B) est dû au fait que le modèle de Stoner Wohlfarth est valable à 0 K, or le champ coercitif est mesuré à 10 K. Garcia-Otero *et al.* [91] ont montré que plus le rapport T/T_B était grand (avec T la température de mesure du champ coercitif, soit 10 K dans notre cas) plus le facteur entre les constantes d'anisotropie calculées par les deux méthodes augmentait. Ainsi, ce facteur sera plus élevé pour des ferrites magnétiquement doux avec une température de blocage basse. En raison de

cette dépendance de la température dans le cas de la constante d'anisotropie calculée avec H_c , nous considérerons uniquement la constante d'anisotropie calculée d'après la température de blocage T_B dans la suite du manuscrit.

Le [Tableau 2.8](#) récapitule les valeurs obtenues pour les propriétés magnétiques des différentes ferrites synthétisés. Il en sort que généralement, plus le matériau est magnétiquement dur, plus les valeurs de ses propriétés magnétiques seront élevées (H_c , T_B et M_s). Par ailleurs, lorsqu'on compare les constantes d'anisotropie des nanoparticules avec le matériau massif, on voit que les constantes d'anisotropie K_a des nanoparticules ont des valeurs très supérieures à celle du matériau massif. Celles-ci ont donc des propriétés magnétiques accrues comparées au matériau massif en raison des effets de surface plus importants pour des nano-objets que pour le matériau massif [27].

Ferrite	d_0 (nm)	H_c (kOe)	T_B (K)	M_s (emu/g)	M_s <i>massif</i> (emu/g)	K_a <i>avec H_c</i> (kJ/m ³)	K_a <i>avec T_B</i> (kJ/m ³)	K_a <i>massif</i> (kJ/m ³)
MnFe ₂ O ₄	5,9	0,04	20	63,6	80	1,9	65	-4
Fe ₃ O ₄	5,7	0,23	25	74	92	11,4	90	-11
CoFe ₂ O ₄	5,9	15	200	81,2	81	792	650	220
NiFe ₂ O ₄	7,7	0,13	30	57,7	50	5,1	44	-6,7
ZnFe ₂ O ₄	6,2	0,11	30	63	0	5,4	84	0

TABLE 2.8 – Propriétés magnétiques des ferrites synthétisés.

2.3.3 Influence de la taille des particules sur leurs propriétés magnétiques

Afin de mieux comprendre l'influence de la taille des particules sur les propriétés magnétiques, des mesures du champ coercitif et de la température de blocage ont été effectuées pour des nanoparticules de CoFe₂O₄ de différentes tailles. Les cycles d'hystérésis à 10K de nanoparticules de ferrite de cobalt, avec des tailles allant de 4 à 18 nm, ont été tracées [Figure 2.24 \(A\)](#). La [Figure 2.24 \(B\)](#) montre que l'évolution de H_c en fonction de la taille est progressive mais modérée comparée à l'importante augmentation de la taille des particules.

Les courbes ZFC de nanoparticules de ferrite de cobalt, avec des tailles allant de 4 à 7 nm, sont représentées [Figure 2.25 \(A\)](#). On voit [Figure 2.25 \(B\)](#) que la température de blocage T_B augmente

fortement pour une faible augmentation de la taille. La taille des particules a donc une grande influence sur la température de blocage.

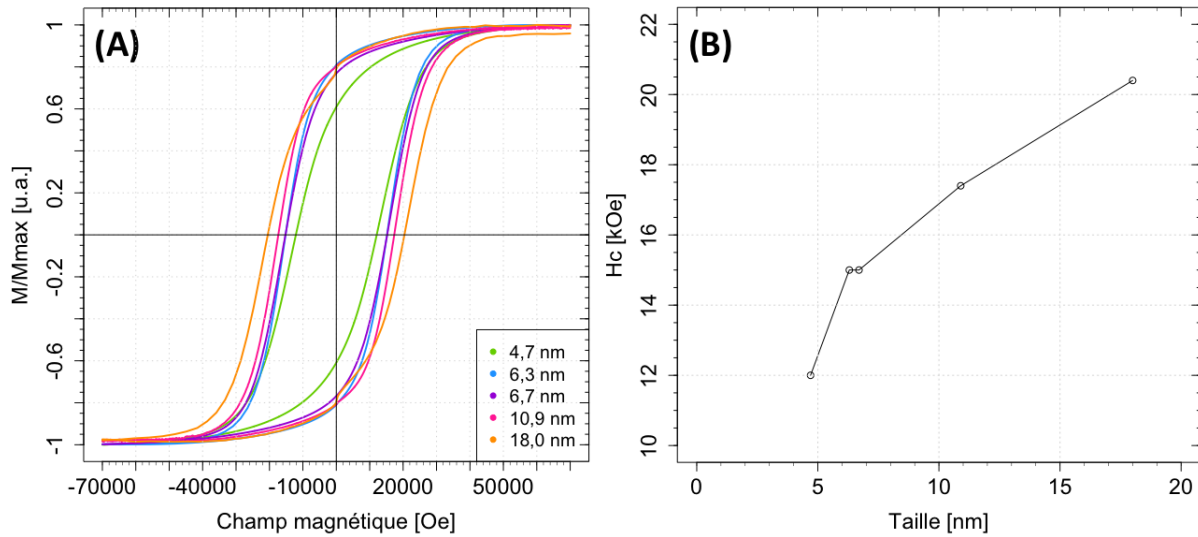


FIGURE 2.24 – (A) Cycles d’hystérésis à 10 K de nanoparticules de CoFe_2O_4 de différentes tailles et (B) évolution du champ coercitif H_c en fonction de la taille.

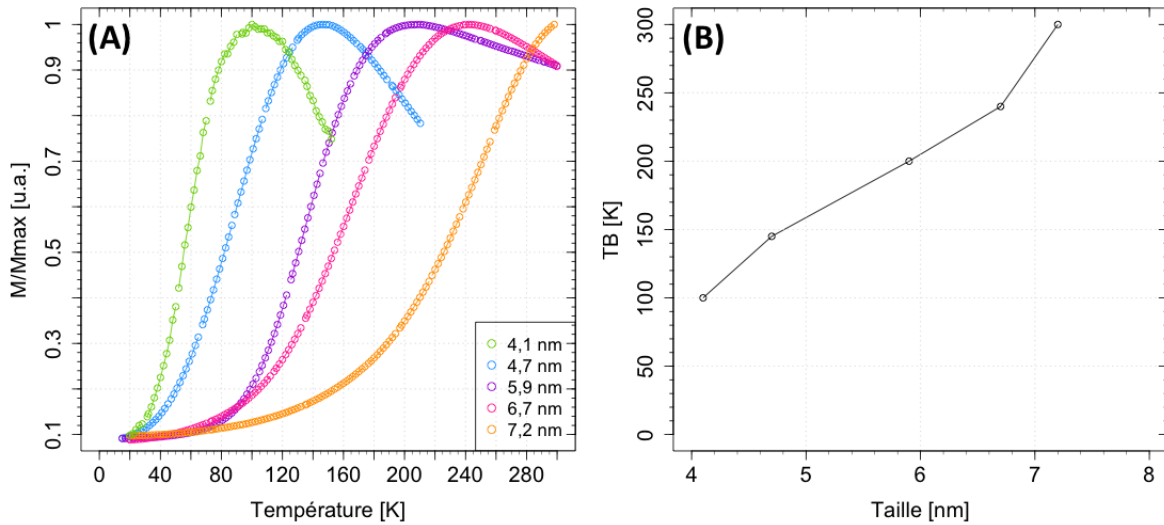


FIGURE 2.25 – (A) Courbes ZFC de nanoparticules de CoFe_2O_4 de différentes tailles et (B) évolution de la température de blocage T_B en fonction de la taille.

L'évolution de la constante d'anisotropie selon la taille des nanoparticules de CoFe_2O_4 est représentée Figure 2.26 (A). Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse (courbe "Thèse") ont été superposés à ceux obtenus par Song et Zhang [17] (courbe "Song & Zhang") afin de les

comparer. La valeur de la constante d'anisotropie calculée avec la température de blocage diminue lorsque la taille des particules augmente. Cette tendance est comparable pour nos particules et celles observées dans la littérature.

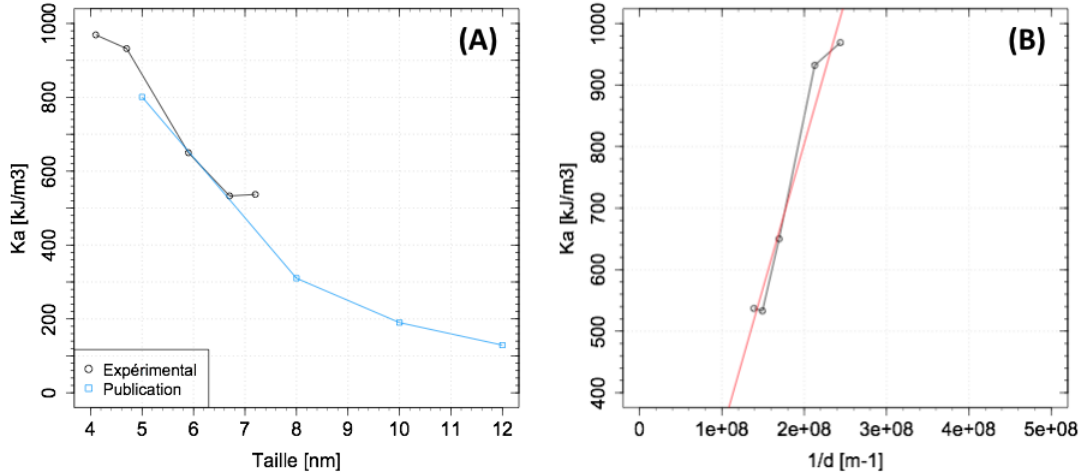


FIGURE 2.26 – Evolution de la constante d’anisotropie K_a calculée avec la température de blocage (A) en fonction de la taille des particules et (B) en fonction de l’inverse de la taille des particules.

La Figure 2.26 (B) représente l’évolution de la constante d’anisotropie en fonction de l’inverse de la taille des particules. On obtient une droite qui, d’après la formule (1.5), permet de déterminer l’anisotropie magnétocristalline K_v et l’anisotropie de surface K_s des nanoparticules. Lorsque l’on compare l’anisotropie volumique ($K_v = -132 \text{ kJ/m}^3$) et l’apport de l’anisotropie surfacique ($6K_s/d = 793 \text{ kJ/m}^3$ pour $d_0 = 5,9 \text{ nm}$; $6K_s/d = 390 \text{ kJ/m}^3$ pour $d_0 = 12,0 \text{ nm}$), quelle que soit la taille des particules, les effets de surface sont plus importants.

2.3.4 Influence de la morphologie des particules sur leurs propriétés magnétiques

Afin d’étudier l’influence de la morphologie des particules sur les propriétés magnétiques, des mesures du champ coercitif et de la température de blocage ont été effectuées pour des nanoparticules de CoFe_2O_4 sphériques et cubiques, de tailles respectives de 6,7 nm et 9,1 nm. La Figure 2.27 représente les cycles d’hystérésis à 10 K ainsi que les courbes ZFC de nanoparticules de ferrite de cobalt sphériques et cubiques. Les champs coercitifs des deux types de nanoparticules sont les mêmes ($H_c = 15 \text{ kOe}$) pourtant les particules cubiques sont plus grandes que les particules sphériques. De plus, la température de blocage des cubes est plus basse que celle des sphères, hors cela devrait être l’inverse (voir précédemment Chapitre 2.3.3). L’anisotropie magnétique des particules cubiques $K_{a(\text{cubes})} = 80 \text{ kJ/m}^3$ est 5,6 fois plus petit que l’anisotropie magnétique des particules sphériques $K_{a(\text{sphères})} = 526 \text{ kJ/m}^3$.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Salazar-Alvarez *et al.* [92] qui ont montré que la température de blocage des nanoparticules $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ sphériques est plus grande que celle des nanoparticules cubiques, pour des tailles moyennes similaires. La surface d'une nanoparticule sphérique peut être considérée comme formée par différentes facettes [93], alors que les nanoparticules cubiques possèdent des faces planes. Cette différence de morphologie serait à l'origine d'un "désordre de surface", qui augmenterait l'anisotropie de surface effective des nanoparticules sphériques. Ainsi, tout défaut dans la structure qui modifie la symétrie des particules augmente l'anisotropie de surface totale.

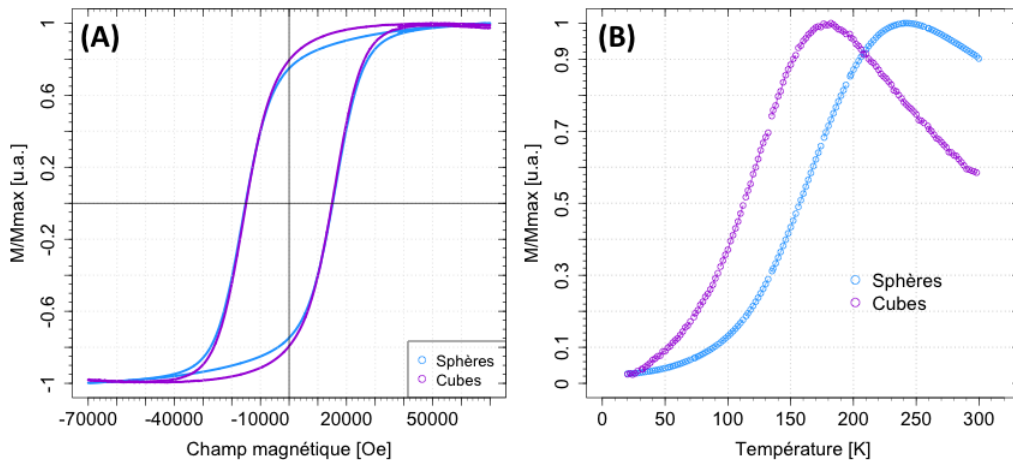


FIGURE 2.27 – (A) Cycles d’hystérésis à 10 K et (B) courbes ZFC de nanoparticules de CoFe_2O_4 sphériques et cubiques.

2.4 Hyperthermie

Les propriétés d’hyperthermie des nanoparticules synthétisées ont été étudiées afin de les relier à leurs propriétés magnétiques. Les mesures ont été effectuées sur un magnétherme (de marque Nanotherics) qui permet de travailler à des fréquences variables (de 100 à 1000kHz) et à différents champs (de 0 à 9,6 kA/m). La capacité d’un matériau à chauffer est caractérisée par son pouvoir chauffant, le SLP (voir Chapitre 1.2.4), que nous avons ensuite calculé.

2.4.1 Hyperthermie des nanoparticules de ferrites synthétisées

Des mesures d’hyperthermie ont été réalisées à différents champs (H compris entre 1,9 et 5,8 kA/m) et à une fréquence fixe $f = 333$ kHz pour les nanoparticules de ferrite MFe_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$ et Ni) dispersées dans l’heptane (voir Figure 2.28 (A)). Les résultats pour les ferrites Fe_3O_4 et ZnFe_2O_4 ne sont pas présentés car leur pouvoir chauffant était trop faible et la courbe expérimentale se superposait au bruit de fond.

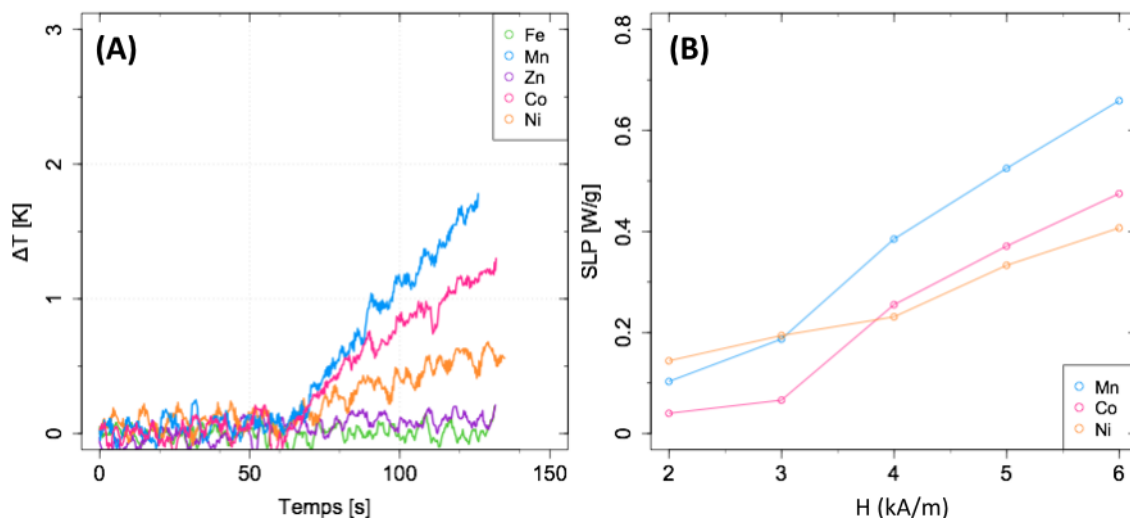


FIGURE 2.28 – (A) Courbes d’hyperthermie expérimentales des nanoparticules Fe_3O_4 (Fe), MnFe_2O_4 (Mn), ZnFe_2O_4 (Zn), CoFe_2O_4 (Co) et NiFe_2O_4 (Ni) dispersées dans l’heptane, avec $f = 333$ kHz et $H = 5,8$ kA/m ; (B) Pouvoir chauffant en fonction de l’intensité du champ magnétique pour des nanoparticules de MnFe_2O_4 (Mn), CoFe_2O_4 (Co) et NiFe_2O_4 (Ni), avec $f = 333$ kHz.

La Figure 2.28 (B) représente l’évolution du pouvoir chauffant des nanoparticules de ferrites de manganèse, nickel et cobalt en fonction du champ appliqué. Lorsque le champ augmente, le SLP des particules augmente de façon similaire pour les trois éléments. Une augmentation du pouvoir chauffant a également été observée lorsque la fréquence était augmentée. Ainsi, nous avons déterminé que les conditions opératoires optimales permettant d’obtenir les valeurs de SLP les plus élevées étaient un champ de 9,6 kA/m et une fréquence de 532 kHz.

Les faibles valeurs de SLP obtenues seraient dues à la petite taille des nanoparticules (entre 5 et 6,5 nm), le pouvoir chauffant étant très fortement dépendant de la taille des particules [94]. De plus, le solvant utilisé est l’heptane. Celui-ci présente une capacité de chauffage très faible, notamment par rapport à l’eau. En effet, après transfert dans l’eau, des nanoparticules de CoFe_2O_4 de 4,8 nm ont eu leur pouvoir chauffant multiplié par trois. Leur SLP est passé de 0,8 W/g dans l’heptane à 3,1 W/g dans l’eau (pour $f = 532$ kHz et $H = 9,6$ kA/m).

2.4.2 Influence de la taille des particules sur le pouvoir chauffant

Afin d’étudier l’influence de la taille des particules sur leur pouvoir chauffant, des mesures d’hyperthermie ont été effectuées pour des nanoparticules de CoFe_2O_4 avec des tailles allant de 4 à 18 nm (Figure 2.29). Lorsque la taille des particules augmente leur SLP augmente fortement. Pour améliorer les propriétés de chauffage des particules synthétisées, une solution serait donc d’augmenter leur taille.

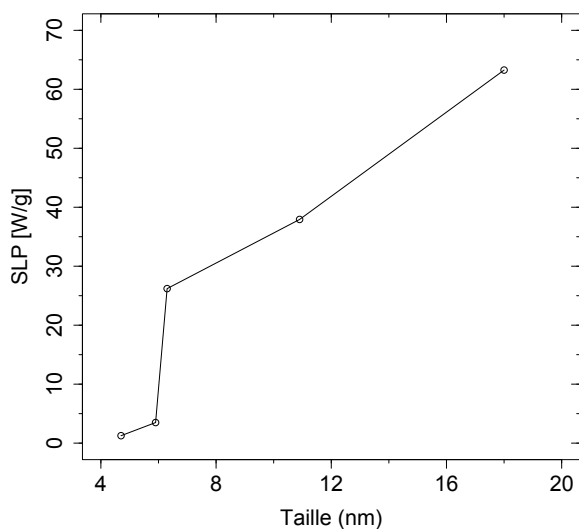


FIGURE 2.29 – Evolution du pouvoir chauffant de nanoparticules CoFe_2O_4 en fonction de la taille ($f = 532$ kHz et $H = 9,6$ kA/m).

Le [Tableau 2.9](#) présente les SLP de nanoparticules de CoFe_2O_4 de différentes tailles obtenus dans cette thèse et dans la littérature. Les auteurs travaillant avec des fréquences et des champs différents, nous avons utilisé le modèle de Rosensweig [\[94\]](#) afin de comparer les pouvoirs chauffants. Les valeurs de SLP dans le "système VGI" sont les valeurs que Lee *et al.* [\[18\]](#) et Angelakeris *et al.* [\[81\]](#) auraient obtenu si ils avaient fait leurs mesures dans les mêmes conditions de fréquence et champ que nous. On remarque ainsi que nos résultats sont similaires voir meilleurs par rapport à ceux de la littérature.

	d_0 (nm)	f (kHz)	H (kA/m)	SLP (W/g)	SLP "système VGI" (W/g)
Thèse VGI	6,3	532	9,6	26,2	26,2
	10,9	532	9,6	37,9	37,9
Lee <i>et al.</i> [18]	6	500	37,3	210	15
	9	500	37,3	420	29
Angelakeris <i>et al.</i> [81]	10	765	28	55	4,5

TABLE 2.9 – Comparaison des pouvoirs chauffants de nanoparticules de CoFe_2O_4 de différentes tailles obtenus dans la thèse et dans la littérature.

2.5 Conclusion

Le procédé "ACAC", permet d'obtenir des nanoparticules de ferrite MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Zn$ et Ni) sphériques et monodisperse stabilisées dans un solvant organique. Leur taille et leur forme peuvent être contrôlées en modifiant certains paramètres tels que la température de la synthèse, la quantité de réactifs ou la croissance sur germes. Ainsi on peut obtenir des particules dispersées dans l'heptane sphériques ou cubiques, avec des tailles allant de 4 à 18 nm.

Les particules synthétisées sont superparamagnétiques à température ambiante, et dans un état bloqué à basse température. Leurs propriétés magnétiques (H_c , T_B , M_s) dépendent du métal : les particules de Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ sont des matériaux doux, alors que le ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$ est un matériau dur. L'augmentation de leur taille a une importante influence sur leur température de blocage, mais modifie très peu leur champ coercitif.

Afin de moduler toutes leurs propriétés magnétiques (et donc leur énergie d'anisotropie), une première approche serait de faire des nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques, composées d'un matériau magnétiquement dur et d'un matériau magnétiquement doux, et c'est donc ce qui sera décrit dans le chapitre suivant.

Les nanoparticules multicoquilles

Pour élaborer des nanoparticules magnétiques à énergie d'anisotropie modulable, la première méthode consiste à synthétiser des particules coeur@coquille en associant des matériaux ayant des anisotropies magnétiques différentes [78],[80],[82].

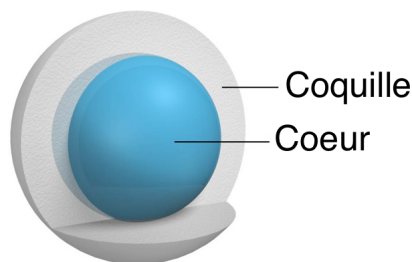


FIGURE 3.1 – Schéma d'une particule coeur@coquille

Les nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques sont composées d'un matériau magnétiquement doux et d'un matériau magnétiquement dur au sein d'une même particule (Figure 3.1). Ces particules possèdent des propriétés magnétiques originales [95] et présentent des résultats prometteurs en hyperthermie [18].

3.1 Les nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques

Pour synthétiser des nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques, une croissance sur germes à haute température est effectuée à partir des nanoparticules de coeur de ferrite MFe_2O_4 précédemment synthétisées (voir Chapitre 2.1). Les particules coeur@coquille obtenues sont constituées d'un coeur doux (Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$ ou $NiFe_2O_4$) et d'une coquille dure ($CoFe_2O_4$).

3.1.1 Synthèse de nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques

Protocole pour la synthèse de coeur@coquille $Fe_3O_4@CoFe_2O_4$

Dans un ballon tricol de 100 mL, sous flux d'azote, ajouter 1 mmol de $Fe(acac)_3$, 0,5 mmol de $Co(acac)_2$, 10 mmol de 1,2-hexadécane diol, 6 mmol d'acide oléique, 6 mmol d'oleylamine, ainsi que 1,5 mmol de germes de Fe_3O_4 , dans 20 mL de dibenzylether. Le mélange est d'abord chauffé à $100^\circ C$ pendant 30 minutes pour évaporer l'heptane des germes, puis au reflux du solvant ($\sim 300^\circ C$) pendant une heure (Figure 3.2). Le mélange final est refroidi à température ambiante, et trois la-

vages à l'éthanol sont effectués. Un précipité magnétique noir est obtenu après décantation magnétique. Le précipité est redispersé dans 20 mL d'heptane et un ferrofluide composé de nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ surfactées est obtenu.

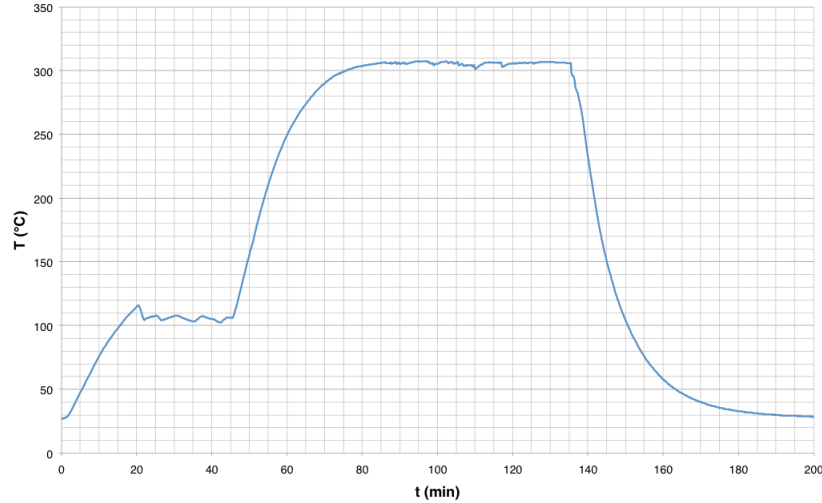


FIGURE 3.2 – Courbe de suivi de la température lors de la synthèse de nanoparticules coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Protocole pour la synthèse de coeur@coquille $\text{MFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}$ ou Ni)

Pour synthétiser des nanoparticules coeur@coquille avec un coeur de ferrite de manganèse ou nickel, le protocole est identique à celui précédemment décrit mais avec l'ajout de 1,5 mmol de germes de MnFe_2O_4 ou NiFe_2O_4 .

3.1.2 Taille des nanoparticules coeur@coquille

La [Figure 3.3](#) rassemble les images MET des nanoparticules de coeur ([Figure 3.3 \(A\),\(C\),\(E\)](#)) et les coeur@coquille ([Figure 3.3 \(B\),\(D\),\(F\)](#)) pour trois systèmes étudiés $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Ces images montrent que les nanoparticules synthétisées sont sphériques avec une faible polydispersité, que ce soit pour les particules coeur ou pour les coeur@coquille.

Lorsqu'on compare les histogrammes des particules coeur et coeur@coquille, la taille des particules augmente lorsqu'on fait croître une coquille de ferrite de cobalt sur un coeur doux (Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 ou NiFe_2O_4). Cette augmentation de la taille des nanoparticules peut être reliée à la quantité de matière ajoutée lors de la synthèse sur germes.

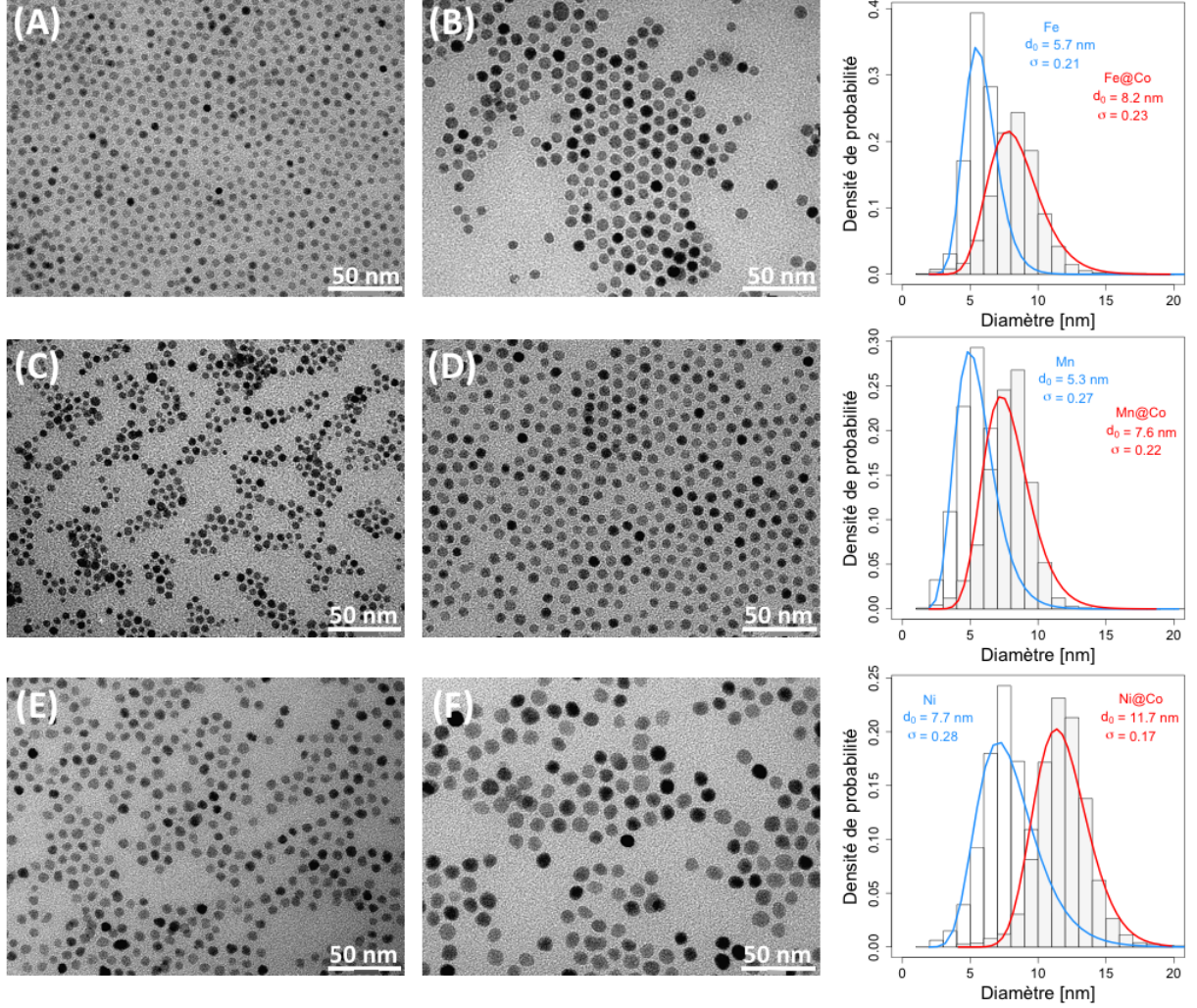


FIGURE 3.3 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de (A) Fe_3O_4 et (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, (C) MnFe_2O_4 et (D) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, (E) NiFe_2O_4 et (F) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (grossissement x 93 000).

Prédiction par calcul de l'épaisseur de la coquille

En considérant que le coeur et la coquille ont la même structure et la même densité atomique, on a :

$$\frac{N_c}{V_c} = \frac{N_{cc'}}{V_{cc'}} \quad (3.1)$$

avec N_c et V_c respectivement le nombre d'atomes et le volume du coeur et $N_{cc'}$ et $V_{cc'}$ respectivement le nombre d'atomes et le volume du coeur@coquille. Le nombre d'atomes contenu dans le coeur@coquille est :

$$N_{cc'} = N_c + N_{c'} \quad (3.2)$$

avec $N_{c'}$ le nombre d'atomes de la coquille. La même relation peut être considérée pour le nombre de mole n :

$$n_{cc'} = n_c + n_{c'} \quad (3.3)$$

Ce qui donne pour l'équation (3.1) :

$$\frac{V_{cc'}}{V_c} = \frac{n_c + n_{c'}}{n_c} = 1 + \frac{n_{c'}}{n_c} \quad (3.4)$$

Pour une particule de diamètre d , on a :

$$\frac{d_{cc'}^3}{d_c^3} = 1 + \frac{n_{c'}}{n_c} \quad (3.5)$$

D'où la relation entre la taille du coeur@coquille $d_{cc'}$ et la quantité de matière à ajouter pour former la coquille $n_{c'}$, connaissant la taille du coeur d_c , et la quantité de matière correspondant au coeur n_c :

$$d_{cc'} = d_c \sqrt[3]{1 + \frac{n_{c'}}{n_c}} \quad (3.6)$$

L'épaisseur de la coquille notée e sera déduite de $d_{cc'}$ et d_c par la relation suivante :

$$e = \frac{d_{cc'} - d_c}{2} \quad (3.7)$$

Par exemple, pour des particules coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ dont le coeur Fe_3O_4 a un diamètre $d_c = 5,7$ nm, on trouve pour les valeurs de n_c et $n_{c'}$ utilisées $d_{cc'} = 8,2$ nm. Cette valeur calculée est identique à celle obtenue en MET. L'épaisseur calculée de la coquille est de 1,3 nm.

Coeur@coquille	d_c MET (nm)	$d_{cc'}$ MET (nm)	$d_{cc'}$ calculé (nm)	e MET (nm)	e calculé (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$	5,7 ($\sigma=0,21$)	8,2 ($\sigma=0,23$)	8,2	1,3	1,3
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$	5,3 ($\sigma=0,27$)	7,6 ($\sigma=0,22$)	6,7	1,15	0,7
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$	7,7 ($\sigma=0,28$)	11,7 ($\sigma=0,17$)	10,5	2	1,4

TABLE 3.1 – Tailles MET et tailles calculées des particules coeur@coquille synthétisées.

Les résultats pour les différentes nanoparticules coeur@coquille sont regroupés dans le [Tableau 3.1](#). Les valeurs calculées sont proches des valeurs obtenues expérimentalement. Les calculs ne tenant pas compte de la polydispersité, plus les particules seront monodisperse, plus les calculs se rapprocheront des valeurs expérimentales.

3.1.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules coeur@coquille

Les propriétés magnétiques (champ coercitif H_c et température de blocage T_B) des nanoparticules coeur@coquille ont été comparées à un matériau magnétiquement doux (coeur) et un matériau magnétiquement dur (coquille). La [Figure 3.4](#) montre que les nanoparticules du coeur $MnFe_2O_4$ ont une hystérèse étroite ($H_c = 0,07$ kOe) ce qui correspond bien à un matériau magnétiquement doux. A l'inverse, les nanoparticules de $CoFe_2O_4$ présentent un large cycle d'hystérésis ($H_c = 15$ kOe) caractéristique d'un matériau magnétiquement dur. Les nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$ ont un champ coercitif intermédiaire entre le matériau doux et le matériau dur ($H_c = 10,6$ kOe).

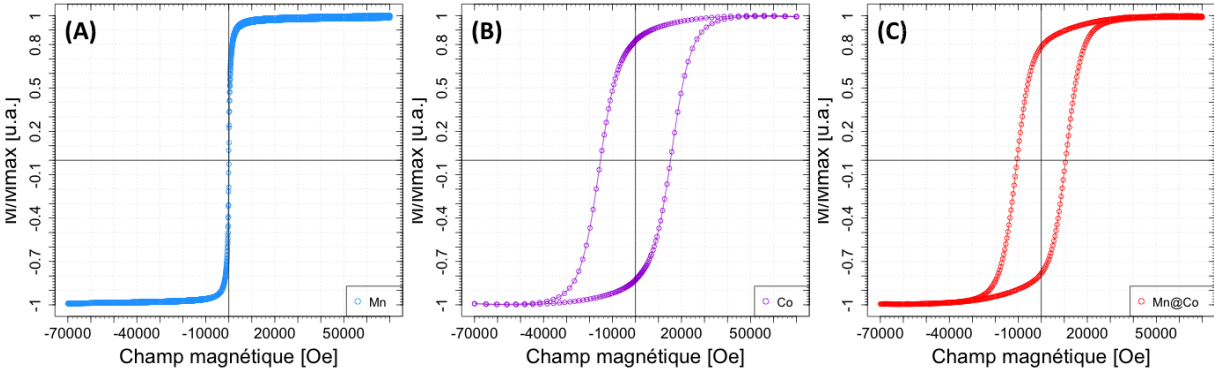


FIGURE 3.4 – Cycles d’hystérésis à 10 K de nanoparticules de (A) $MnFe_2O_4$, (B) $CoFe_2O_4$ et (C) $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$.

Sur la [Figure 3.5](#), on observe un comportement identique pour les particules coeur@coquille $Fe_3O_4@CoFe_2O_4$ ($H_c = 9$ kOe) et $NiFe_2O_4@CoFe_2O_4$ ($H_c = 7$ kOe). Le champ coercitif augmente lorsqu’un coeur d’un matériau doux (Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$ ou $NiFe_2O_4$) est recouvert avec une coquille d’un matériau dur ($CoFe_2O_4$).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Song et Zhang [80], qui ont démontré que le champ coercitif augmente lorsque des particules de $MnFe_2O_4$ sont recouvertes d’une coquille de $CoFe_2O_4$. Et inversement, le champ coercitif diminue lorsque des particules de $CoFe_2O_4$ sont recouvertes d’une coquille de $MnFe_2O_4$.

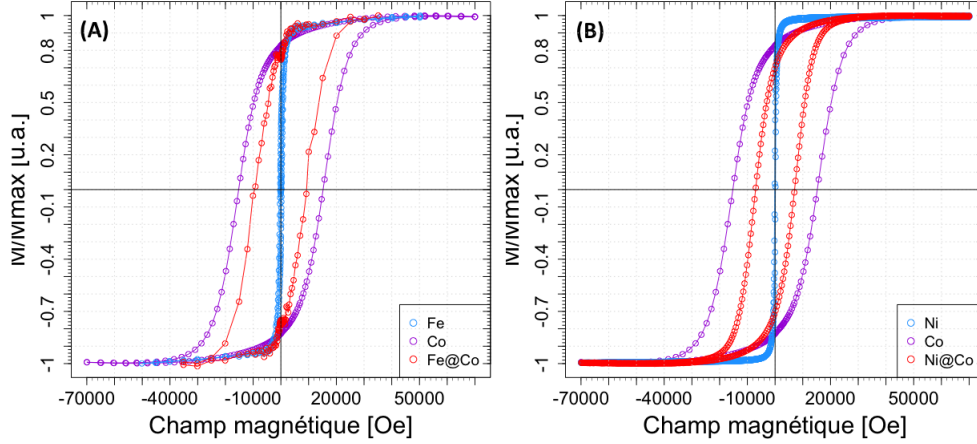


FIGURE 3.5 – Cycles d’hystérésis à 10 K de nanoparticules de (A) Fe_3O_4 (Fe), CoFe_2O_4 (Co) et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CoFe_2O_4$ (Fe@Co), et (B) NiFe_2O_4 (Ni), CoFe_2O_4 (Co) et $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ (Ni@Co).

Modèle de Song et Zhang

Dans leur publication, les auteurs ont proposé un modèle simple permettant de déterminer le champ coercitif de coeur@coquille selon les proportions de matériau doux (1) et matériau dur (2) d’une particule :

$$H_c \sim \frac{1}{\mu_0} \frac{K_1 V_1 + K_2 V_2}{M_{s1} V_1 + M_{s2} V_2} \sim H_{c1} \Phi_1 + H_{c2} \Phi_2 \quad (3.8)$$

avec K_i la constante d’anisotropie, M_{si} l’aimantation à saturation, V_i le volume, $\Phi_i = V_i/V_{tot}$ la fraction volumique, et $H_{ci} \sim K_i/M_{si}$ le champ coercitif du matériau i . Le deuxième développement est obtenu en considérant que $M_{s1} \sim M_{s2}$. Pour calculer Φ_i on prend $V_1 = \frac{\pi}{6} d_1^3$ et $V_2 = \frac{\pi}{6} (d_2^3 - d_1^3)$ avec d_1 le diamètre du coeur et d_2 le diamètre du coeur@coquille. Par exemple, pour des particules coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$, en prenant $H_{c1} = 0,07$ kOe (nanoparticules coeur de MnFe_2O_4) et $H_{c2} = 15$ kOe (nanoparticules de CoFe_2O_4 de 6,3 nm), on obtient $H_c = 9,9$ kOe ($\Phi_1 = 34\%$, $\Phi_2 = 66\%$) ce qui est proche de la valeur expérimentale $H_c = 10,6$ kOe.

Températures de blocage

La Figure 3.6 représente les courbes ZFC des différentes particules coeur@coquille. La température de blocage du coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ ($T_B = 190$ K) est beaucoup plus élevée que le coeur de MnFe_2O_4 ($T_B = 20$ K) mais plus faible que celle de CoFe_2O_4 ($T_B = 240$ K). On retrouve le même effet pour les particules coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@CoFe_2O_4$ ($T_B = 210$ K). Pour les nanoparticules de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$, la température de blocage ($T_B \sim 300$ K) est plus élevée que celle du coeur NiFe_2O_4 ($T_B = 30$ K), mais également plus élevée que celle des particules de CoFe_2O_4 ($T_B = 240$ K). La température de blocage dépendant fortement de la taille des particules (voir Chapitre 2.3.3), l’effet de l’augmentation de la taille des particules est plus important que la modification des matériaux les constituant. Hors les nanoparticules $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ ont une

taille (11,7 nm) plus élevée que celles des autres coeur@coquille dont la taille est en moyenne de 8 nm.

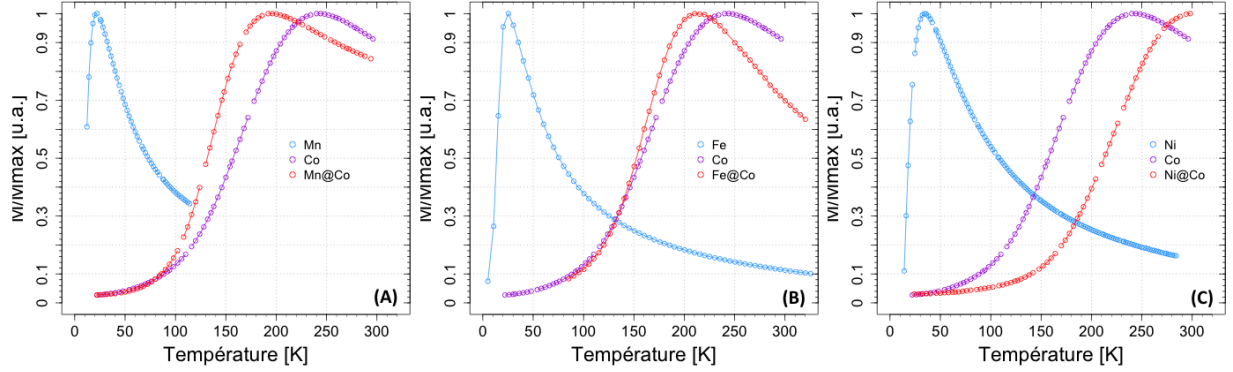


FIGURE 3.6 – ZFC de nanoparticules de (A) MnFe_2O_4 (Mn), CoFe_2O_4 (Co) et $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Mn@Co), et (B) Fe_3O_4 (Fe), CoFe_2O_4 (Co) et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Fe@Co), et (C) NiFe_2O_4 (Ni), CoFe_2O_4 (Co) et $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Ni@Co).

Les propriétés magnétiques des nanoparticules coeur@coquille synthétisées sont regroupées dans le [Tableau 3.2](#). Les valeurs du champ coercitif calculées selon le modèle de Song et Zhang sont proches des valeurs obtenues expérimentalement. Ce modèle permet de prédire qualitativement l'évolution du champ coercitif lors de la synthèse de nanoparticules coeur@coquille. Pour la température de blocage, l'effet de la taille domine la modification de la structure de la particule. La constante d'anisotropie K_a des particules coeur@coquille a une valeur intermédiaire entre celle du coeur (MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 ou NiFe_2O_4), et celle des particules de CoFe_2O_4 . L'énergie d'anisotropie E_a des particules a été calculée et dépend fortement de la taille. Dans la suite du manuscrit, nous préférons ainsi comparer les constantes d'anisotropie plutôt que les énergies d'anisotropie.

Ferrite	d_0 (nm)	H_c (kOe)	H_c calculé (kOe)	T_B (K)	K_a (kJ/m ³)	E_a (10 ⁻²¹ J)
MnFe_2O_4	5,3	0,07	–	20	90	7
Fe_3O_4	5,7	0,23	–	25	90	9
NiFe_2O_4	7,7	0,13	–	30	44	11
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$	7,6	10,6	9,9	190	289	67
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$	8,2	9	10	210	254	73
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$	11,7	7	10,7	>300	125	105
CoFe_2O_4	6,3	15	–	240	641	84

TABLE 3.2 – Propriétés magnétiques des particules coeur@coquille synthétisées.

3.2 Les nanoparticules multicoquilles trimagnétiques

$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Dans le même esprit que Salazar-Alvarez *et al.* [96], nous avons synthétisé et caractérisé des nanoparticules trimagnétiques multicoquilles $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ à base de ferrite (aussi appelées coeur@coquille@coquille schématisées Figure 3.7). Ces particules sont une combinaison d'un matériau dur (CoFe_2O_4) et de deux matériaux doux (MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4), et présentent des propriétés magnétiques originales [97].

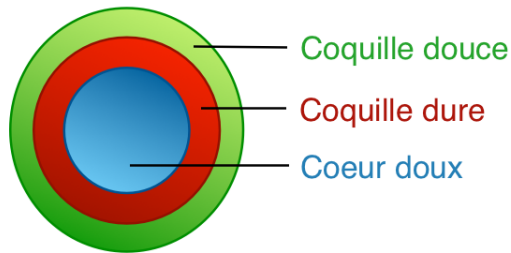


FIGURE 3.7 – Schéma d'une particule coeur@coquille@coquille.

3.2.1 Synthèse et taille des nanoparticules multicoquilles trimagnétiques

Protocole pour la synthèse de nanoparticules multicoquilles

Pour synthétiser des nanoparticules coeur@coquille@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ le protocole est identique à celui de la synthèse des coeur@coquille bimagnétiques (Chapitre 3.1.1) mais avec des germes de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Evolution de la taille des nanoparticules lors de l'ajout d'une coquille

La Figure 3.8 rassemble les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission des particules de coeur MnFe_2O_4 , des coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, et des coeur@coquille@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$. Les nanoparticules synthétisées sont sphériques et monodisperse. Les histogrammes des nanoparticules coeur, coeur@coquille et coeur@coquille@coquille montrent l'évolution progressive de la taille des particules lorsqu'une nouvelle coquille magnétique est ajoutée. On passe de 5,5 nm pour les particules de coeur, à 7,8 nm pour les coeur@coquille et à 11,8 nm pour les coeur@coquille@coquille. Bien que l'aspect multicoquille ne soit pas visible en MET, cette augmentation de taille permet de confirmer la réussite de la synthèse.

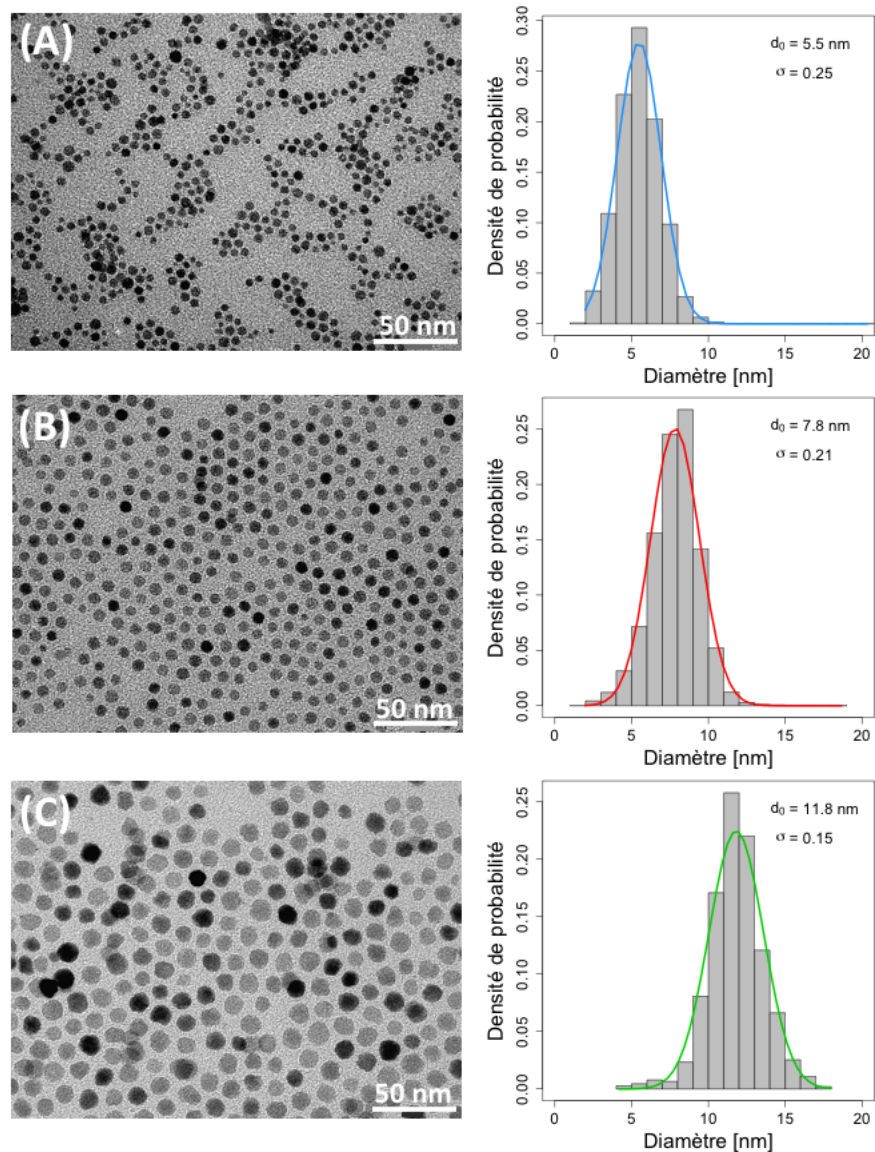


FIGURE 3.8 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de (A) MnFe_2O_4 , (B) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, et (C) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (grossissement $\times 93\,000$).

3.2.2 Nanoparticules coeur@coquille@coquille en haute résolution

Pour étudier plus finement les nanoparticules multicoquilles, et en particulier évaluer la qualité en termes de cristallinité, nous avons réalisé des mesures de microscopie électronique en transmission à balayage (STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*) et de la spectroscopie des pertes d'énergie (EELS pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) sur un microscope NION UltraSTEM200 opéré à 100 kV, couplé avec un spectromètre EELS. Ces mesures ont été effectuées au LPS (Laboratoire de Physique des Solides) d'Orsay.

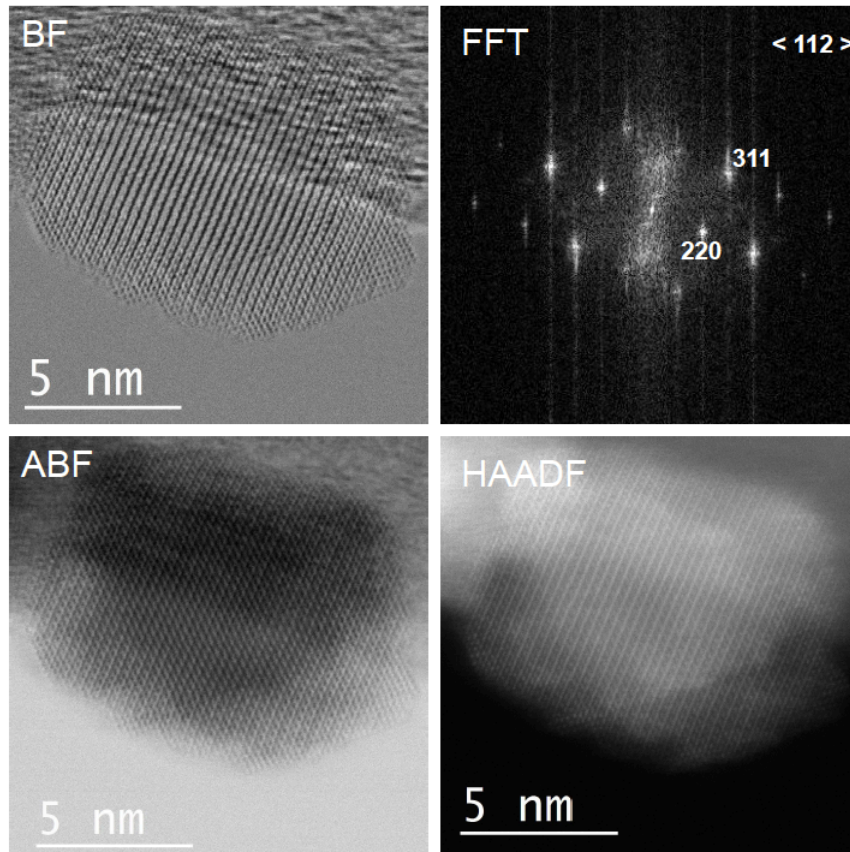


FIGURE 3.9 – Images STEM à haute résolution de nanoparticules coeur@coquille@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$.

La Figure 3.9 montre des images STEM haute résolution de nanoparticules multicoquilles $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$, obtenues avec différents détecteurs. L'image sur fond clair (BF) a été obtenue avec un angle de collection de 10 mrad, l'image sur fond clair annulaire (ABF) correspond à un angle de collection compris entre 15 et 30 mrad, et l'image sur fond noir annulaire (HAADF) correspond à un angle de collection compris entre 80 et 200 mrad. L'analyse de la transformée de Fourier de l'image BF (FFT) est conforme à une structure cristalline spinelle observée selon la direction [112] [98–100]. Les particules sont facettées et bien cristallisées. Cependant, les images STEM montrent un faible contraste entre les différentes coquilles car les numéros atomiques des quatre métaux, ainsi que les paramètres de maille de MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 sont très proches. Il est donc difficile d'estimer la qualité des interfaces entre le coeur et les différentes coquilles. Afin de mettre en évidence la structure multicouches des nanoparticules, nous avons utilisé la spectroscopie des pertes d'énergie sur le même microscope.

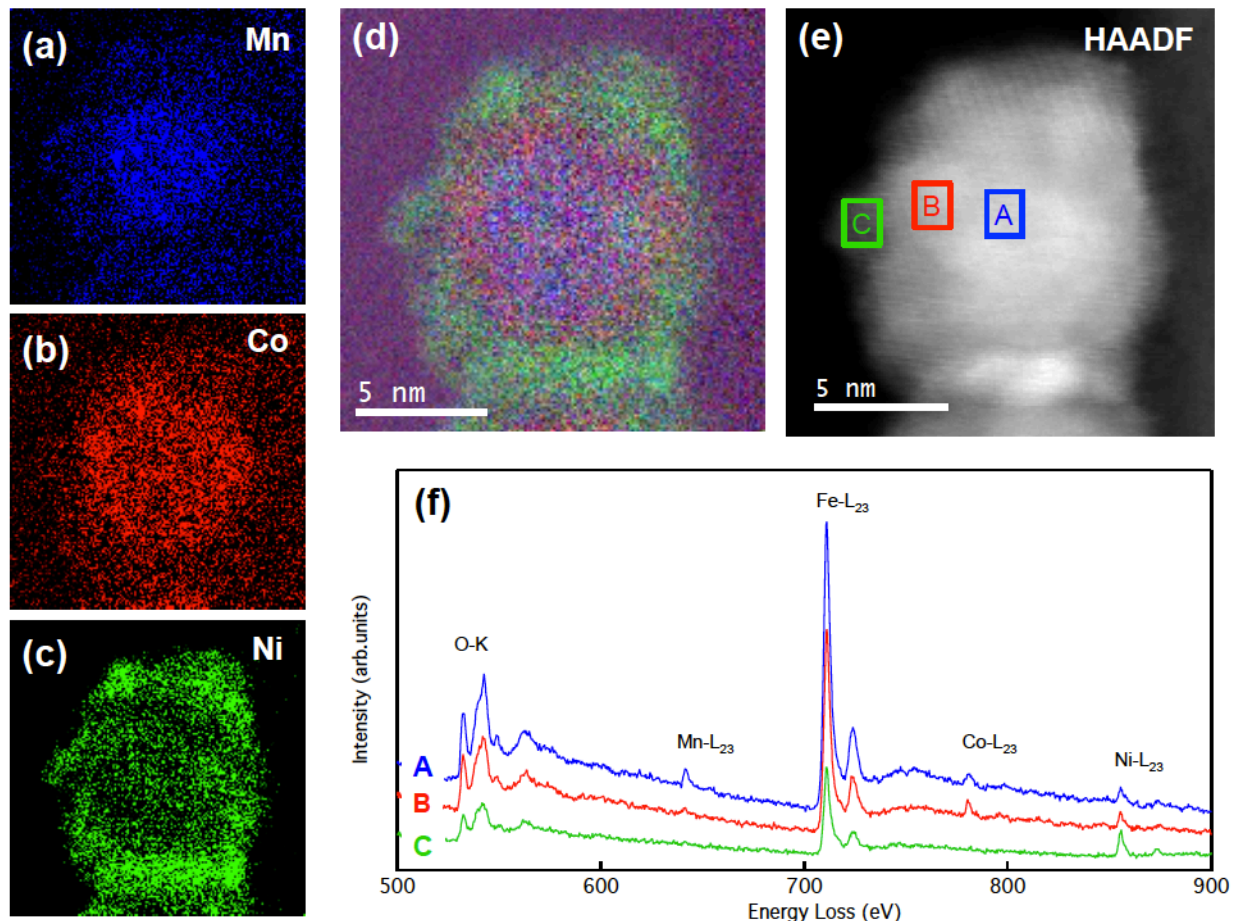


FIGURE 3.10 – Analyse STEM-EELS d’une nanoparticule coeur@coquille@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$. Cartographie élémentaire de (a) Mn, (b) Co et (c) Ni; (d) superposition des cartographies chimiques des trois éléments; (e) signal HAADF obtenu en parallèle avec l’image du spectre; (f) comparaison des spectres correspondant aux pixels de trois différentes régions de la particule (marquées A, B et C sur l’image (e)).

La Figure 3.10 présente une image spectrale obtenue en balayant une sonde de 0,2 nm. Un spectre EELS a été enregistré pour chaque position de la sonde. L’image spectrale est formée de 160 x 160 pixels, avec une taille de pas de 0,1 nm, et un temps d’acquisition de 10 ms par pixel. Une cartographie chimique a été effectuée pour chaque métal. La superposition des cartes du manganèse, cobalt et nickel (Figure 3.10 (d)), montre que la coquille intermédiaire est riche en cobalt, alors que le nickel est concentré à la surface de la particule. La morphologie de la particule est obtenue par le signal HAADF, enregistré pour chaque position de la sonde, en parallèle avec les spectres (Figure 3.10 (e)). La Figure 3.10 (f), qui est la comparaison des spectres correspondant aux pixels de trois différentes régions de la particule (marquées A, B et C sur l’image (e)), montre la variation des intensités d’absorption des différents éléments.

D'après la cartographie chimique [Figure 3.10](#), les tailles du coeur et des coquilles ont pu être estimées. Ainsi, le diamètre du coeur MnFe_2O_4 est de 5,2 nm, l'épaisseur de la coquille intermédiaire riche en Co est de 1,4 nm, et la coquille à la surface de la particule riche en Ni est de 2 nm. La composition relative en éléments peut être estimée en considérant une particule coeur@coquille@coquille formée par des couches aux bords nets et parfaitement sphériques ([Tableau 3.3](#)). Le pourcentage calculé expérimentalement est déterminé grâce à la quantification élémentaire d'un spectre EELS, correspondant à une sélection de pixels au centre de la particule. Les valeurs obtenues expérimentalement sont qualitativement en accord avec le modèle. Les écarts observés peuvent être partiellement expliqués par la difficulté à estimer correctement l'épaisseur locale des différentes couches, qui par ailleurs, ne présentent probablement pas des séparations très nettes entre elles. Cependant, à ce stade, on ne peut pas exclure une stoechiométrie riche en fer et appauvrie en manganèse.

Element	% attendu	% mesuré
O	57,1	54,4
Mn	6,2	2,7
Fe	28,6	35,9
Co	3,3	3,1
Ni	4,8	3,9

TABLE 3.3 – Composition élémentaire : pourcentage attendu dans le cas d'un modèle parfait d'une particule coeur@coquille@coquille et pourcentage mesuré avec le spectre EELS.

3.2.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules multicoquilles

Les propriétés magnétiques (champ coercitif H_c et température de blocage T_B) des nanoparticules coeur, coeur@coquille et coeur@coquille@coquille ont été comparées. La [Figure 3.11 \(A\)](#) représente les cycles d'hystérésis des particules coeur, coeur@coquille et coeur@coquille@coquille. Cette figure montre que le champ coercitif augmente quand les nanoparticules du coeur doux MnFe_2O_4 sont recouvertes d'une coquille dure de CoFe_2O_4 , et diminue quand on passe aux nanoparticules coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ recouvertes d'une coquille supplémentaire douce de NiFe_2O_4 . Ces résultats sont en accord avec le modèle de Song et Zhang (modèle présenté [Chapitre 3.1.3](#)).

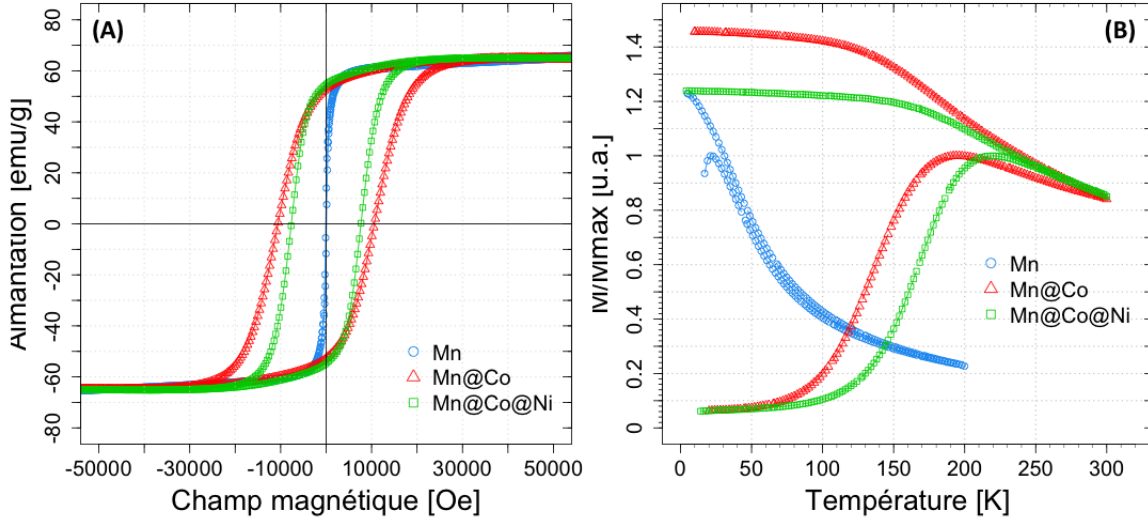


FIGURE 3.11 – (A) Cycles d’hystérésis à 10 K et (B) courbes ZFCFC de nanoparticules de MnFe_2O_4 (Mn), $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Mn@Co), et $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (Mn@Co@Ni).

En généralisant à des nanoparticules trimagnétiques ($\Phi_1 = 10\%$, $\Phi_2 = 19\%$, $\Phi_3 = 71\%$), le modèle prédit 2,6 kOe alors qu’expérimentalement on obtient 7,7 kOe. Ce modèle permet donc de prédire qualitativement la modification du champ coercitif lorsqu’une nouvelle coquille est ajoutée, mais il doit être amélioré pour obtenir des valeurs quantitatives correctes. L’interface entre les différents matériaux du coeur et des coquilles joue sûrement un rôle important.

La [Figure 3.11 \(B\)](#) représente les courbes ZFCFC des particules coeur, coeur@coquille et coeur@coquille@coquille. La température de blocage du coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($T_B = 190$ K) est beaucoup plus grande que celle du coeur MnFe_2O_4 ($T_B = 20$ K). L’ajout d’une deuxième coquille en matériau doux NiFe_2O_4 a moins d’effet sur la température de blocage ($T_B = 220$ K). Cette faible augmentation est due à un effet de taille, contrairement au cas de la coquille de CoFe_2O_4 , où c’est l’effet du matériau dur qui prédomine.

3.2.4 Coeur@coquille recuit

Afin de vérifier que ce n’est pas l’effet d’un deuxième chauffage à haute température qui modifie les propriétés magnétiques des multicoquilles, mais bien l’ajout d’une nouvelle coquille, les nanoparticules $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ont été "recuites". La synthèse est la même que pour un coeur@coquille@coquille mais sans ajout de précurseurs acac. Seuls les germes de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sont chauffés à $\sim 300^\circ\text{C}$. La [Figure 3.12](#) représente les nanoparticules coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avant et après recuit. La taille n’a pas été modifiée après recuit, les particules ont

simplement gagné en monodispersité ($\sigma = 0,18$ au lieu de $0,21$). Cela prouve que lors de la synthèse du coeur@coquille@coquille, c'est bien l'ajout de la deuxième coquille qui augmente la taille des nanoparticules, et non pas un effet de température.

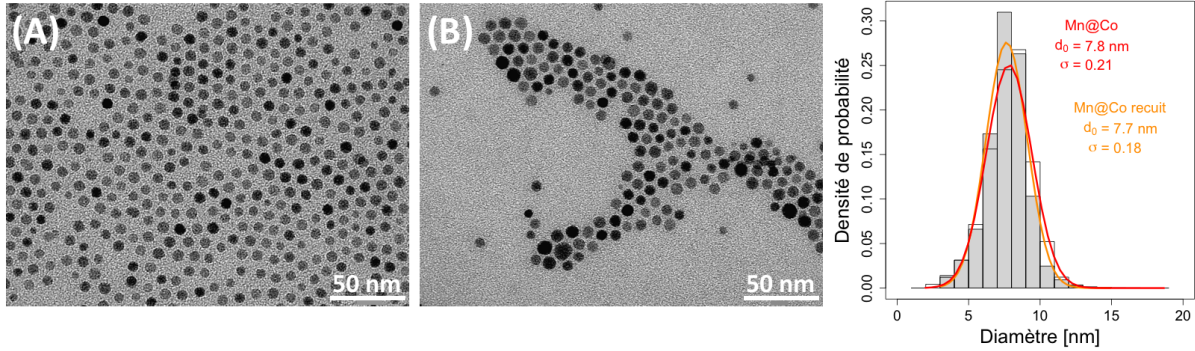


FIGURE 3.12 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de (A) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$, et (B) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ recuit (grossissement x 93 000).

La Figure 3.13 (A) montre que le champ coercitif est peu modifié lorsque les nanoparticules de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ sont recuites. On passe de $10,6$ kOe à $12,8$ kOe, ce qui est très différent de $H_c = 7,7$ kOe des nanoparticules $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4@NiFe_2O_4$. La température de blocage (Figure 3.13 (B)) du coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ avant et après recuit est la même ($T_B \sim 185$ K). Les propriétés magnétiques originales observées pour les particules multicoquilles trimagnétiques dépendent donc bien de l'ajout d'une deuxième coquille douce, et non pas d'un effet de température.

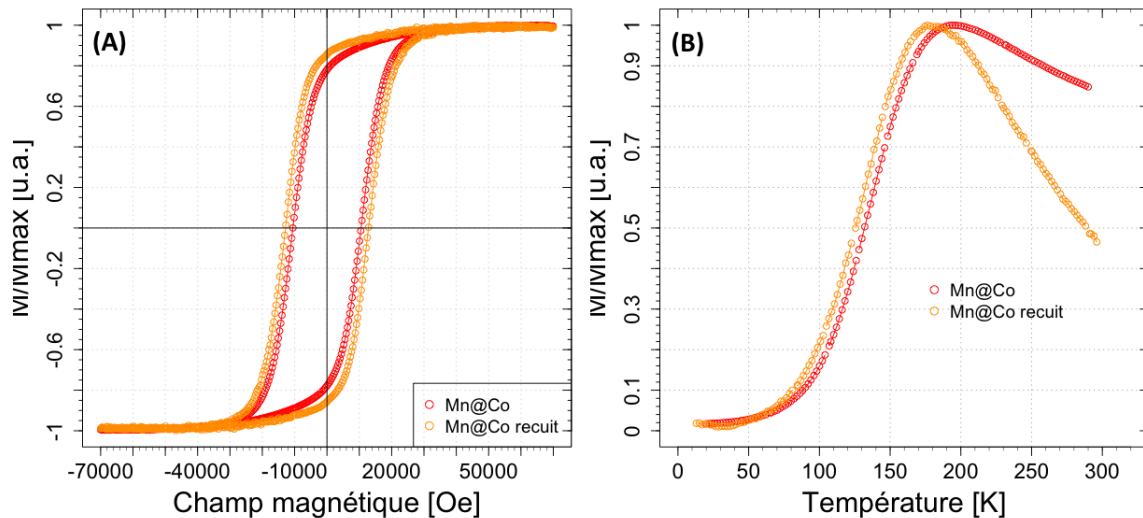


FIGURE 3.13 – (A) Cycles d'hystérésis à 10 K et (B) ZFC de nanoparticules de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$, et $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ recuit.

3.3 Autres nanoparticules multicoquilles trimagnétiques

Pour tester la généralité des observations précédentes, des nanoparticules multicoquilles trimagnétiques avec des ferrites différents ont été synthétisées. La structure coeur doux, première coquille dure et deuxième coquille douce a été conservée. Les autres coeur@coquille@coquille synthétisés sont $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$. Les synthèses sont identiques à celle de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ décrite précédemment.

3.3.1 Taille des nanoparticules multicoquilles

La Figure 3.14 représente les clichés MET des particules coeur Fe_3O_4 , les coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avant et après recuit, et les coeur@coquille@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$. La taille des nanoparticules augmente bien lorsqu'une nouvelle coquille est ajoutée, et elle n'est pas modifiée après recuit des coeur@coquille.

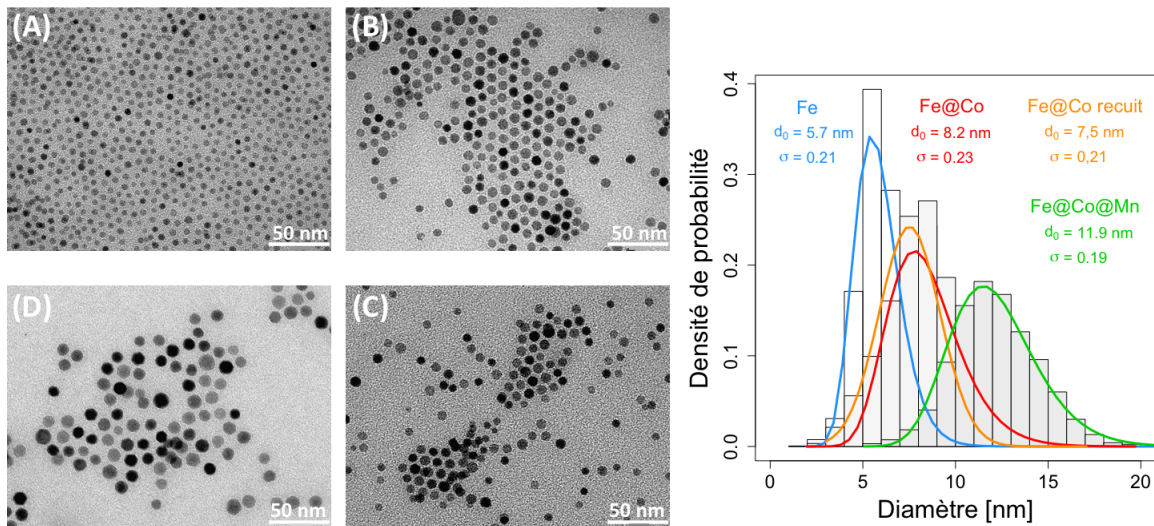


FIGURE 3.14 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de (A) Fe_3O_4 , (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ recuit, et (D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (grossissement $\times 93\,000$).

Les images obtenues en MET des particules coeur NiFe_2O_4 , les coeur@coquille $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avant et après recuit, et les coeur@coquille@coquille $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ sont représentées Figure 3.15. L'ajout d'une coquille de CoFe_2O_4 sur un coeur de NiFe_2O_4 augmente la taille des particules, et celle-ci n'est pas modifiée après recuit des coeur@coquille $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Cependant, lorsqu'on ajoute une deuxième coquille de MnFe_2O_4 la taille des particules ne change pas, seule leur forme est modifiée et devient plus cubique.

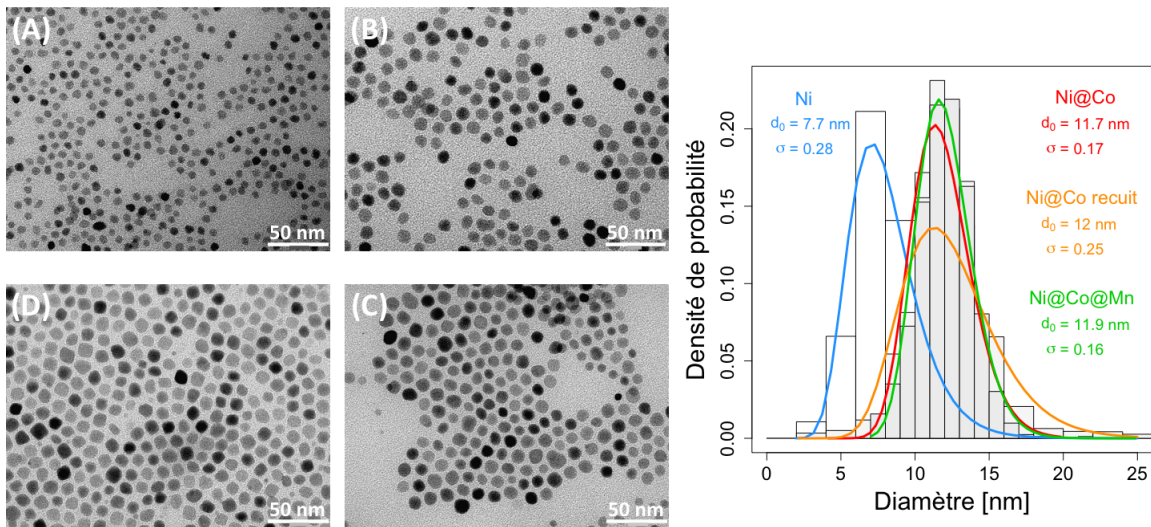


FIGURE 3.15 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de (A) NiFe_2O_4 , (B) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$, (C) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ recuit, et (D) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$ (grossissement $\times 93\,000$).

3.3.2 Nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4@CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$ en haute résolution

Afin de caractériser la structure des coquilles, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission à balayage couplée à de la spectroscopie des pertes d'énergie. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire MPQ (Matériaux et Phénomènes Quantiques) de l'université Paris Diderot. La Figure 3.16 montre l'analyse EELS des nanoparticules. Une sonde de 0,7 nm a été balayée le long d'une ligne à travers quatre particules. Un spectre EELS a été enregistré tous les 0,4 nm. On désigne une telle collection spectrale unidimensionnelle par le nom de spectre-ligne. La somme des spectres de l'ensemble des données a permis de vérifier que les trois éléments métalliques (Fe, Co et Mn) étaient présents dans les particules synthétisées (Figure 3.16 (b)).

Lors de l'enregistrement de cette série de données, nous avons été confrontés à un problème de forte contamination de carbone sous le faisceau d'électrons. Cette contamination, ainsi que la conséquente réduction des temps d'acquisition de chaque spectre, ont déterminé un niveau de bruit des spectres bruts. Nous avons donc été obligés, pour avoir des données exploitables, d'effectuer un débruitage sur les spectres individuels par des méthodes d'analyse statique multivariée (à l'aide du logiciel *Hyperspy* [101]), avant de calculer les profils d'intensité des signaux caractéristiques des différents éléments (O, Mn, Co et Fe). Le profil d'intensité du signal HAADF est également représenté, afin de comparer les signaux caractéristiques des différents éléments avec la position des particules (Figure 3.16 (c-d)).

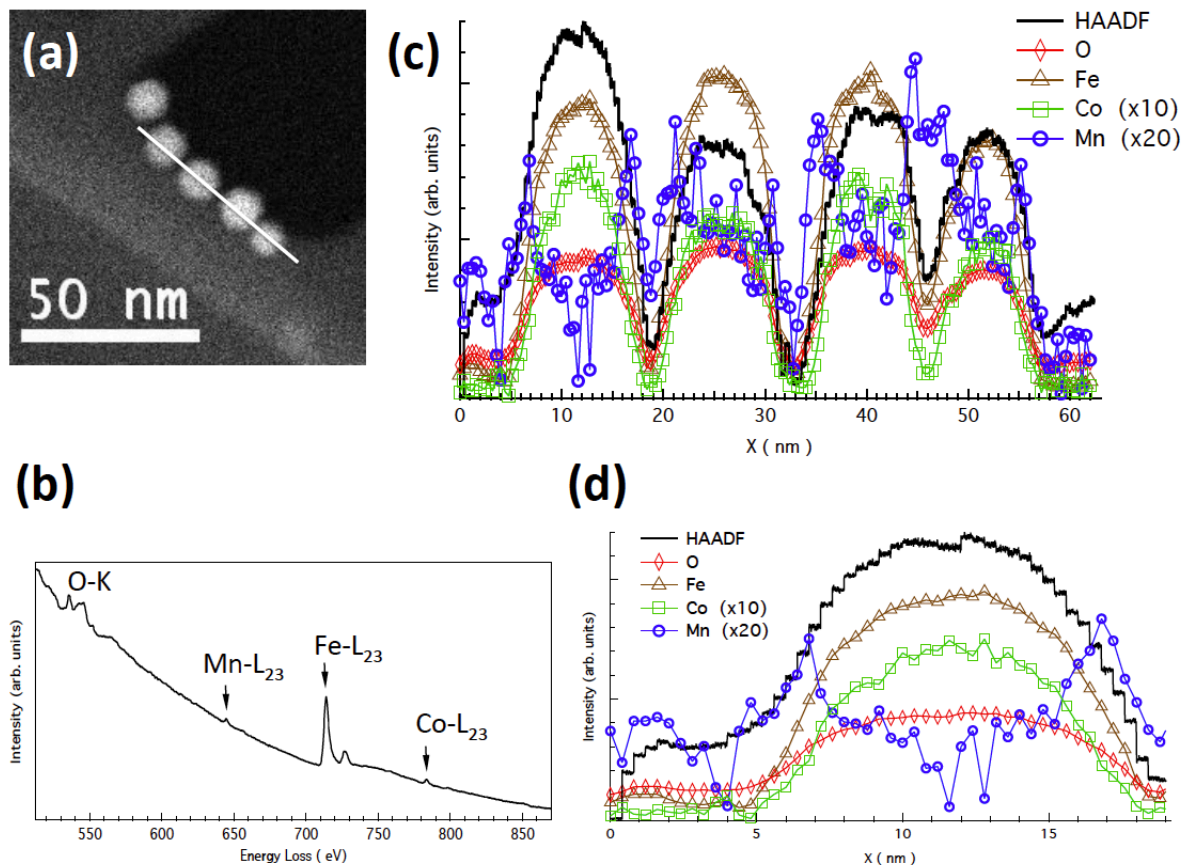


FIGURE 3.16 – Analyse EELS des nanoparticules coeur@coquille@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@Co\text{Fe}_2\text{O}_4@Mn\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Image HAADF des particules analysées. La ligne blanche correspond à la direction d’enregistrement du spectre-ligne ; (b) somme des spectres de l’ensemble des données ; (c) profils d’intensité du signal HAADF et des signaux caractéristiques des éléments O, Mn, Co et Fe, selon leur position par rapport à la ligne. Les intensités de Mn et Co ont été augmentées d’un facteur 20 et 10 respectivement, pour une meilleure visualisation ; (d) zoom sur les profils correspondant à la première particule analysée de la ligne.

La faible intensité des pics de Mn et Co s’explique par leur faible concentration dans les particules, ainsi que leur confinement dans une coquille d’épaisseur d’à peine quelques nanomètres. Les profils des éléments caractéristiques suggèrent que le manganèse est concentré à la surface des particules, formant une coquille externe (le profil Mn est en opposition de phase avec celui du signal HAADF). Par contre, les atomes de cobalt semblent avoir diffusé dans le volume de la particule (le profil de Co suit celui du signal HAADF). L’ajout d’une deuxième coquille sur des nanoparticules coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@Co\text{Fe}_2\text{O}_4$ entrainerait donc la diffusion du cobalt vers le coeur de magné-

tite. On aurait ainsi des nanoparticules avec un coeur mixte de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ et une coquille de MnFe_2O_4 . Cependant, le recours au débruitage, qui pourrait induire des artefacts, nous conduit à une interprétation prudente de ces données. En ce sens, et pour mieux comprendre les possibles mécanismes de diffusion chimique dans ces nanoparticules multicoquilles, des études ultérieures sont prévues. Celles-ci permettraient d'obtenir des données de meilleure qualité, mais également de mener une analyse systématique de la diffusion dans les nanoparticules en fonction des conditions de synthèse et des matériaux utilisés.

3.3.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules multicoquilles

Les propriétés magnétiques (champ coercitif H_c et température de blocage) des nanoparticules coeur, coeur@coquille avant et après recuit, et coeur@coquille@coquille ont été comparées.

Nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4\text{@MnFe}_2\text{O}_4$

Les cycles d'hystérésis à 10 K (Figure 3.17 (A)) montrent que le champ coercitif augmente quand on compare les nanoparticules du coeur Fe_3O_4 ($H_c = 0,23$ kOe) aux coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ ($H_c = 9$ kOe). Cependant, contrairement aux résultats attendus selon le modèle de Song et Zhang, ainsi que ceux obtenus pour les nanoparticules $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4\text{@NiFe}_2\text{O}_4$, le champ coercitif augmente lorsqu'on ajoute une deuxième coquille de ferrite doux MnFe_2O_4 sur les particules coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ ($H_c = 17$ kOe).

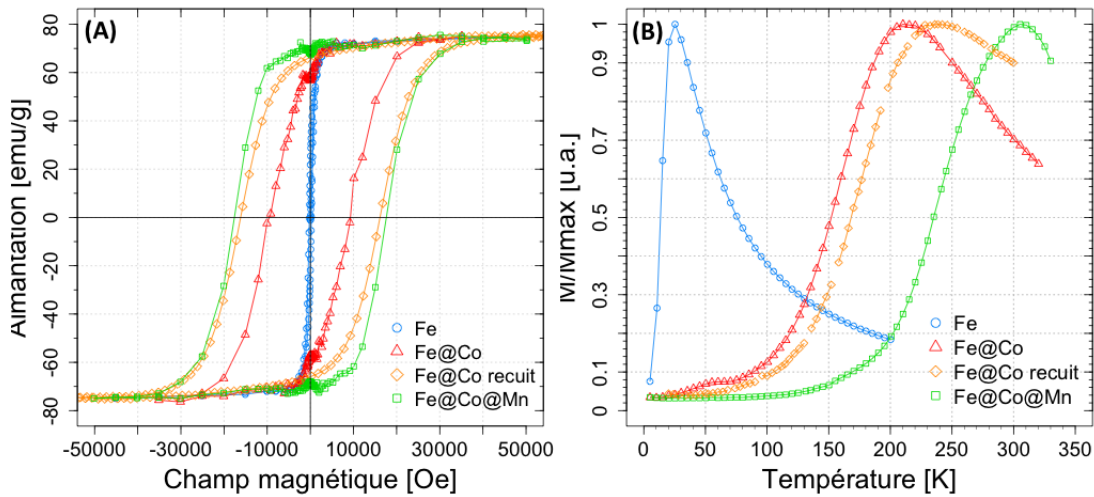


FIGURE 3.17 – (A) Cycles d’hystérésis à 10 K et (B) ZFC de nanoparticules de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ recuit, et $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4\text{@MnFe}_2\text{O}_4$.

Par ailleurs, le champ coercitif des nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ recuit ($H_c = 16$ kOe) est quasiment identique à celui des nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoFe}_2\text{O}_4\text{@MnFe}_2\text{O}_4$. Le traitement en tempé-

rature a, pour ce type de particules, une influence sur leurs propriétés magnétiques. Une explication à ce comportement serait que lors du chauffage des particules coeur@coquille, le cobalt de la coquille diffuserait dans le coeur de Fe_3O_4 . Cela coïnciderait avec les observations faites en spectroscopie EELS.

L'augmentation de la température de blocage représentée par les courbes ZFC des nanoparticules coeur, coeur@coquille avant et après recuit, et coeur@coquille@coquille (Figure 3.17 (B)) est en accord avec leurs propriétés magnétiques et leur dépendance en taille.

Nanoparticules $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$

Pour les nanoparticules avec un coeur de nickel, une première coquille de cobalt et une deuxième coquille de manganèse, l'augmentation du champ coercitif est progressive (Figure 3.18 (A)). On passe de 0,13 kOe pour le coeur de NiFe_2O_4 , à 7 kOe pour le coeur@coquille $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$, qui après recuit a un champ coercitif $H_c = 12,8$ kOe, pour atteindre 18,2 kOe pour le coeur@coquille@coquille $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$. Dans ce cas, la diffusion du cobalt dans le coeur de NiFe_2O_4 n'est plus une raison suffisante pour expliquer l'augmentation du champ coercitif lorsqu'on ajoute une deuxième coquille douce de MnFe_2O_4 . Cela montre que la physique qui gouverne les nanoparticules multicoquilles est bien plus complexe qu'envisagée, et ne peut se résumer à un modèle unique applicable à tout type de matériaux.

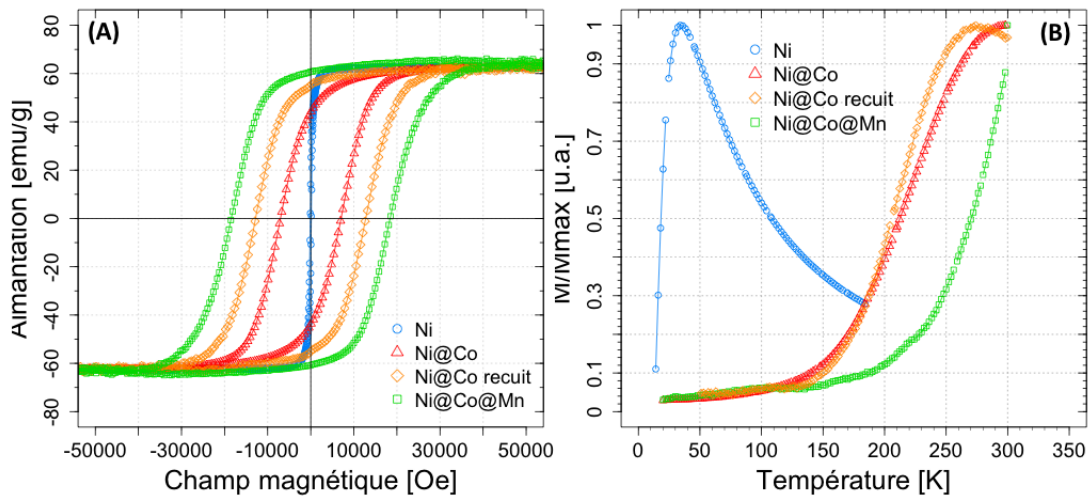


FIGURE 3.18 – (A) Cycles d'hystérésis à 10 K et (B) ZFC de nanoparticules de NiFe_2O_4 , $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ recuit, et $\text{NiFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$.

La Figure 3.18 (B) montre que bien que la taille des particules coeur@coquille (avant et après recuit) et coeur@coquille@coquille observée en microscopie électronique soit la même, il y a une aug-

mentation de la température de blocage lorsqu'on ajoute une deuxième coquille de MnFe_2O_4 . C'est bien la composition en éléments des nanoparticules qui joue ici sur leurs propriétés magnétiques.

3.4 Hyperthermie des nanoparticules multicoquilles

Afin de comparer le pouvoir chauffant des différentes nanoparticules de coeur, coeur@coquille et coeur@coquille@coquille, des mesures d'hyperthermie ont été réalisées à 9,6 kA/m et 532 kHz dans l'heptane. La Figure 3.19 représente le pouvoir chauffant en fonction des nanoparticules de ferrites synthétisées. Pour les trois types de particules multicoquilles, les valeurs de SLP augmentent lorsqu'on passe d'une particule coeur à un coeur@coquille puis au coeur@coquille@coquille. Ces résultats rejoignent ceux de Lee *et al.* [18] pour leurs particules coeur@coquille.

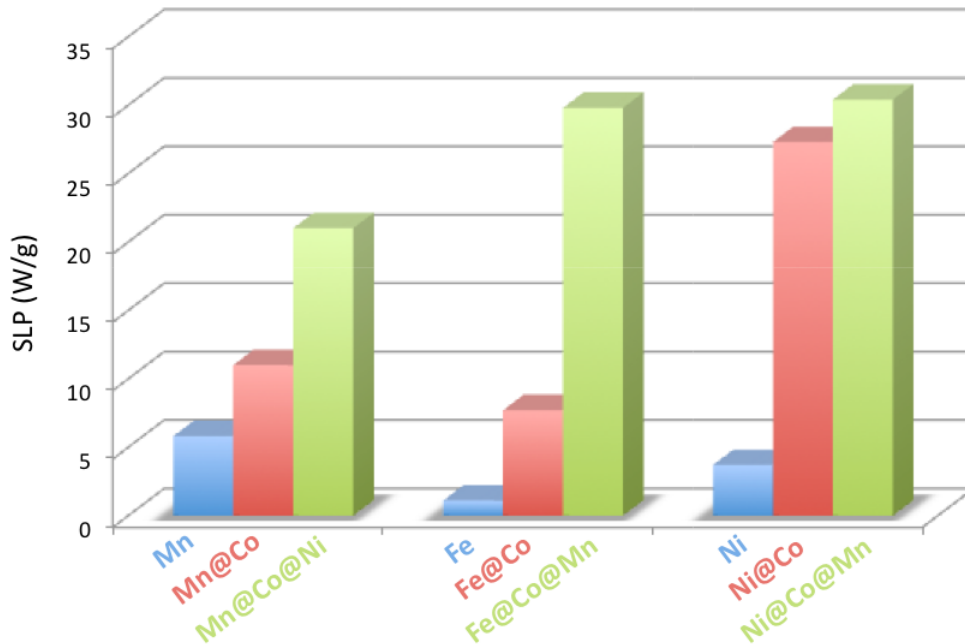


FIGURE 3.19 – Pouvoir chauffant des nanoparticules de coeur MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 et NiFe_2O_4 , coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, coeur@coquille@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ($f = 532$ kHz et $H = 9,6$ kA/m).

Dans le cas des particules $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$, l'évolution du SLP est progressive avec un facteur deux à chaque ajout d'une coquille supplémentaire. Pour les particules $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$, le facteur d'évolution du SLP est nettement plus grand et égal à sept. Cette différence serait due à la diffusion du cobalt dans les particules qui permettrait d'améliorer les performances des particules en hyperthermie. Pour le dernier système $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ lorsqu'on passe

des particules coeur aux coeur@coquille, la SLP est neuf fois plus élevée, par contre elle augmente peu lors du passage au coeur@coquille@coquille. La taille n'augmentant pas dans ce cas, c'est bien la composition des particules qui jouerait sur l'augmentation du SLP, qui reste assez faible. Ainsi, l'évolution importante du pouvoir chauffant observée pour les deux autres coeur@coquille ne serait pas juste un effet de l'ajout d'une coquille d'un nouveau matériau, mais plus un effet de taille, le pouvoir chauffant étant très fortement dépendant de la taille des particules [Chapitre 2.4.2](#). En effet, en réexaminant l'augmentation de SLP des particules coeur@coquille observée par Lee *et al.* [18] ainsi que Angelakeris *et al.* [81], on note que cette augmentation varie à peu près comme le volume des particules. Par exemple, le facteur quatre obtenu par Lee *et al.* lors du passage du coeur de diamètre de 9 nm au coeur@coquille de diamètre 15 nm, correspond précisément à l'augmentation attendue par l'effet de taille, indépendamment de la variation de l'anisotropie effective magnétique. Il faut donc être vigilant dans l'interprétation des résultats sur l'évolution du pouvoir chauffant des nanoparticules multicoquilles.

3.5 Conclusion

Les résultats des différentes nanoparticules multicoquilles sont regroupés [Tableau 3.4](#).

Les propriétés magnétiques dépendent des matériaux constituant les coeur@coquille@coquille. Pour les nanoparticules de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$, l'évolution du champ coercitif est cohérente avec les prédictions du modèle de Song et Zhang. La constante d'anisotropie K_a est modulée dans le même sens.

Pour les nanoparticules de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$, le champ coercitif augmente à chaque ajout d'une coquille, que celle-ci soit magnétiquement dure ou douce. La diffusion du cobalt dans le coeur de magnétite expliquerait cette évolution. En effet, les particules coeur@coquille après recuit seraient un intermédiaire entre un coeur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et un mixte $\text{Co}_{0,28}\text{Fe}_{2,62}\text{O}_4$ (valeurs calculées par spectrométrie d'absorption atomique). En effet, en comparant avec Fantechi *et al.* [102], qui ont étudié l'influence du dopage de la maghémite par du cobalt sur les propriétés d'hyperthermie des particules, on trouve un champ coercitif pour nos particules proche de leurs ferrites mixtes $\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ ($H_c = 14$ kOe). Ces nanoparticules présentent des propriétés magnétiques intéressantes ($K_a = 364$ kJ/m³) et mériteraient d'être étudiées plus en détail.

Enfin, les nanoparticules de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ne changeant pas de taille lors de l'ajout d'une coquille, il est difficile de conclure sur les modifications des propriétés magnétiques observées.

Ferrite	d₀ (nm)	H_c (kOe)	H_c <i>calculé</i> (kOe)	T_B (K)	K_a (kJ/m³)	SLP (W/g)
MnFe ₂ O ₄	5,5	0,07	–	20	80	5,8
MnFe ₂ O ₄ @CoFe ₂ O ₄	7,8	10,6	9,9	190	267	11
MnFe ₂ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ recuit	7,7	12,8	–	185	271	–
MnFe ₂ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ @NiFe ₂ O ₄	11,8	7,7	2,6	220	89	21
Fe ₃ O ₄	5,7	0,23	–	25	90	1,1
Fe ₃ O ₄ @CoFe ₂ O ₄	8,2	9	10	210	254	7,7
Fe ₃ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ recuit	7,5	16	–	230	364	–
Fe ₃ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ @MnFe ₂ O ₄	11,9	17	4	305	121	29,8
NiFe ₂ O ₄	7,7	0,13	–	30	44	3,7
NiFe ₂ O ₄ @CoFe ₂ O ₄	11,7	7	10,7	~ 300	125	27,3
NiFe ₂ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ recuit	12,0	12,8	–	270	116	–
NiFe ₂ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ @MnFe ₂ O ₄	11,9	18,2	10,2	> 300	119	30,4
CoFe ₂ O ₄	6,3	15	–	240	641	26,2

TABLE 3.4 – Propriétés magnétiques des particules multicoquilles synthétisées.

Les nanoparticules mixtes et binaires

Au delà des particules multicoquilles, une autre méthode permettant de moduler l'énergie d'anisotropie consiste à synthétiser des nanoparticules mixtes associant des matériaux doux et dur (voir [Chapitre 1.3.5](#)). Les nanoparticules mixtes sont un mélange chimique de deux matériaux au sein de la même particule ([Figure 4.1 \(a\)](#)). A titre de comparaison, des systèmes binaires ont également été synthétisés, même si dans ce cas on ne parlera plus d'énergie d'anisotropie pour une particule mais pour un ensemble de particules en régime dilué. Les ferrofluides binaires sont un mélange physique de particules de différents matériaux ([Figure 4.1 \(b\)](#)).



FIGURE 4.1 – Schémas (a) d'une nanoparticule mixte et (b) d'un ferrofluide binaire composés de cobalt et manganèse.

4.1 Les nanoparticules mixtes bimagnétiques

Les nanoparticules mixtes synthétisées sont un mélange chimique d'un matériau doux MnFe_2O_4 et d'un matériau dur CoFe_2O_4 au sein de la même particule [103]. Pour comparer les propriétés magnétiques des particules $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (avec x compris entre 0 et 1), nous avons utilisé deux méthodes de synthèse : le procédé "ACAC" et la coprécipitation.

4.1.1 Synthèse de nanoparticules mixtes bimagnétiques

Procédé "ACAC"

Pour synthétiser des nanoparticules mixtes bimagnétiques $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (avec x compris entre 0 et 1) par le procédé "ACAC", le protocole est identique à celui décrit [Chapitre 2.1.1](#) mais avec l'ajout de $1,3x$ mmol de $\text{Mn}(\text{acac})_2$ et $1,3(1-x)$ mmol de $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Synthèse par coprécipitation

Les particules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec différentes proportions de cobalt et manganèse, ont également été obtenues par coprécipitation ([Chapitre 1.3.1](#)). Pour synthétiser des particules de

$\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $x = 0$ (correspondant au ferrite de cobalt), 3,026 g de $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 250 mL de solution d'acide chlorhydrique diluée ($C_{\text{HCl}} = 0,02$ mol/L). Une solution de 12 mL de FeCl_3 ($C_{\text{Fe(III)}} = 2,12$ mol/L) est ensuite ajoutée et le mélange porté à ébullition. Un ajout rapide de 20 mL d'une solution aqueuse de NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 10$ mol/L) est ensuite fait sous agitation. Un précipité noir est immédiatement formé, et le chauffage sous agitation est maintenu pendant une heure. Après refroidissement du mélange à température ambiante, le précipité noir est isolé et lavé à l'eau. Un traitement avec 100 mL d'une solution d'acide nitrique ($C_{\text{HNO}_3} = 2$ mol/L) est effectué afin d'éliminer les éventuels hydroxydes présents après le traitement thermique, et également pour obtenir des nanoparticules cationiques. Pour stabiliser les particules, 1 g de citrate de sodium est ajouté et le mélange chauffé à ébullition pendant 30 minutes. Les nanoparticules citratées sont lavées trois fois à l'acétone et deux fois à l'éther, puis redispersées dans 10 mL d'eau distillée. Un ferrofluide aqueux à $\text{pH} = 7$ est ainsi obtenu. Pour synthétiser les autres échantillons de ferrite mixtes, nous avons progressivement substitué $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ par $\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ avec $x = [\text{Mn(II)}]/([\text{Mn(II)}]+[\text{Co(II)}])$ compris entre 0 et 1.

4.1.2 Taille et composition des nanoparticules mixtes

La [Figure 4.2](#) montre les images MET des nanoparticules $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec x compris entre 0 et 1, synthétisées par coprécipitation (échantillons A à E) et par le procédé "ACAC" (échantillons F à J). Selon la méthode de synthèse, les particules ont des tailles, polydispersités et morphologies différentes (voir [Tableau 4.1](#)). Par coprécipitation, les particules ont une forme "caillouteuse" avec des tailles de 8,8 à 17 nm. Alors que par décomposition thermique à haute température les nanoparticules sont sphériques, avec une faible polydispersité et une taille moyenne de 6-7 nm.

Le [Tableau 4.1](#) regroupe les tailles obtenues par microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X, ainsi que la composition chimique des nanoparticules obtenues par spectrométrie d'absorption atomique. Le rapport expérimental $x_{exp} = [\text{Mn(II)}]/[\text{M(II)}]$, avec $[\text{M(II)}] = [\text{Co(II)}] + [\text{Mn(II)}]$, est proche des valeurs théoriques de $x_{thé}$ pour les particules $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Cependant, ces valeurs sont plus proches dans le cas des nanoparticules synthétisées par coprécipitation que par le procédé "ACAC". Le x_{exp} sera le x retenu dans la suite du manuscrit.

Les tailles obtenues en microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X diffèrent légèrement. On remarque que plus la polydispersité des particules augmente, plus l'écart de taille entre les deux techniques est grand. Cela est dû au fait que pour la diffraction des rayons X, seules les plus grosses particules sont comptabilisées. Pour la microscopie électronique à transmission, on obtient une distribution en taille avec un diamètre moyen, mais sur un nombre de particules limité.

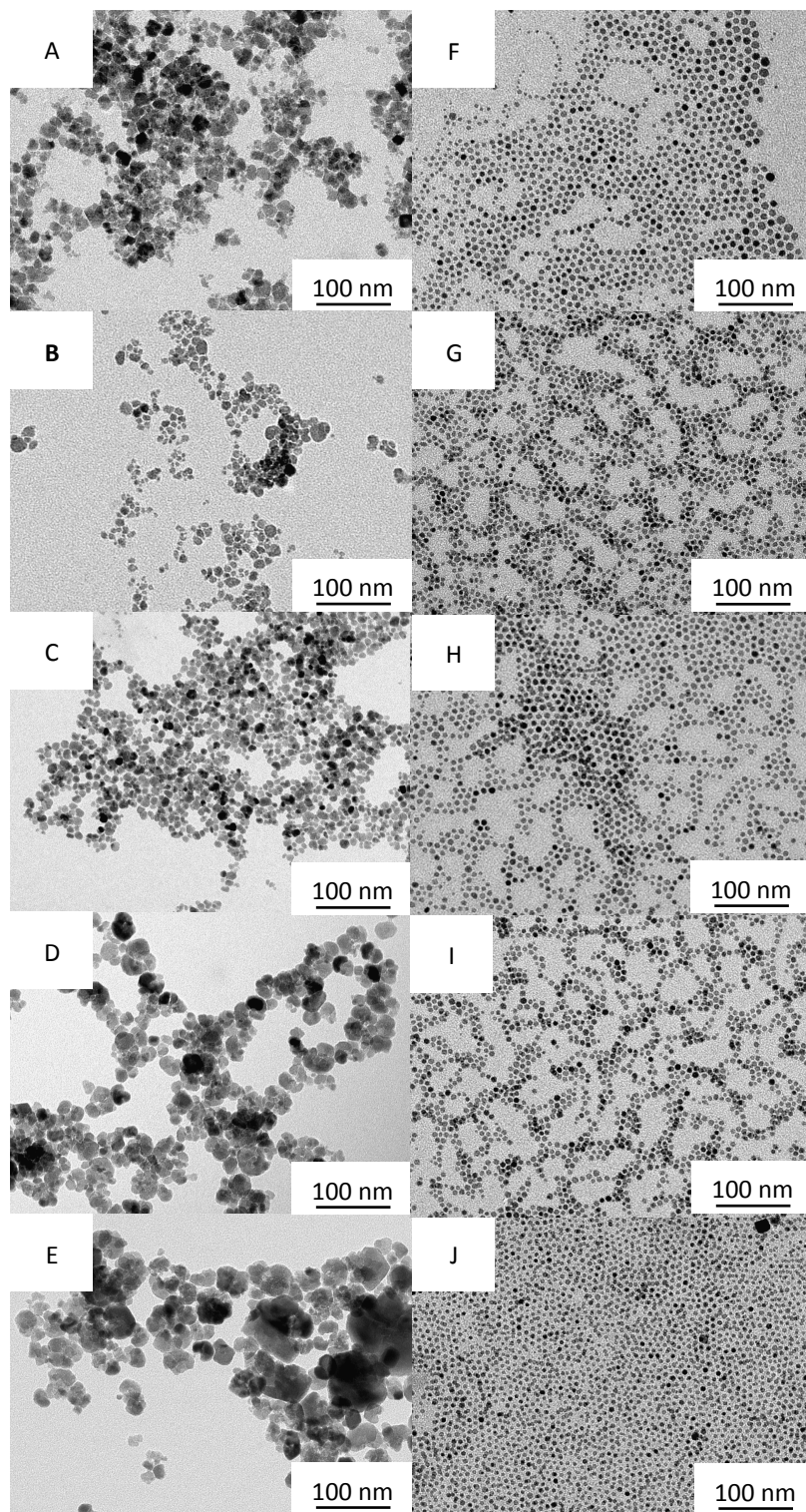


FIGURE 4.2 – Images MET de nanoparticules de $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtenues (A,B,C,D,E) par coprecipitation et (F,G,H,I,J) par procédé "ACAC" avec dans l'ordre $x_{thé} = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$.

Echantillon	$x_{thé}$	x_{exp}	d_{MET} (nm)	σ_{MET}	d_{DRX} (nm)
A	0	0	12,1	0,55	13,4
B	0,25	0,24	8,8	0,69	12,7
C	0,5	0,46	12,2	0,47	11,2
D	0,75	0,72	17,1	0,46	13,4
E	1	1	16,9	0,68	16,8
F	0	0	7,2	0,3	7,0
G	0,25	0,19	6,7	0,18	5,0
H	0,5	0,42	7,0	0,23	7,0
I	0,75	0,64	6,5	0,24	5,6
J	1	1	5,9	0,22	8,0

TABLE 4.1 – Tailles et compositions chimiques des nanoparticules mixtes $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ synthétisées (A,B,C,D,E) par coprécipitation et (F,G,H,I,J) par le procédé "ACAC", avec x compris entre 0 et 1.

4.1.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules mixtes

Les propriétés magnétiques (aimantation à saturation, champ coercitif, température de blocage) des différentes nanoparticules mixtes synthétisées par les deux méthodes ont été comparées. Les Figures 4.3 (A) et 4.3 (C) montrent les courbes d'aimantation à 300 K des nanoparticules mixtes $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ synthétisées respectivement par le procédé "ACAC" et par coprécipitation. Les évolutions des aimantations à saturation correspondantes en fonction de la concentration x sont représentées Figures 4.3 (B) et 4.3 (D). Dans le cas des particules synthétisées par décomposition thermique, lorsque la proportion en manganèse augmente, l'aimantation à saturation diminue (~ 80 emu/g pour $CoFe_2O_4$ à ~ 40 emu/g pour $MnFe_2O_4$). Les nanoparticules mixtes ont un M_s intermédiaire entre le ferrite de cobalt pur et le ferrite de manganèse pur. Pour les particules obtenues par coprécipitation, aucune dépendance clairement définie n'est observée pour l'aimantation à saturation en fonction de x.

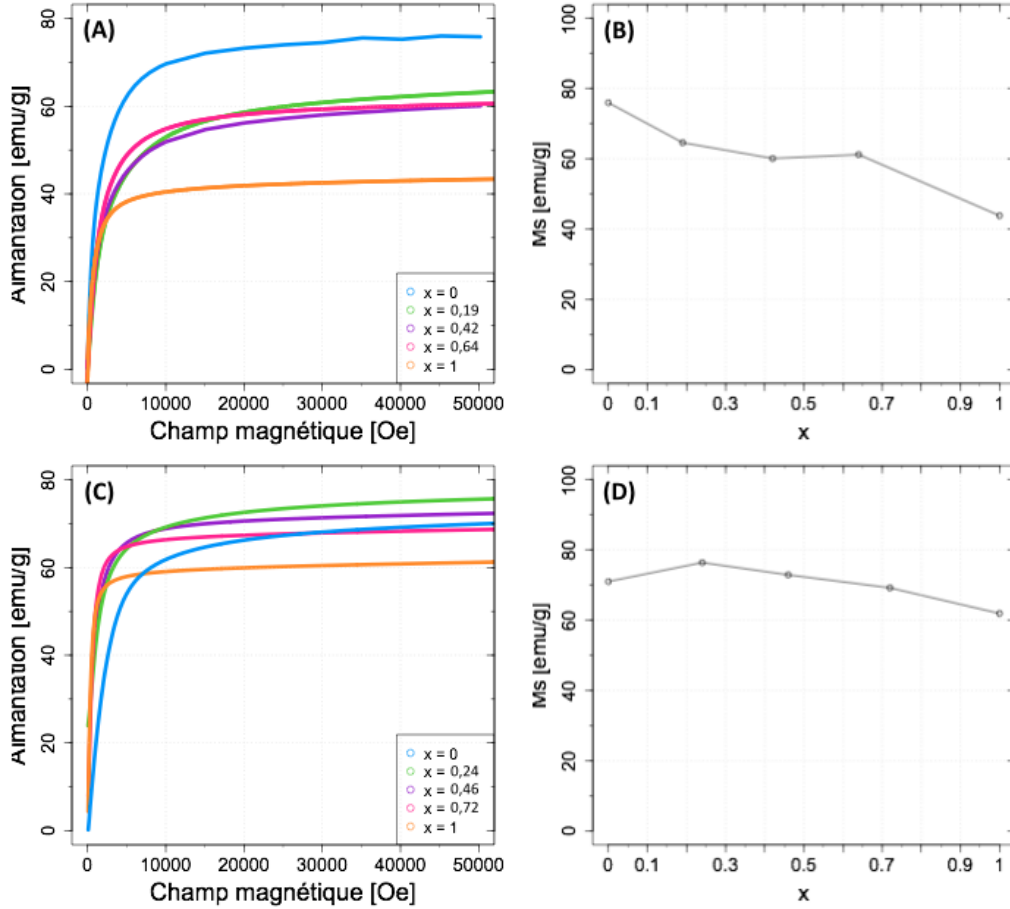


FIGURE 4.3 – Courbes d'aimantation à 300 K de nanoparticules $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées (A) par le procédé "ACAC" et (C) par coprécipitation. Aimantation à saturation M_s en fonction de x pour des nanoparticules de $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées (B) par le procédé "ACAC" et (D) par coprécipitation. Avec x compris entre 0 et 1.

Les Figures 4.4 (A) et 4.4 (C) montrent les cycles d'hystérésis à 10 K des nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées respectivement par le procédé "ACAC" et par coprécipitation. Les évolutions du champ coercitif en fonction de x sont représentées Figures 4.4 (B) et 4.4 (D). La tendance générale est la même pour les deux procédés de synthèse. Le champ coercitif diminue lorsqu'on passe d'un ferrite de cobalt pur à un ferrite de manganèse pur. Cependant, celui-ci est progressif dans le cas de la coprécipitation, tandis que pour la décomposition thermique quand x augmente, le champ coercitif croît légèrement jusqu'à atteindre un maximum pour $x = 0,42$, puis un dopage plus important de manganèse diminue ensuite très fortement H_c . Cette évolution du champ coercitif est similaire à celle observée par Song et Zhang [80] pour leurs particules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, avec également un maximum de H_c pour $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. L'interprétation de ces différences observées

entre les deux méthodes de synthèse n'est pas évidente et difficile à mettre en place, notamment en raison de la grande polydispersité des particules obtenues par coprécipitation.

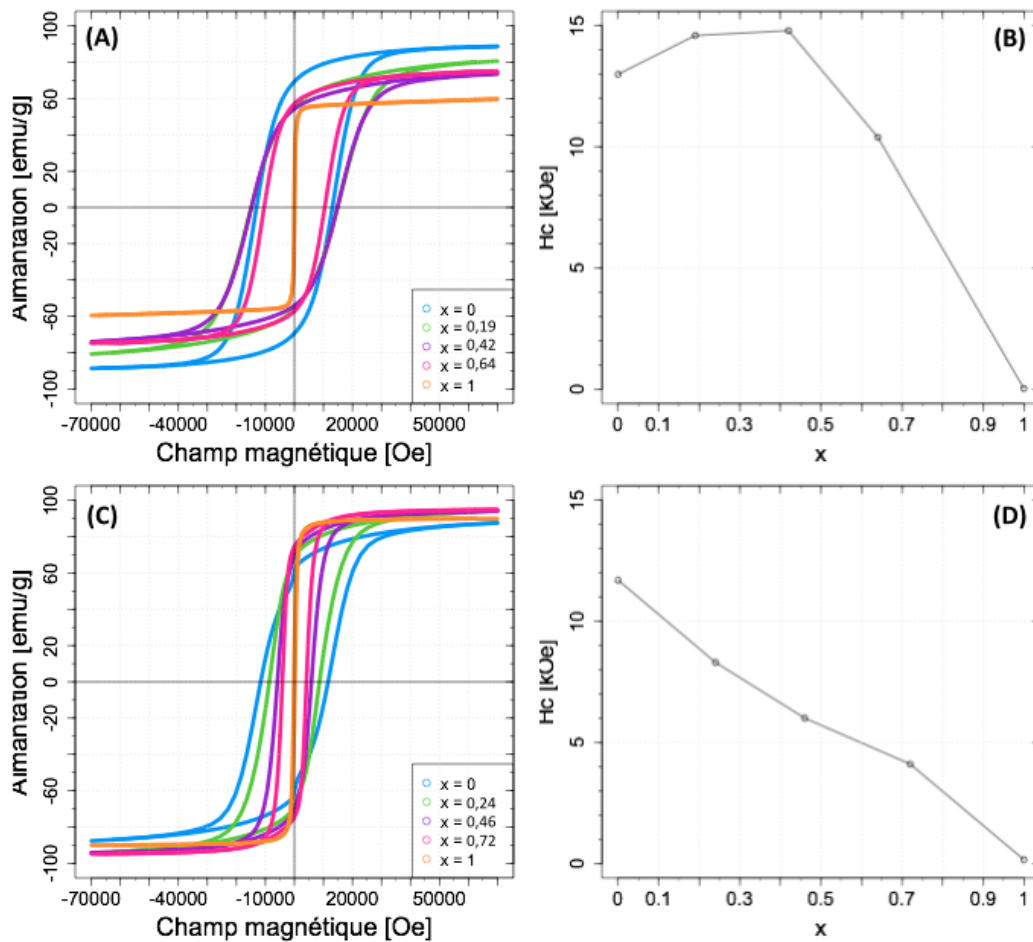


FIGURE 4.4 – Cycles d'hystérésis à 10 K de nanoparticules $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées (A) par le procédé "ACAC" et (C) par coprécipitation. Champ coercitif H_c en fonction de x pour des nanoparticules de $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées (B) par le procédé "ACAC" et (D) par coprécipitation. Avec x compris entre 0 et 1.

La Figure 4.5 représente les courbes ZFC et l'évolution de la température de blocage en fonction de x des nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par le procédé "ACAC". Les particules obtenues par coprécipitation étant très polydispense avec des tailles variées, celles-ci n'ont pas été caractérisées car la température de blocage dépendant fortement de la taille et la polydispersité, les résultats n'auraient pu être interprétés que partiellement. La température de blocage des nanoparticules mixtes synthétisées par décomposition thermique, se situe entre celle du manganèse pur et du cobalt pur. La légère différence de température observée entre les trois types de particules mixtes peut s'expliquer par un effet de taille plus qu'un effet de composition chimique. En effet,

les particules $\text{Co}_{0,36}\text{Mn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sont plus petites que $\text{Co}_{0,81}\text{Mn}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$, elles-mêmes plus petites que $\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{0,42}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (voir [Tableau 4.1](#)).

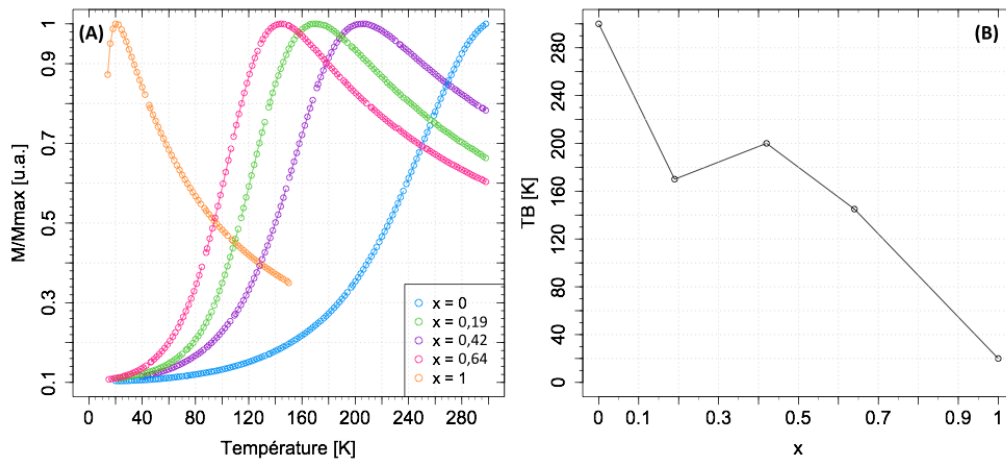


FIGURE 4.5 – (A) Courbes ZFC et (B) température de blocage T_B en fonction de x pour des nanoparticules de $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par le procédé "ACAC", avec x compris entre 0 et 1.

La constante d'anisotropie K_a des nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par le procédé "ACAC", suit une évolution similaire à celle de la température de blocage (voir [Figure 4.6](#)). Lorsque les particules sont dopées en manganèse, la constante d'anisotropie diminue. Les trois types de nanoparticules mixtes synthétisées ont une constante d'anisotropie intermédiaire entre celle du ferrite de cobalt pur et du ferrite de manganèse pur.

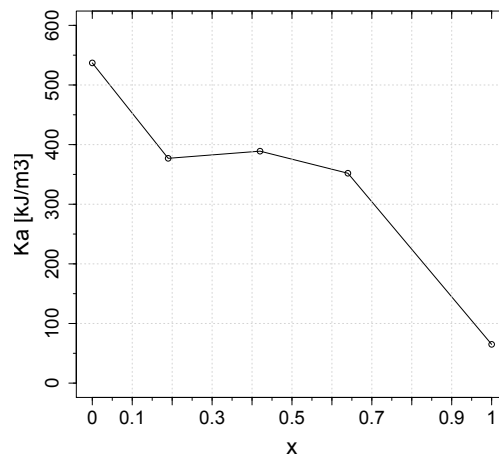


FIGURE 4.6 – Constante d'anisotropie K_a en fonction de x de nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par le procédé "ACAC", avec x compris entre 0 et 1.

4.1.4 Hyperthermie des nanoparticules mixtes

Pour comparer le pouvoir chauffant de nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par le procédé "ACAC" et par coprécipitation, des mesures d'hyperthermie ont été réalisées à 9,6 kA/m et 532 kHz dans l'heptane et l'eau respectivement. La Figure 4.7 représente le pouvoir chauffant en fonction de x des nanoparticules mixtes synthétisées par décomposition thermique et coprécipitation. Les particules obtenues par le procédé "ACAC" ont un SLP plus faible comparé à celui des particules obtenues par coprécipitation (facteur 10 entre les deux méthodes). Cette différence pourrait s'expliquer par la très forte dépendance du pouvoir chauffant en fonction de la taille des particules. De plus, la grande polydispersité des particules synthétisées par coprécipitation, complique l'interprétation de ces résultats. Cependant, un point intéressant, également observé par Fantechi *et al.* [102] sur leurs particules $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, le maximum de SLP est obtenu pour $x = 0,42$ ce qui correspond au maximum du champ coercitif.

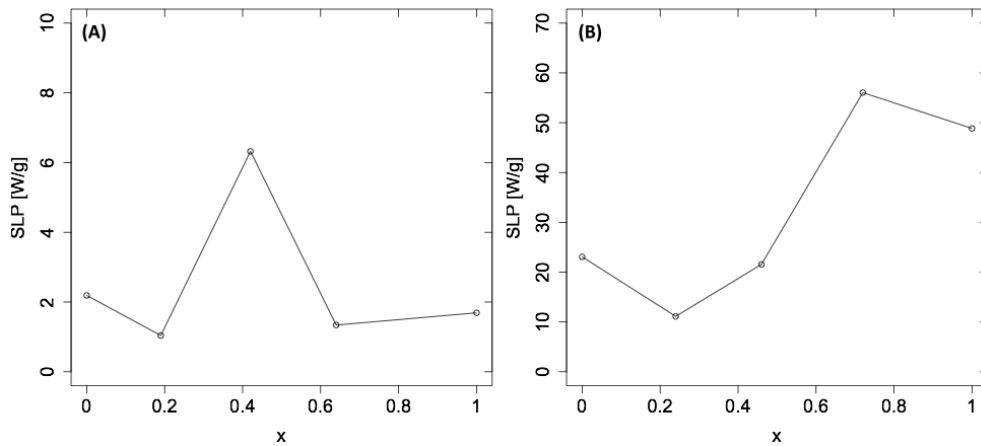


FIGURE 4.7 – Pouvoir chauffant en fonction de x de nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées (A) par le procédé "ACAC" et (B) par coprécipitation, avec x compris entre 0 et 1 ($f = 532$ kHz et $H = 9,6$ kA/m).

4.1.5 Conclusion

Le Tableau 4.2 regroupe les propriétés magnétiques et le pouvoir chauffant des nanoparticules mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par le procédé "ACAC" et par coprécipitation. La décomposition thermique à haute température permet d'obtenir des particules mixtes monodisperse avec une taille et une morphologie contrôlées. Cependant, la stœchiométrie des particules est légèrement différente de celle attendue théoriquement. Pour la synthèse par coprécipitation, la taille et la forme sont plus difficile à contrôler : des particules "caillouteuses" très polydisperse sont obtenues. Néanmoins, la stœchiométrie des particules mixtes est proche de la théorie, et la synthèse est moins coûteuse et la quantité de produit final plus grande que par le procédé "ACAC". Concernant les propriétés

magnétiques, la variation de x permet de moduler l'anisotropie des particules, et cela pour les deux méthodes de synthèse. Les particules obtenues par le procédé "ACAC" ont leur pouvoir chauffant qui semble être corrélé à la valeur de leur champ coercitif, avec un maximum pour $x = 0,42$. Pour les particules obtenues par coprécipitation, les valeurs de SLP sont plus élevées, mais la tendance générale est plus difficile à interpréter en raison de la polydispersité des particules.

Echantillon	x	d_{MET} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (kOe)	T_B (K)	K_a (kJ/m ³)	SLP (W/g)
A	0	12,1	71	11,7	—	—	23,08
B	0,24	8,8	76,4	8,3	—	—	11,12
C	0,46	12,2	72,9	6,0	—	—	21,56
D	0,72	17,1	69,2	4,1	—	—	56,04
E	1	16,9	61,9	0,15	—	—	48,85
F	0	7,2	76	13	~ 300	537	2,19
G	0,19	6,7	64,6	14,6	170	377	1,04
H	0,42	7,0	60,1	14,8	200	389	6,32
I	0,64	6,5	61,2	10,4	145	352	1,34
J	1	5,9	43,8	0,02	20	65	1,69

TABLE 4.2 – Propriétés magnétiques et pouvoir chauffant des nanoparticules mixtes $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ synthétisées (A,B,C,D,E) par coprécipitation et (F,G,H,I,J) par le procédé "ACAC", avec x compris entre 0 et 1.

4.2 Ferrofluides binaires

Un système binaire est un ferrofluide composé d'un mélange de deux types de nanoparticules [104]. On ne parlera plus d'énergie d'anisotropie pour une particule en lien avec le champ coercitif et la température de blocage, car on considère dans ce cas un ensemble de particules avec des propriétés magnétiques différentes. Les ferrofluides binaires synthétisés sont un mélange de particules de même taille, composé d'un matériau doux ($MnFe_2O_4$ ou $NiFe_2O_4$) et d'un matériau dur ($CoFe_2O_4$). Nous avons également étudié ce système afin de confirmer que nos particules multicoquilles et mixtes précédemment synthétisées n'étaient pas des ferrofluides binaires.

4.2.1 Synthèse d'un ferrofluide binaire bimagnétique

Les nanoparticules MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 sont synthétisées séparément selon le protocole vu [Chapitre 2.1.1](#). Un mélange en proportion équimolaire 50/50 des deux types de particules (matériaux doux et dur) est réalisé, et un ferrofluide composé de nanoparticules MFe_2O_4 ($M = \text{Mn}$ ou Ni) + CoFe_2O_4 surfactées est obtenu.

La [Figure 4.8](#) représente les images MET des nanoparticules CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 , ainsi que les mélanges binaires correspondants. Les particules sont sphériques avec une faible polydispersité, et leur taille reste identique avant et après le mélange binaire. Les ferrofluides synthétisés sont bien des mélanges binaires de composition (deux matériaux différents) et pas des binaires de taille.

4.2.2 Propriétés magnétiques des ferrofluides binaires

Afin d'étudier les propriétés magnétiques (aimantation à saturation, champ coercitif, température de blocage) des ferrofluides binaires, celles-ci ont été comparées à celles des particules les composant. Les courbes d'aimantation à 300 K des ferrofluides binaires synthétisés sont représentées [Figure 4.9](#). Les ferrofluides binaires ont une aimantation à saturation intermédiaire entre le matériau doux (manganèse ou nickel) et le matériau dur (cobalt) des particules les composant.

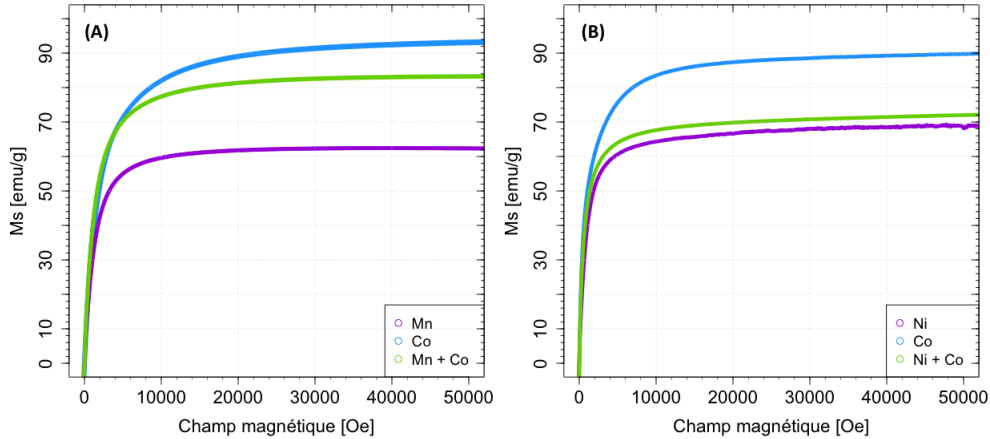


FIGURE 4.9 – Courbes d'aimantation à 300 K des mélanges binaires (A) $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{MnFe}_2\text{O}_4$ et (B) $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$.

La [Figure 4.10](#) représente les cycles d'hystérésis des ferrofluides binaires et des particules de ferrite les composant. On remarque que la forme de la courbe est très différente de celles observées pour les particules multicoquilles ou mixtes. A l'approche du champ nul, le cycle est comprimé, avec cependant un "champ coercitif" différent de zéro (celui-ci est à différencier du champ coercitif

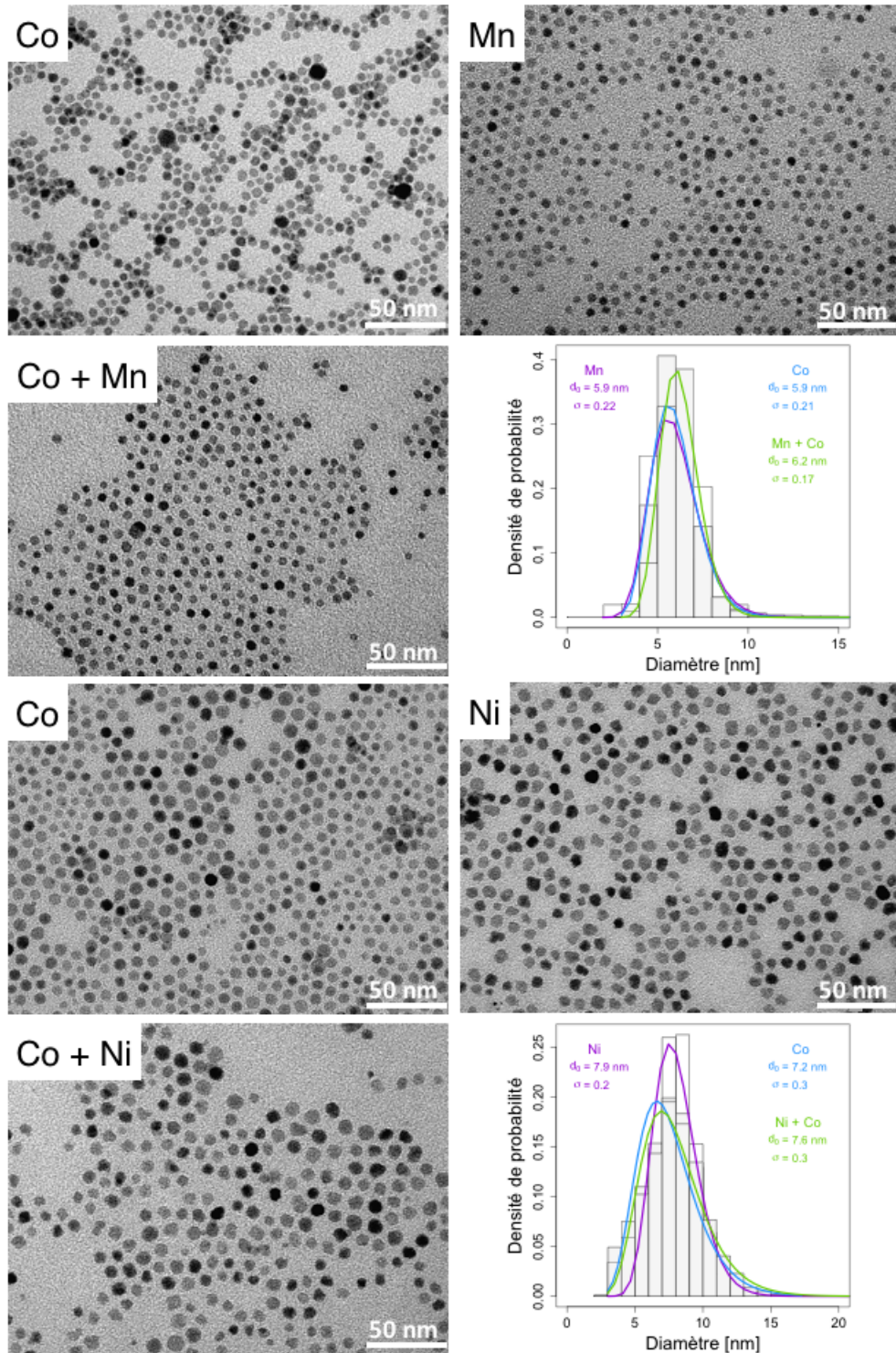


FIGURE 4.8 – Images MET et distributions lognormales en taille de nanoparticules de CoFe_2O_4 (Co), MnFe_2O_4 (Mn), NiFe_2O_4 (Ni) et mélanges binaires correspondants.

mesuré pour les autres systèmes). La courbe en pointillés rose est la modélisation de la superposition en proportion 50/50 des cycles d'hystérésis des particules MFe_2O_4 ($M = Mn$ ou Ni) et $CoFe_2O_4$. Le modèle se rapproche de la forme du cycle d'hystérésis des mélanges binaires, Song et Zhang [80] ont observé le même comportement pour leurs particules binaires $MnFe_2O_4 + CoFe_2O_4$.

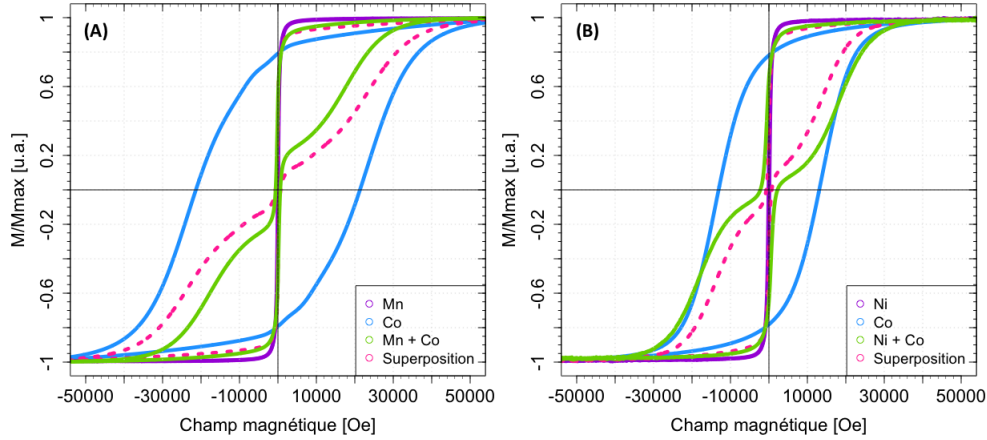


FIGURE 4.10 – Cycles d'hystérésis à 10 K de ferrofluides binaires (A) $CoFe_2O_4 + MnFe_2O_4$ et (B) $CoFe_2O_4 + NiFe_2O_4$. La courbe en pointillés rose est la modélisation de la superposition en proportion 50/50 des cycles d'hystérésis des particules composant les binaires.

Les courbes de l'aimantation en fonction de la température (ZFC) des ferrofluides binaires synthétisés sont représentées Figure 4.11. Contrairement aux particules multicoquilles ou mixtes, les mélanges binaires présentent deux températures de blocage qui sont proches de celles des particules de matériaux doux et dur les constituant.

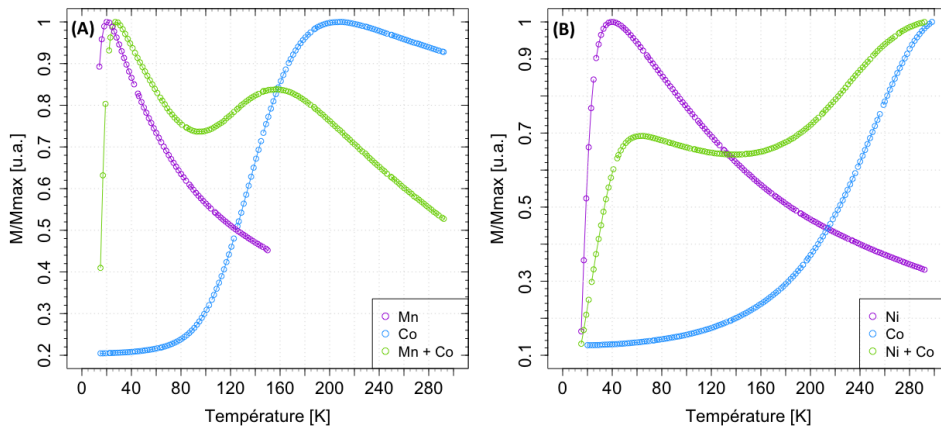


FIGURE 4.11 – Courbes ZFC des ferrofluides binaires (A) $CoFe_2O_4 + MnFe_2O_4$ et (B) $CoFe_2O_4 + NiFe_2O_4$.

4.2.3 Conclusion

Le [Tableau 4.3](#) regroupe les propriétés magnétiques des ferrofluides binaires synthétisés. L'aimantation à saturation et le "champ coercitif" des systèmes binaires ont des valeurs intermédiaires entre celles du matériau doux et du matériau dur des particules les composant. La forme comprimée du cycle d'hystérésis ainsi que la présence de deux températures de blocage, sont des propriétés originales qui mériteraient d'être étudiées plus en détail, afin de mieux comprendre ces systèmes binaires.

Ferrite	d_{MET} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (kOe)	T_B (K)
CoFe ₂ O ₄	5,9	81,2	21	200
MnFe ₂ O ₄	5,9	45,3	0,04	20
CoFe ₂ O ₄ + MnFe ₂ O ₄	6,2	67,3	0,6	170 & 30
CoFe ₂ O ₄	7,2	77,4	14	~ 300
NiFe ₂ O ₄	7,9	57,7	0,12	40
CoFe ₂ O ₄ + NiFe ₂ O ₄	7,6	60,3	2,2	300 & 60

TABLE 4.3 – Propriétés magnétiques des ferrofluides binaires synthétisés.

4.3 Comparaison des trois systèmes

Pour moduler l'énergie d'anisotropie, nous avons synthétisé trois systèmes composés d'un matériau doux et d'un matériau dur : les nanoparticules multicoquilles, les nanoparticules mixtes et les ferrofluides binaires. Les propriétés magnétiques des particules MnFe₂O₄@CoFe₂O₄, des particules Co_{0,58}Mn_{0,42}Fe₂O₄ et du mélange en proportion 50/50 de MnFe₂O₄ et CoFe₂O₄ ont été comparées. Il faut néanmoins garder à l'esprit que dans le cas des ferrofluides binaires, on étudie le champ coercitif et les températures de blocage d'un ensemble de particules et non plus à l'échelle d'une nanoparticule. La [Figure 4.12](#) montre les cycles d'hystérésis à 10 K et les courbes ZFC des trois systèmes coeur@coquille, mixte et binaire synthétisés à base de ferrite de manganèse et de cobalt.

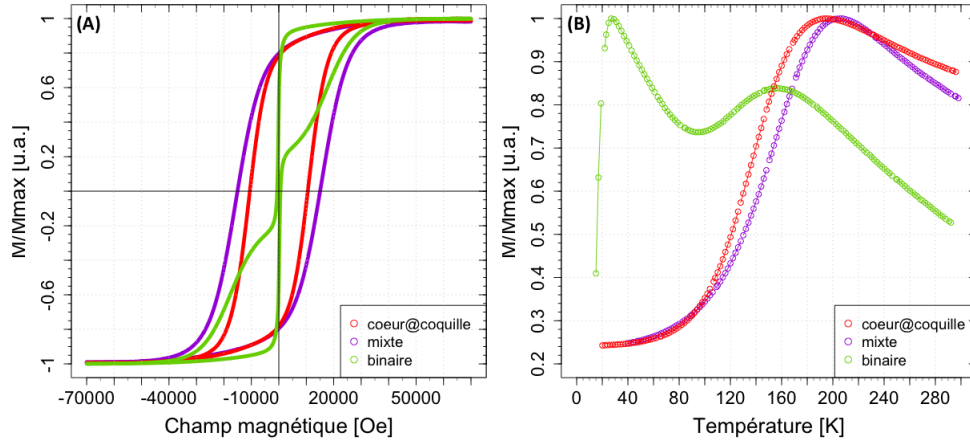


FIGURE 4.12 – (A) Cycles d’hystérésis à 10 K et (B) courbes ZFC de nanoparticules coeur@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, de nanoparticules mixtes $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et de ferrofluides binaires $\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Le champ coercitif des particules $\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{0,42}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se rapproche plus de celui du ferrite de cobalt pur que du manganèse pur. Pour moduler un peu plus le champ coercitif et donc l’anisotropie des particules mixtes, il faut jouer sur la proportion en éléments manganèse et cobalt. Les particules coeur@coquille ont un champ coercitif plus intermédiaire entre celui de MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 , et donc une anisotropie magnétique plus modulée. Augmenter l’épaisseur de la coquille permettrait de contrôler cette énergie d’anisotropie. Pour le mélange binaire de ferrites de manganèse et cobalt, la forme comprimée du cycle d’hystérésis permet de confirmer que les particules multicoquilles et mixtes obtenues ne sont pas des systèmes binaires. Pour les courbes ZFC (Figure 4.12 (B)), les nanoparticules $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{0,42}\text{Fe}_2\text{O}_4$ présentent une seule température de blocage, intermédiaire entre celle du ferrite de manganèse et du cobalt pur, tandis que le ferrofluide binaire en possède deux. Ces trois nouveaux nanosystèmes permettent de moduler et contrôler l’énergie d’anisotropie des particules. D’autres systèmes peuvent être envisagés tels que des nanoparticules mixtes composées de trois matériaux différents comme $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4$, avec $x + y + z = 1$, que l’on pourrait comparer au coeur@coquille@coquille $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$.

Conclusion

De nos jours, pour les applications des nanoparticules telles que l'enregistrement magnétique ou l'hyperthermie, les matériaux utilisés doivent posséder des propriétés magnétiques intermédiaires entre les matériaux doux et les matériaux durs. L'objectif de ma thèse était donc de synthétiser des nanoparticules magnétiques à énergie d'anisotropie modulable en associant des matériaux ayant des propriétés magnétiques intrinsèques différentes. Différentes nanoparticules de ferrites magnétiques MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Zn, Ni$) ont été synthétisées. La décomposition thermique à haute température a permis d'obtenir des nanoparticules monodisperse et de taille et morphologie contrôlées. Ces particules sont surfactées et stabilisées sous forme de ferrofluide dans un solvant organique (heptane). Cependant, grâce à un changement de ligands à la surface des nanoparticules, elles ont pu être transférées dans l'eau. En jouant sur des paramètres de la synthèse tels que la quantité de tensioactifs, le volume réactionnel, la durée du traitement thermique, ou la température du palier final, nous avons pu modifier la taille et la forme des particules obtenues. Les propriétés magnétiques des particules en fonction de leur composition et de leur taille ont été comparées. Ainsi, les particules de magnétite, ferrite de manganèse, zinc et nickel ont un comportement de matériau magnétique doux, et le ferrite de cobalt d'un matériau magnétique dur. Le champ coercitif des nanoparticules est majoritairement dépendant du métal les composant plus que de leur taille.

Pour moduler l'énergie d'anisotropie des particules nous avons synthétisé des nanoparticules coeur@coquille bimagnétiques composées d'un coeur doux (Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$ ou $NiFe_2O_4$) et d'une coquille dure ($CoFe_2O_4$). Le protocole de synthèse classique a été optimisé et modifié avec l'ajout d'une étape de croissance sur germes. Nous avons montré, sur trois systèmes différents, que le champ coercitif augmente lorsqu'un coeur d'un matériau doux est recouvert avec une coquille d'un matériau dur, et que sa valeur est comprise entre celles des deux matériaux constituant la particule bimétallique. Pour la température de blocage, l'effet de taille domine sur celui de la modification de la composition de la particule. Les constantes d'anisotropie calculées pour ces nanoparticules coeur@coquille ont une valeur intermédiaire entre celle du coeur doux et de la coquille dure. Pour développer des propriétés magnétiques originales et moduler d'avantage l'énergie d'anisotropie, nous avons synthétisé des nanoparticules multicoquilles trimagnétiques. Ces particules sont la combinaison de deux matériaux doux au coeur et dans la deuxième coquille ($MnFe_2O_4$, Fe_3O_4 ou $NiFe_2O_4$), et d'un matériau dur dans la première coquille ($CoFe_2O_4$). L'analyse en microscopie électronique à haute résolution a permis de confirmer la structure coeur@coquille@coquille de nos nanoparticules. Pour les particules $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4@NiFe_2O_4$ l'ajout d'une coquille dure sur un coeur

doux augmente le champ coercitif, puis l'ajout d'une seconde coquille douce le diminue, ce qui est cohérent avec le modèle de Song et Zhang [80] même si l'accord quantitatif n'est pas parfait. La constante d'anisotropie évolue dans le même sens. Les interactions aux interfaces des couches dans les multicoquilles ne sont pas clairement définies et sont un point intéressant à étudier par la suite. Notamment dans le cas des coeur@coquille@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ où un phénomène de diffusion semble exister de la coquille de ferrite de cobalt vers le coeur de magnétite lors du dernier traitement thermique. Par ailleurs, les nanoparticules multicoquilles présentent des résultats intéressants en hyperthermie. Chaque ajout d'une coquille supplémentaire augmente le pouvoir chauffant des particules. Néanmoins des études complémentaires doivent être menées afin de vérifier que ce n'est pas une effet de taille plus que de composition.

Ces particules multicoquilles ont été comparées à deux autres systèmes composés d'un matériau doux et d'un matériau dur : les particules de ferrite mixtes et les systèmes binaires. Dans le cas des ferrites mixtes $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, avec x compris entre 0 et 1, le champ coercitif décroît lorsque la proportion en manganèse augmente, ce qui est cohérent avec les propriétés magnétiques liées au métal. Un léger maximum de H_c est observé pour $x = 0,42$, qui correspond également au maximum de la valeur du pouvoir chauffant (SLP) des nanoparticules mixtes. Pour les systèmes binaires MFe_2O_4 (avec $\text{M} = \text{Mn}$ ou Ni) + CoFe_2O_4 les cycles d'hystérésis sont déformés lorsque le champ est proche de zéro. Les courbes sont similaires à la modélisation de la superposition en proportion 50/50 des cycles d'hystérésis des particules simples MFe_2O_4 et CoFe_2O_4 . De plus, les systèmes binaires présentent deux températures de blocages qui correspondent à celles des particules de matériaux doux et dur les constituant.

Perspectives

La synthèse des particules multicoquilles étant maîtrisée, il serait intéressant de modifier l'épaisseur des différentes coquilles pour voir l'effet de cette épaisseur sur les propriétés magnétiques. Cela nous permettra de mieux comprendre comment varie l'énergie d'anisotropie des nanoparticules en fonction des différents matériaux et de l'épaisseur des coquilles. Par ailleurs, nous avons commencé une collaboration avec l'IMPMC (Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie) de l'UPMC et le synchrotron SOLEIL (ligne DEIMOS) pour étudier les propriétés de nos nanoparticules par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD). Cette technique permet d'avoir des informations sur la structure électronique et magnétique des nanoparticules et de mesurer les cycles d'hystérésis spécifiques d'un élément (Mn, Co, Ni..) et de son environnement [105],[106]. Cela permettra d'effectuer une étude plus fine sur les interactions à la surface et entre les différentes couches des nanoparticules multicoquilles, ainsi que de mieux comprendre l'effet du traitement thermique et son rôle dans la diffusion du cobalt de la coquille vers le coeur.

Bibliographie

- [1] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, and S. Sun. Magnetic nanoparticles : synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chemical Society Reviews*, 38(9) :2532, 2009.
- [2] A. H. Lu, E.L. Salabas, and F. Schuth. Magnetic nanoparticles : Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8) :1222–1244, 2007.
- [3] K. Raj and R. Moskowitz. Commercial applications of ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85(1) :233–245, 1990.
- [4] E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet, and J. M. Devoisselle. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine. *Nanomedicine*, 1(2) :157–168, 2006.
- [5] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2) :1247–1248, 1981.
- [6] F. Tourinho, R. Franck, and R. Massart. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, 25(7) :3249–3254, 1990.
- [7] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, and D. Talbot. Size-selective chemical synthesis of tartrate stabilized cobalt ferrite ionic magnetic fluid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(2) :293–298, 2002.
- [8] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinie, and M. Danot. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1) :186–192, 2001.
- [9] D. Caruntu, Y. Remond, N. Chou, M. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, C. O’Connor, and V. Kolesnichenko. Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions. *Inorganic Chemistry*, 41(23) :6137–6146, 2002.
- [10] N. Moumen and M. P. Pileni. New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm : Comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form. *Chemistry of Materials*, 8(5) :1128–1134, 1996.

-
- [11] T. J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J. M. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legare, P. Bernhardt, C. Leuvrey, and G. Rogez. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 18(18) :4399–4404, 2006.
- [12] O. Horner, S. Neveu, S. Montredon, J.M. Siaugue, and V. Cabuil. Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles : influence of the pH on the particle size. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5) :1247–1250, 2009.
- [13] A. A. Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, and P. Tabeling. Synthesis of iron oxide nanoparticles in a microfluidic device : preliminary results in a coaxial flow millichannel. *Chemical Communications*, (15) :1783–1785, 2008.
- [14] A. Abou-Hassan, S. Neveu, V. Dupuis, and V. Cabuil. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles in continuous-flow microreactors. *RSC Advances*, 2(30) :11263–11266, 2012.
- [15] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li. Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1) :273–279, 2003.
- [16] L. Perez-Mirabet, E. Solano, F. Martinez-Julian, R. Guzman, J. Arbiol, T. Puig, X. Obradors, A. Pomar, R. Yanez, J. Ros, and S. Ricart. One-pot synthesis of stable colloidal solutions of MFe_2O_4 nanoparticles using oleylamine as solvent and stabilizer. *Materials Research Bulletin*, 48(3) :966–972, 2013.
- [17] Q. Song and Z. Zhang. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the Chemical Society*, 126(19) :6164–6168, 2004.
- [18] J.-H. Lee, J. T. Jang, J. S. Choi, S. H. Moon, S. H. Noh, J. W. Kim, J. G. Kim, I. S. Kim, K. I. Park, and J. Cheon. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature Nanotechnology*, 6(7) :418–422, 2011.
- [19] Cours en ligne, Université de Toulon. <http://gfev.univ-tln.fr/cristallo/compact.htm>.
- [20] Guinier A. and Jullien R. *La matière à l'état solide des supraconducteurs aux superalliages*. Hachette, 1987.
- [21] E Du Trémolet de Lacheisserie. Magnétisme, tome 1 : Fondements (coll. grenoble sciences). *EDP Sciences*, 2000.
- [22] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, and Y. Xia. Superparamagnetic colloids : Controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*, 19 :33–60, 2007.
- [23] *La grande encyclopédie*. Larousse, 1976.

-
- [24] C.D. Graham B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition*. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [25] Cours en ligne, Université de Saint Etienne. <https://dossier.univ-st-etienne.fr/destouch/www/Enseignements/CMmagn%C3%A9tismeND.pdf>.
- [26] R. Sappey. *Etude de la dynamique de nanoparticules magnétiques dans la limite des très basses températures*. PhD thesis, 1997.
- [27] D. Fiorani. *Surface effects in magnetic nanoparticles*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [28] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chaneac, M. Nogues, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Greneche, and J.P Jolivet. Surface-related properties of $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 221(1-2) :63 – 79, 2000. Proceedings of the 3rd Euroconference on Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science.
- [29] E. Tronc, D. Fiorani, M. Nogues, A.M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, J.M. Greneche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chaneac, D. Mailly, and J.P. Jolivet. Surface effects in noninteracting and interacting $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 262(1) :6–14, May 2003.
- [30] W. Bedanta, S.and Kleemann. Supermagnetism. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(1) :013001, 2009.
- [31] JA Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical review*, 67(11-12) :351, 1945.
- [32] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderøth. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Physical Review Letters*, 72(2) :282, 1994.
- [33] E. D. Ciuculescu. *Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type coeur-coquille*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2007.
- [34] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart. Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 62(1) :36–46, 1986.
- [35] L. Lartigue. *Synthesis, Characterization, and Theranostic Application of Iron Based Magnetic Nanoparticles*. PhD thesis, Montpellier 2, 2010.
- [36] E. C Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(826) :599–642, 1948.

-
- [37] C. Sun, J. S.H. Lee, and M. Zhang. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 60(11) :1252–1265, 2008.
- [38] R. Massart, J.C. Bacri, and R. Perzynski. Liquides magnétiques ou ferrofluides. *Technique de l'Ingénieur*, pages 1–10, 1995.
- [39] J.P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Menager, J.C Bacri, and F. Gazeau. Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia. *Journal of the American Chemical Society*, 129(9) :2628–2635, 2007.
- [40] Gazeau F. and Wilhelm C. Nanoparticules et stimuli magnétiques pour l'imagerie médicale et la thérapie. *JS'12, Cnam Paris*, pages 103–110, 2012.
- [41] P. Guardia, R. Di Corato, L. Lartigue, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-Hernandez, F. Gazeau, L. Manna, and T. Pellegrino. Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment. *ACS Nano*, 6(4) :3080–3091, 2012.
- [42] R. Franck F.A. Tourhino. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 79 :128, 1990.
- [43] E Auzans, D Zins, E Blums, and R Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of materials science*, 34(6) :1253–1260, 1999.
- [44] P. Hi Linh, N. C. Thuan, N. A. Tuan, P. Van Thach, T. C. Yen, N. T. Quy, H.T. M. Nhung, P. T. Xuyen, N. X. Phuc, et al. Invitro toxicity test and searching the possibility of cancer cell line extermination by magnetic heating with using Fe_3O_4 magnetic fluid. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 187. IOP Publishing, 2009.
- [45] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, and R. Massart. Monodisperse magnetic nanoparticles : Preparation and dispersion in water and oils. *Journal of Materials Research*, 13(10) :2975–2981, 1998.
- [46] S. Neveu. *Nanoparticules magnétiques et ferrofluides : contribution à la synthèse de nanoparticules intrinsèquement ferromagnétiques*. Habilitation à diriger des recherches, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [47] C. Pereira, A. M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, Maria Paz Fernandez-Garcia, A. Guedes, P. B. Tavares, J. M. Greneche, J. Arajo, et al. Superparamagnetic MFe_2O_4 (M= Fe, Co, Mn) nanoparticles : tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route. *Chemistry of Materials*, 24(8) :1496–1504, 2012.

-
- [48] A. Bee, R. Massart, and S. Neveu. Synthesis of very fine maghemite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1-2) :6–9, 1995.
- [49] D. Biswal, B. N Peeples, C. Peeples, and A. K. Pradhan. Tuning of magnetic properties in cobalt ferrite by varying Fe^{+2} and Co^{+2} molar ratios. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345 :1–6, 2013.
- [50] A. Repko, J. Vejpravová, D. Vacková, T. and Zákutná, and D. Nižňanský. Oleate-based hydrothermal preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles, and their magnetic properties with respect to particle size and surface coating. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 390 :142–151, 2015.
- [51] I. Zalite, G. Heidemane, L. Kuznetsova, and M. Maiorov. Hydrothermal synthesis of cobalt ferrite nanosized powders. In *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, volume 77. IOP Publishing, 2015.
- [52] V. Cabuil, V. Dupuis, D. Talbot, and S. Neveu. Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles : influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(10) :1238–1241, 2011.
- [53] T. P Almeida, F. Moro, M. W. Fay, Y. Zhu, and P. D. Brown. Tuneable magnetic properties of hydrothermally synthesized core/shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(5) :1–13, 2014.
- [54] A. H. Habib, C. L. Ondeck, P. Chaudhary, M. R. Bockstaller, and M. E. McHenry. Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy. volume 103. AIP, 2008.
- [55] A. Abou-Hassan, O. Sandre, and V. Cabuil. Microfluidics in inorganic chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(36) :6268–6286, 2010.
- [56] A. Abou-Hassan, O. Sandre, S. Neveu, and V. Cabuil. Synthesis of goethite by separation of the nucleation and growth processes of ferrihydrite nanoparticles using microfluidics. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(13) :2342–2345, 2009.
- [57] F. Fievet, J.P. Lagier, and M. Figlarz. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. *MRS Bulletin*, 14 :29–34, 12 1989.
- [58] G. Baldi, D. Bonacchi, M. Franchini, D. Gentili, G. Lorenzi, A. Ricci, and C. Ravagli. Synthesis and coating of cobalt ferrite nanoparticles : A first step toward the obtainment of new magnetic nanocarriers. *Langmuir*, 23(7) :4026–4028, 2007.

-
- [59] S Chkoundali, S Ammar, N Jouini, F Fiévet, P Molinié, M Danot, F Villain, and J-M Grenèche. Nickel ferrite nanoparticles : elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(24) :4357–4372, 2004.
- [60] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, O. Stephan, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, Ch Cartier dit Moulin, S. Brice, and Ph Saintavit. Influence of the synthesis parameters on the cationic distribution of ZnFe_2O_4 nanoparticles obtained by forced hydrolysis in polyol medium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346(0), 2004.
- [61] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, Z. Beji, L. Smiri, P. Moliné, M. Danot, and J. M. Grenèche. Magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(39) :9055, 2006.
- [62] F. Fiévet and R. Brayner. The polyol process. In *Nanomaterials : A Danger or a Promise ?*, pages 1–25. Springer, 2013.
- [63] M. Artus, L. B. Tahar, F. Herbst, L. Smiri, F. Villain, N. Yaacoub, J. M. Grenèche, S. Ammar, and F. Fiévet. Size-dependent magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared in polyol. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(50) :506001, 2011.
- [64] R. Valenzuela. *Magnetic ceramics*, volume 4. Cambridge University Press, 2005.
- [65] CN Chinnasamy, B Jeyadevan, K Shinoda, and K Tohji. Polyol-process-derived copt nanoparticles : Structural and magnetic properties. *Journal of applied physics*, 93(10) :7583–7585, 2003.
- [66] K. Maaz, Arif Mumtaz, S.K. Hasanain, and Abdullah Ceylan. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2) :289–295, 2007.
- [67] O. V. Yelenich, S. O. Solopan, V. V. Trachevskii, and A. G. Belous. Synthesis and properties of AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) nanoparticles produced by deposition from diethylene glycol solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 58(8) :901–905, 2013.
- [68] D. Caruntu, G. Caruntu, Y. Chen, C. O’Connor, G. Goloverda, and V. Kolesnichenko. Synthesis of variable-sized nanocrystals of Fe_3O_4 with high surface reactivity. *Chemistry of Materials*, 16(25) :5527–5534, 2004.
- [69] P. Hugounenq, M. Levy, D. Alloyeau, L. Lartigue, E. Dubois, V. Cabuil, C. Ricolleau, S. Roux, C. Wilhelm, F. Gazeau, and R. Bazzi. Iron oxide monocrystalline nanoflowers for highly efficient magnetic hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29) :15702–15712, 2012.

-
- [70] J. Giri, T. Sriharsha, and D. Bahadur. Optimization of parameters for the synthesis of nano-sized $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, by microwave refluxing. *Journal of Materials Chemistry*, 14(5) :875–880, 2004.
- [71] O.V. Yelenich, S.O. Solopan, J.M. Greneche, and A.G. Belous. Synthesis and properties MFe_2O_4 (M = Fe, Co) nanoparticles and core-shell structures. *Solid State Sciences*, 46 :19–26, 2015.
- [72] S. Sun and H. Zeng. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the Chemical Society*, 124(28) :8204–8205, 2002.
- [73] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, and S. Sun. Oleylamine as both reducing agent and stabilizer in a facile synthesis of magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 21(9) :1778–1780, 2009.
- [74] W. Baaziz, B. Pichon, S. Fleutot, Y. Liu, C. Lefevre, J. M. Greneche, M. Toumi, T. Mhiri, and S. Begin-Colin. Magnetic iron oxide nanoparticles : reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(7) :3795–3810, 2014.
- [75] L.I. Cabrera, A. Somoza, J.F. Marco, C.J. Serna, and M. P. Morales. Synthesis and surface modification of uniform MFe_2O_4 (M= Fe, Mn, and Co) nanoparticles with tunable sizes and functionalities. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6) :1–14, 2012.
- [76] G Muscas, G Singh, WR Glomm, R Mathieu, P Anil Kumar, G Concas, E Agostinelli, and D Peddis. Tuning the size and shape of oxide nanoparticles by controlling oxygen content in the reaction environment : Morphological analysis by aspect maps. *Chemistry of Materials*, 27(6) :1982–1990, 2015.
- [77] H. Zeng, P. M. Rice, S. X. Wang, and S. Sun. Shape-controlled synthesis and shape-induced texture of MnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(37) :11458–11459, 2004.
- [78] O. Masala, D. Hoffman, N. Sundaram, K. Page, T. Proffen, G. Lawes, and R. Seshadri. Preparation of magnetic spinel ferrite core/shell nanoparticles : Soft ferrites on hard ferrites and vice versa. *Solid State Sciences*, 8(9) :1015–1022, 2006.
- [79] E. Fantechi, G. Campo, D. Carta, A. Corrias, C. de Julian Fernandez, D. Gatteschi, C. Innocenti, F. Pineider, F. Rugi, and C. Sangregorio. Exploring the effect of co doping in fine maghemite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14) :8261–8270, 2012.

-
- [80] Q. Song and Z. Zhang. Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanocrystals with Core-Shell architecture. *Journal of the Chemical Society*, 134(24) :10182–10190, 2012.
- [81] M. Angelakeris, Z. A. Li, M. Hilgendorff, K. Simeonidis, D. Sakellari, M. Filippousi, H. Tian, G. Van Tendeloo, M. Spasova, M. Acet, et al. Enhanced biomedical heat-triggered carriers via nanomagnetism tuning in ferrite-based nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014.
- [82] M. Estrader, A. Lopez-Ortega, S. Estrade, I. V. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, M. Varela, D. C. Stanley, M. Sinko, M. J. Pechan, D. J. Keavney, F. Peiro, S. Surinach, M. D. Baro, and J. Nogues. Robust antiferromagnetic coupling in hard-soft bi-magnetic core/shell nanoparticles. *Nature Communications*, 4 :2960, 2013.
- [83] L. M. Mourdikoudis, S. and Liz-Marzan. Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chemistry of Materials*, 25(9) :1465–1476, 2013.
- [84] J. Xie, S. Peng, N. Brower, N. Pourmand, S. X. Wang, and S. Sun. One-pot synthesis of monodisperse iron oxide nanoparticles for potential biomedical applications. *Pure and Applied Chemistry*, 78(5) :1003–1014, 2006.
- [85] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis. Preparation of manganese ferrite fine particles from aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 146(1) :38–52, 1991.
- [86] C. A. Crouse and A. R. Barron. Reagent control over the size, uniformity, and composition of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 18(35) :4146, 2008.
- [87] C. Moya, M. del Puerto Morales, X. Batlle, and A. Labarta. Tuning the magnetic properties of co-ferrite nanoparticles through the 1, 2-hexadecanediol concentration in the reaction mixture. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(19) :13143–13149, 2015.
- [88] S. Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7) :548–557, 1959.
- [89] C. Yao, Q. Zeng, G. F. Goya, T. Torres, J. Liu, H. Wu, M. Ge, Y. Zeng, Y. Wang, and J. Z. Jiang. ZnFe_2O_4 nanocrystals : synthesis and magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(33) :12274–12278, 2007.
- [90] M. Thomas and K. C. George. Infrared and magnetic study of nanophase zinc ferrite. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 47 :81–86, 2009.

-
- [91] J Garcia-Otero, AJ Garcia-Bastida, and J Rivas. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 189(3) :377–383, 1998.
- [92] G Salazar-Alvarez, Jian Qin, V Sepelak, I Bergmann, M Vasilakaki, KN Trohidou, JD Ardisson, WAA Macedo, M Mikhaylova, Mamoun Muhammed, et al. Cubic versus spherical magnetic nanoparticles : the role of surface anisotropy. *Journal of the American Chemical Society*, 130(40) :13234–13239, 2008.
- [93] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, and D. Maily. Magnetic anisotropy in single clusters. *Physical Review B*, 69(2) :024401, 2004.
- [94] R.E. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252(0) :370 – 374, 2002.
- [95] A. Lopez-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G Roca, and J. Nogues. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Physics Reports*, 553 :1–32, 2015.
- [96] G. Salazar-Alvarez, H. Lidbaum, A. López-Ortega, M. Estrader, K. Leifer, J. Sort, S. Surinach, M. D. Baró, and J. Nogués. Two-, three-, and four-component magnetic multilayer onion nanoparticles based on iron oxides and manganese oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 133(42) :16738–16741, 2011.
- [97] V. Gavrilov-Isaac, S. Neveu, V. Dupuis, D. Taverna, A. Gloter, and V. Cabuil. Synthesis of trimagnetic multishell $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Small*, 2015.
- [98] J.M.Hastings and L.M. Corliss. Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. *Reviews of Modern Physics*, 25 :114–121, 1953.
- [99] G.D. Rieck and J.J.M. Thijssen. The cation distribution in CoFe_2O_4 . *Acta Crystallographica B*, 24 :982–983, 1968.
- [100] M.A. Denecke, W. Gunssner, G. Buxbaum, and P. Kuske. Manganese valence in precipitated manganese ferrite. *Materials Research Bulletin*, 27 :507–514, 1992.
- [101] Hyperspy documentation. <http://hyperspy.org/hyperspy-doc/dev/index.html>.
- [102] E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini, and C. Sangregorio. Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380 :365–371, 2015.

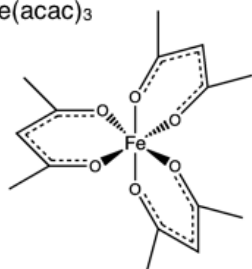
-
- [103] V. Gavrilov-Isaac, S. Neveu, N. Daffe, Y. Zhu, E. L. Zins, V. Dupuis, D. Talbot, and D. Zins. Synthesis and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles : comparison between coprecipitation and thermal decomposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, Submitted, 2015.
- [104] V. Dupuis, V. Gavrilov-Isaac, S. Neveu, M. Aouadi, and S. Abramson. Synthesis and properties of magnetic nanoparticles with tunable magnetic anisotropy energy. In *MRS Proceedings*, volume 1708. Cambridge University Press, 2014.
- [105] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Nogues, C. Chaneac, J.-P. Jolivet, and Ph. Saintavit. Magnetic order in nanoparticles : a XMCD study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 288 :354–365, 2005.
- [106] G. van der Laan and A. Figueroa. X-ray magnetic circular dichroism versatile tool to study magnetism. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014.
-

Annexe A : Tableau de conversion des unités de magnétisme

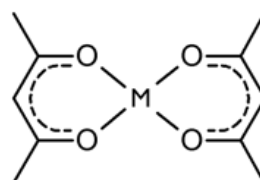
Terme	Symbole	Unité CGS	Unité SI	Facteur conversion
Induction magnétique	B	Gauss (G)	Tesla (T)	10^{-4}
Champ magnétique	H	Oersteds (Oe)	A/m	79,58
Aimantation	M	emu/cm ³	A/m	10^3
Aimantation massique	σ	emu/g	Am ² /kg	1
Moment magnétique	m	emu	Am ²	10^{-3}
Susceptibilité volumique	κ	sans unité	sans unité	$1/4\pi$
Susceptibilité massique	χ	emu/Oe.g	m ³ /kg	$4\pi/10^3$
Perméabilité	μ	sans unité	Henries/m	4.10^{-7}

Annexe B : Formules des réactifs utilisés dans le procédé "ACAC"

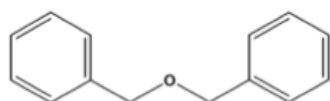
Fe(acac)₃



M(acac)₂



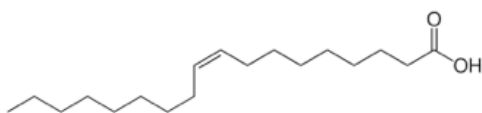
Dibenzylether
(C₆H₅CH₂)₂O



1,2-Hexadécane-1,2-diol
CH₃(CH₂)₁₃CHOHCH₂OH



Acide Oléique
CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH



Oleylamine
CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₂NH₂



Annexe C : Publications

- V. Dupuis, **V.Gavrilov – Isaac**, S. Neveu, M. Aouadi, and S. Abramson.
Synthesis and properties of magnetic nanoparticles with tunable magnetic anisotropy energy.
In MRS Proceedings, volume 1708, pages mrss14–1708. *Cambridge Univ Press*, 2014.
- **V.Gavrilov – Isaac**, S. Neveu, V. Dupuis, D. Taverna, A. Gloter, and V. Cabuil.
Synthesis of trimagnetic multishell $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles.
Small, 2015.
- **V.Gavrilov – Isaac**, S. Neveu, N. Daffe, Y. Zhu, E. L. Zins, V. Dupuis, D. Talbot, and D. Zins.
Synthesis and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles : comparison between coprecipitation and thermal decomposition.
Journal of Magnetism and Magnetic Material, Submitted, 2015.

Synthesis And Properties Of Magnetic Nanoparticles With Tunable Magnetic Anisotropy Energy

Vincent Dupuis, Véronica Gavrilov-Isaac, Sophie Neveu, Merwen Aouadi, Sébastien Abramson
Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005 Paris, France
CNRS, UMR 8234, PHENIX, F-75005 Paris, France,

ABSTRACT

In this paper, we discuss several strategies to tailor magnetic properties related to the magnetic anisotropy energy, such as the blocking temperature or the low temperature coercivity, of magnetic nanoparticles or materials made with magnetic nanoparticles. We describe a first approach that consists in synthesizing and dispersing bi and tri-magnetic core-shell nanoparticles that include a core made of a material with a weak anisotropy energy density and a shell made with a material with a large anisotropy energy density. This approach is a promising route to tune the blocking temperature of low temperature coercivity of a particle without altering its magnetization and with a good control of its size. Additionally, we also explore another route for the control of the shape of the hysteresis loop of material made with magnetic nanoparticles that consists in the simple mixture of magnetically soft and hard magnetic nanoparticles to create binary mixtures. In this case, it is the mixing ratio that allows one to adjust the properties of the final material.

INTRODUCTION

Magnetic single domain nanoparticles can be seen as the nanoscale analogue of permanent magnets and are found in an increasing variety of applications, ranging from engineering (i.e. smart nanocomposite materials that respond to an applied magnetic field) to nanomedicine (i.e. MRI, magnetic hyperthermia in cancer therapy or magnetically assisted drug delivery) [1,2]. Thanks to their huge magnetic moment μ , equal to the saturation magnetization m_s times the volume of the particule V_p , they can be easily manipulated using the field gradients produced by inexpensive magnets [3]. Another important property of these particles, that proved to be crucial for an increasing number applications, is their magnetic anisotropy energy, that is the strength of the energy barrier that opposes the fluctuations of the orientation of the particle's magnetic moment and makes it stick to its easy axis [4]. While weak anisotropy energies yield room temperature superparamagnetism with a reversible magnetization process, large anisotropy energies, easily obtained with Cobalt ferrite (Table 1), give the possibility to trap a remanent magnetization with significant coercivity at room temperature and thus create permanent nanocomposite magnets [5].

Among the various methods used in the last decades to prepare magnetic nanoparticles two have become very popular: co-precipitation [6,7,8] and thermal decomposition [9,10]. While the co-precipitation performed in alkaline conditions is a fast and cheap method to prepare large amounts of biocompatible magnetic nanoparticles (with however a significant size polydispersity), thermal decomposition of metallic precursor (done at temperatures between 200°C and 300°C depending on the solvent used) is attracting the interest of an increasing number of researchers for its ability to produce monodisperse magnetic nanoparticles with controlled size and shapes [10]. Moreover, it is also well suited for the preparation of core-shell

nanoparticles using seed mediated growth [11,12] and thus offer new potentialities towards truly engineered multifunctional nanoparticles.

In the present paper, we used both types of synthesis methods to produce bi and tri magnetic core-shell nanoparticles and binary mixtures of nanoparticles combining magnetic material with weak and strong magnetic anisotropy energy densities (Table 1) with the aim of producing new materials with tunable magnetic properties.

Material	Ms (kA/m)	K (kJ/m ³)
γ -Fe ₂ O ₃	380	-4.6
Fe ₃ O ₄	480	- 11
MnFe ₂ O ₄	400	- 3
NiFe ₂ O ₄	270	-6.2
CoFe ₂ O ₄	425	200

Table 1. Bulk magnetization (at 20°C) and magnetic anisotropy energy density of common oxide and ferrite materials, from [4].

EXPERIMENTAL DETAILS

Bi-magnetic and tri-magnetic core-shell magnetic nanoparticles

In order to synthesize spherical and relatively monodispersed core-shell magnetic nanoparticles we used the thermal decomposition of metallic acetylacetonate (acac) complexes [9,10]. Typically, the complexes were mixed with oleic acid, oleylamine, 1,2-hexadecanediol and benzyl ether and heated to reflux ~ 280°C. The obtained magnetite nanoparticles are then used as seeds for the subsequent growth of an additional shell made of a different magnetic material. The process can then be iterated to produce multi-shell or onion-like [13] nanoparticles. In the present study we prepared and studied bimagnetic Fe₃O₄@CoFe₂O₄ and trimagnetic Fe₃O₄@CoFe₂O₄@MnFe₂O₄ multi-shell nanoparticles. At the end of the process, the particles coated with oleylamine and oleic acid surfactants are dispersed in heptane to form colloiddally stable ferrofluids and can be subsequently redispersed in paraffin for magnetometry studies.

Binary mixture of magnetic nanoparticles

To prepare a binary mixture of magnetic nanoparticles, we first synthesized two water based ferrofluids made of respectively weak anisotropy maghemite γ -Fe₂O₃ and strong anisotropy CoFe₂O₄ nanoparticles using a co-precipitation method [7, 8] optimized for the production of small nanoparticles (with a diameter of typically ~ 5 nm). This choice was taken so as to keep the blocking temperature below 250 K for magnetometry studies.

Characterization and magnetic measurements

The spinel structure of the synthesized nanoparticles was checked by XRD measurements (data not shown). Their morphology was probed by Transmission Electron Microscopy and their size distributions, estimated using the ImageJ software, were fitted to log-normal laws. Finally, the magnetic properties were studied using SQUID magnetometry: the temperature dependence of the Zero Field Cooled (ZFC) susceptibility was measured by cooling the sample down to 5 K in zero magnetic field prior to measurements as a function of temperature in a small field of 50

Oe. Hysteresis loops were measured after a cooling in zero field down to 5 K again, by increasing the field from zero to 50 kOe then decreasing it to - 50 kOe and again increasing it back to 50 kOe.

DISCUSSION

Bi-magnetic and tri-magnetic core-shell magnetic nanoparticles

Figure 1 shows typical transmission electron microscopy (TEM) images of the bi-magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ and tri-magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ core-shell nanoparticles together with the extracted size distributions fitted to lognormal laws. Starting from Fe_3O_4 seed nanoparticles with a median diameter d_0 of 6 nm and a polydispersity index σ of 0.21, the additional growth of a 1 nm CoFe_2O_4 and a 2 nm MnFe_2O_4 shells is clearly visible on the images and as a shift of the size distribution towards larger diameters accompanied by a reduction of the polydispersity index.

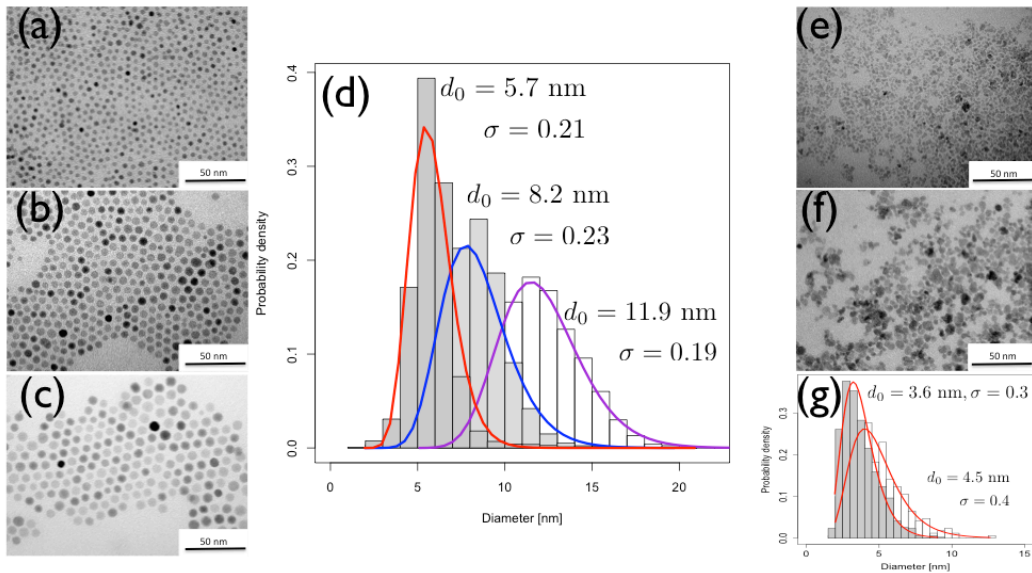


Figure 1. Transmission electron micrographs of (a) the Fe_3O_4 seed particles, (b) the bi-magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, (c) the tri-magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ core-shell nanoparticles and the corresponding size distributions (d) fitted to lognormal laws (solid lines) with a median diameter d_0 and a polydispersity index σ .; (e), (f) the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and CoFe_2O_4 nanoparticles used for the study of binary ferrofluids and (g) the associated size distribution.

As can be seen on Figure 2, the core-shell structuration has a marked influence on the magnetic properties. The blocking temperature, related to the magnetic anisotropy energy and for which the ZFC susceptibility displays a maximum as a function of temperature, increases from 25 K for the 6 nm Fe_3O_4 seeds to 210 K for the same particles coated with a 1 nm thick shell of CoFe_2O_4 . Concurrently, the coercive field H_c measured at 5 K increases from 0.2 kOe to 9 kOe. These observations show that the anisotropy energy of a magnetic nanoparticles can be significantly enhanced by the coating of an additional magnetic shell and are in agreement with previous observations made on a similar $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ bimagnetic system [11].

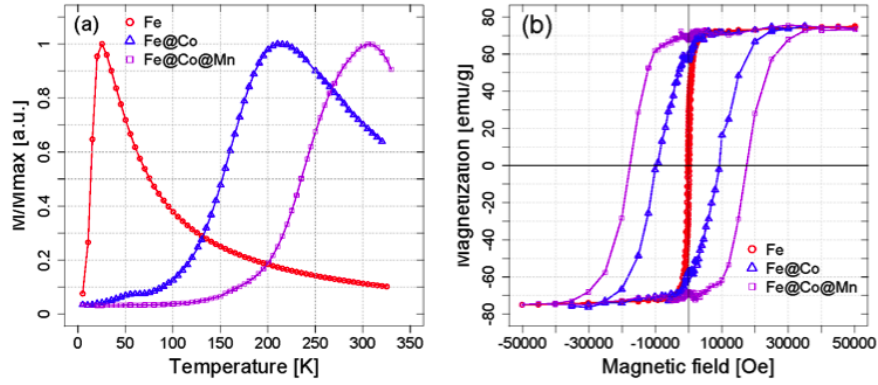


Figure 2. Magnetic properties of the bi-magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Fe@Co) and tri-magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (Fe@Co@Mn) core-shell nanoparticles: (a) temperature dependence of the Zero Field Cooled susceptibility and (b) hysteresis loops at 5 K.

Following [11], they can be rationalized using a simple 2-component model where

$$H_c \sim \mu_0 (K_1 V_1 + K_2 V_2) / (M_{S1} V_1 + M_{S2} V_2) \sim H_{c1} \Phi_1 + H_{c2} \Phi_2 \quad (1)$$

with K_1 , M_{S1} , V_1 , Φ_1 , $H_{c1} \sim K_1/M_{S1}$ and K_2 , M_{S2} , V_2 , Φ_2 , $H_{c2} \sim K_2/M_{S2}$ being the anisotropy energy density, saturation magnetization, volume and volume fraction of material 1 and 2 respectively, the total volume being $V_p = V_1 + V_2$, and the last development being obtained assuming $M_{S1} \sim M_{S2}$. Taking $H_{c1} = 0.2$ kOe and $H_{c2} = 18$ kOe (from CoFe_2O_4 nanoparticles with a 11 nm diameter), it yields 10.5 kOe ($\Phi_1 = 42\%$, $\Phi_2 = 58\%$). Generalizing to the tri-magnetic nanoparticles ($\Phi_1 = 16\%$, $\Phi_2 = 22\%$, $\Phi_3 = 62\%$), this model predicts 4 kOe while we observe 17 kOe. The same trends were observed for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (data not shown). Clearly, a more elaborate model that take into account surface effects that modify the magnetic anisotropy energy densities and interaction between the core and the shells should be found to account for our observations.

Binary mixture of magnetic nanoparticles

Figure 1 (c and d) shows the transmission electron micrographs of the CoFe_2O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles prepared by co-precipitation and used for the study of the binary ferrofluid. As is clearly visible on the images, they have a typical diameter $\sim 4\text{-}5$ nm, a faceted shape and a significant size polydispersity ($\sigma \sim 0.3$). To prepare the binary ferrofluids, these nanoparticles were simply mixed with a 50:50 vol. ratio (keeping a global volume fraction $< 1\%$) and studied by SQUID magnetometry both individually and as a mixture. Figure 3 shows (a) the temperature dependence of the ZFC susceptibility and (b) the hysteresis loops measured at 5 K. The difference in magnetic anisotropy energies is clearly visible on the ZFC, with blocking temperature of 25 K and 220 K found for the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and the CoFe_2O_4 particles respectively. Interestingly, despite the size polydispersity, the ZFC curve of the binary mixture exhibits two maxima corresponding to the two blocking phenomena. The hysteresis curves at 5 K show coercive fields of 120 Oe and 11 kOe again for the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and the CoFe_2O_4 particles respectively. Surprisingly, the hysteresis loop at 5 K of the mixture shows a rather peculiar shape, which resembles the ‘constricted’ shape reported occasionally in the literature [15].

However, when we superimpose the hysteresis curve for the individual particles, we find a good agreement (dashed line in the figure) as expected from simple superposition principle arguments.

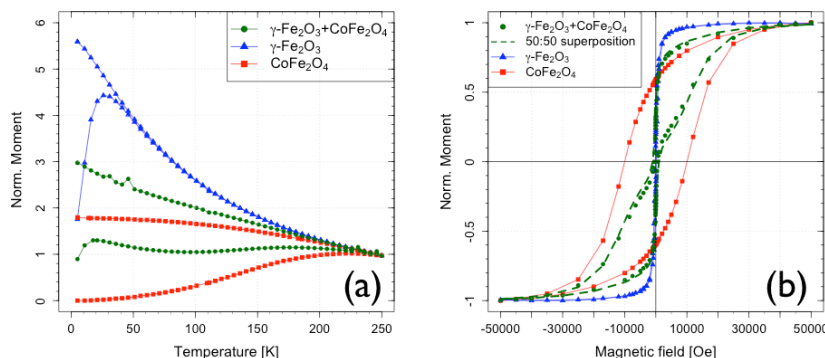


Figure 3. Magnetic properties of a binary ferrofluid compared with that of the two ferrofluid precursors: (a) temperature dependence of the ZFC susceptibility and (b) hysteresis loops at 5 K.

CONCLUSIONS

In this paper, we discussed two routes to tune the magnetic properties and especially the coercivity, of materials encapsulating magnetic nanoparticles: the synthesis of bi and tri magnetic core-shell nanoparticles and the mixture of magnetically hard and soft nanoparticle to form binary systems. The use of multi-shell nanoparticles made of different magnetic materials appears as a very promising way towards a fine-tuning of the magnetic anisotropy energy of the nanoparticles themselves. In that respect, we observed that while the coercivity of a magnetic nanoparticles made with a soft ferrite can be significantly increased by the growth of a shell made of a hard ferrite, the additional growth of a shell made with of soft ferrite further increases the low temperature coercivity. Finally, we have shown that the mixture of magnetic nanoparticles with different magnetic anisotropy offers additional degrees of freedom to shape the low temperature hysteresis loops of a magnetic nanoparticle based material.

REFERENCES

1. S. Odenbach, *MRS bulletin* **38**(11), 921-924 (2013).
2. J. Gallo, N. J. Long and E. O. Aboagye, *Chem. Soc. Rev.* **42**(19), 7816-7833 (2013).
3. R.D. Ambashta and M. Sillanpää, *J. Hazardous materials* **180**(1), 38-49 (2010).
4. B. D. Cullity and C. D. Graham, John Wiley & Sons (2011).
5. A. Hutlova, D. Niznansky, J. L. Rehspringer, C. Estournès, and M. Kurmoo, *Adv. Materials* **15**(19), 1622-1625 (2003).
6. R. Massart, *IEEE Trans. Mag.* **17**(2):1247–1248, (1981).
7. A. Bee, R. Massart, and S. Neveu, *J. Mag. Mag. Mat.* **149**, 6–9 (1995).
8. S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, and D. Talbot, *J. Coll. Int. Sci.* **255**(2), 293–298, (2002).
9. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 273–279 (2004).
10. Q. Song and Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6164–6168 (2004).
11. Q. Song and Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10182–10190 (2012).
12. M. Estrader, A. López-Ortega, S. Estradé, I. V. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, M. Varela, D. C. Stanley, M. Sinko, M. J. Pechan, D. J.

- Keavney, F. Peiró, S. Suriñach, M. D. Baró and J. Nogués, *Nature Com.* **4**, 2960-2960 (2013).
13. G. Salazar-Alvarez, H. Lidbaum, A. López-Ortega, M. Estrader, K. Leifer, J. Sort, S. Suriñach, M. Dolors Baró and J. Nogués, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(42), 16738-16741 (2011).
14. U. Wiedwald, L. Han, J. Biskupek, U. Kaiser and P. Ziemann, *Beilstein J. Nanotech.* **1**, 24-47 (2010).

Synthesis of Trimagnetic Multishell $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles

Véronica Gavrilov-Isaac,* Sophie Neveu,* Vincent Dupuis, Dario Taverna, Alexandre Gloter, and Valérie Cabuil

Magnetic nanoparticles with spinel structure MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn, Ni, Zn, Cu, ...) have been extensively studied for their various magnetic applications ranging from magnetic energy storage to biomedical applications.^[1,2] Different synthesis methods, such as coprecipitation,^[3,4] forced hydrolysis in a polyol medium,^[5,6] micro-emulsions,^[7] hydrothermal synthesis,^[8,9] microfluidic process,^[10] or thermal decomposition,^[11,12] have been used to control size, shape, and composition of these nanomaterials. Thermal decomposition of metal precursors has been demonstrated to be a very effective method to prepare monodisperse nanoparticles with controlled morphology.^[13] To develop original magnetic properties core@shell nanostructured particles involving several different magnetic materials have been synthesized and characterized.^[14–16] In the case of ferrite materials, the particles are a combination of a magnetic hard phase (e.g., CoFe_2O_4) and a magnetic soft phase (e.g., MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 or Fe_3O_4), and possess unique magnetic properties.^[17] They are expected to have a good efficiency for magnetic hyperthermia.^[18]

In the same line as Salazar-Alvarez et al.,^[15] we report here the synthesis and characterization of trimagnetic multishell $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ (also named core@shell@shell) nanoparticles with ferrite. These particles are a combination of a hard phase (CoFe_2O_4) and two soft phases (MnFe_2O_4 and NiFe_2O_4), and have unique magnetic characteristics. The MnFe_2O_4 core particles were synthesized

according to the procedure described by Sun et al.^[13] by high-temperature decomposition (≈ 280 °C) of a mixture of $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, oleic acid, oleylamine, 1,2-hexadecanediol, and benzyl ether. To synthesize $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ core@shell and $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ core@shell@shell nanoparticles, a seed-mediated growth at high temperature was used. The MnFe_2O_4 nanoparticles seeds (1.5 mmol) dispersed in heptane were mixed under a flow of nitrogen with a mixture of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1 mmol), $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0.5 mmol), oleic acid (6 mmol), oleylamine (6 mmol), 1,2-hexadecanediol (10 mmol), benzyl ether (20 mL). The solution was first heated to 100 °C for 30 min to remove heptane, then reflux (≈ 300 °C) for 1 h. The final mixture was cooled down to room temperature, washed with ethanol and a black precipitate was collected after magnetic precipitation. The separated nanoparticles were redispersed in heptane, and a black ferrofluid composed of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ bimagnetic core@shell nanoparticles was produced. Under the same conditions, $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ core@shell@shell nanoparticles dispersed in heptane, were obtained by mixing the $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ bi-magnetic seeds (1.5 mmol) with a mixture made of 1 mmol of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and 0.5 mmol of $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Figure 1 shows the transmission electron microscopy (TEM) images of 5.5 nm MnFe_2O_4 core, 7.8 nm $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ core@shell, and 11.8 nm $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ core@shell@shell nanoparticles. TEM size analysis indicates that particles are monodisperse with narrow size distributions. Histograms of core, core@shell, and core@shell@shell nanoparticles provide a nice illustration of the progressive increase of particles size when new magnetic shells are added.

High resolution scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS) analysis were performed using a Cs aberration-corrected STEM, the NION UltraSTEM200 operated at 100 kV and coupled with a high-sensitivity EEL spectrometer.

Figure 2 shows high-resolution STEM images of a $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{NiFe}_2\text{O}_4$ core@shell@shell particle, acquired with different detectors. Bright field image (top left panel) was acquired with a collection angle of 10 mrad, annular bright field image (bottom-left) corresponds to a collection angle between 15 and 30 mrad, and high-angle annular dark field (bottom-right) corresponds to a collection angle between 80 and 200 mrad. The analysis of the Fourier

V. Gavrilov-Isaac, Dr. S. Neveu, Dr. V. Dupuis,
Prof. V. Cabuil
Sorbonne Universités
UPMC Univ Paris 06, UMR 8234
PHENIX, F-75005 Paris, France
CNRS, UMR 8234
PHENIX, F-75005, Paris, France
E-mail: veronica.gavrilov-isaac@upmc.fr; sophie.neveu@upmc.fr



Dr. D. Taverna
Sorbonne Universités
UPMC Univ Paris 06, UMR 7590
IMPIC, F-75005 Paris, France
Dr. A. Gloter
Laboratoire de Physique des Solides
CNRS UMR 8502
Université Paris-Sud 11
91405 Orsay, France

DOI: 10.1002/smll.201402845

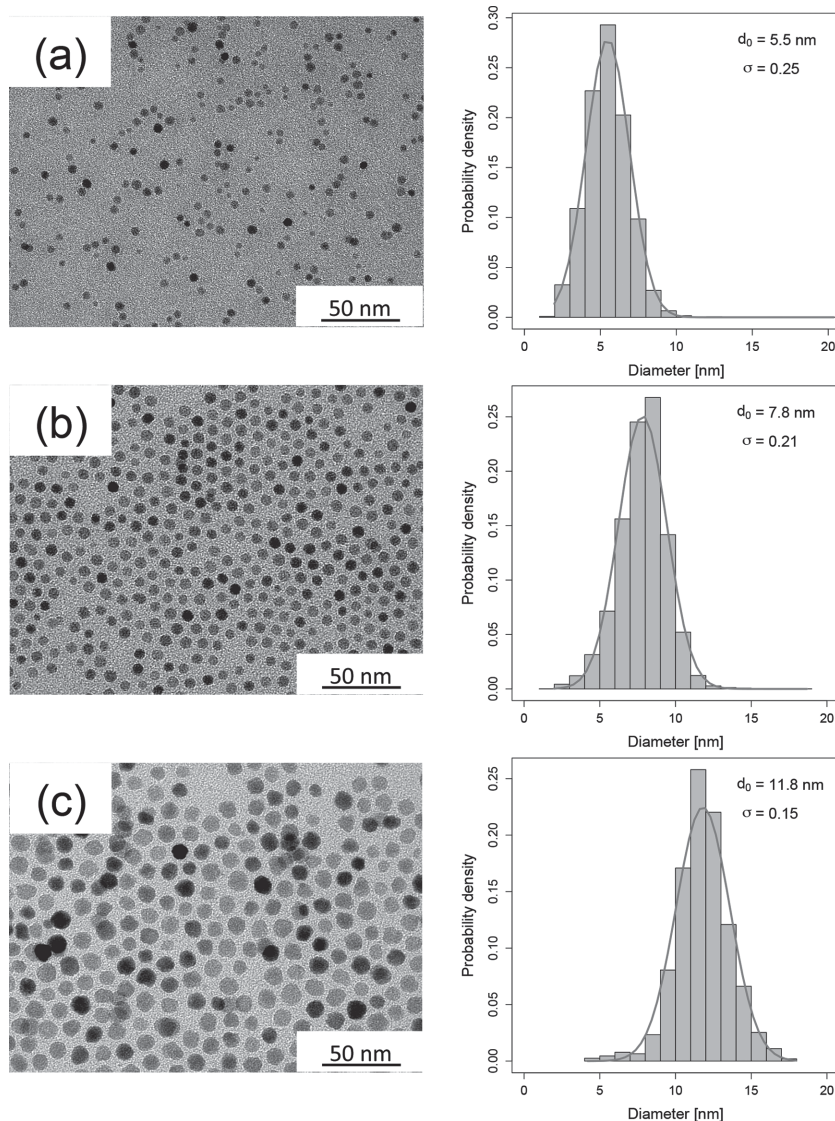


Figure 1. TEM images and size distribution histograms of a) 5.5 nm MnFe_2O_4 core nanoparticles, b) 7.8 nm $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ core@shell nanoparticles, and c) 11.8 nm $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4@NiFe_2O_4$ core@shell@shell nanoparticles obtained with a JEOL 100CX (x93000).

transform of the BF image (top-right panel) is consistent with a spinel crystal observed along the [112] direction.^[19–21] The particles have faceted morphology and are well crystallized. Nonetheless, STEM imaging shows poor contrast between the different shells, because both the Z numbers of the four metal elements, and the lattice parameters of the MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , and CoFe_2O_4 crystals are very close.

In order to characterize the shell structures, we performed spatially resolved STEM-EELS analysis. As an example, **Figure 3** shows a spectrum-image acquired scanning a 0.2 nm electron probe and acquiring an EELS spectrum at each probe position. The spectral image is formed by 160×160 pixels, with a step-size of 0.1 nm, and an acquisition time of 10 ms per pixel. Elemental maps were calculated for the different metal species. It is evident from the superposition of the three chemical maps (Figure 3d) that the intermediate shell is rich in Co, while Ni is concentrated on the

particle surface. The global morphology of the particle is rendered by the HAADF signal, acquired in parallel with the spectral information (panel (e) of the same figure). In panel (f), the comparison of the EELS spectra obtained by summing selections of pixels for the three characteristic regions of the particle (labeled A, B, and C in panel (e)), show the variation in the relative intensities of the different absorption edges.

From the chemical maps in Figure 3, we estimated the diameter of the MnFe_2O_4 core to be approximately 5.2 nm, the thickness of the Co rich intermediate shell to be 1.4 nm, while the Ni rich outer shell is approximately 2 nm thick. Assuming a model of a perfect core@shell@shell particle, with perfect spherical symmetry and sharp separations between the different defect-less crystal layers, we should obtain the relative elemental composition in the **Table 1**. In the same table, the comparison with the elemental quantification of an EELS spectrum corresponding to a selection of pixels at the center of the particle is in good general agreement with the model. Deviations can partly be explained by the difficulty to estimate the effective local thickness, but at this stage we cannot exclude that our ferrite crystals are rich in iron.

The X-rays diffraction patterns of powder samples recorded with a Co $K\alpha$ source $\lambda = 0.1702$ nm (**Figure 4**) confirmed that the MnFe_2O_4 core nanoparticles (a), $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ core@shell nanoparticles (b), and $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4@NiFe_2O_4$ core@shell@shell nanoparticles (c) have crystallized with a spinel structure. The average particle sizes, determined by Debye-Scherrer's formula using the width

at half height of the (311) peak are, respectively, 5.6, 7.0, and 9.4 nm.

We compare the magnetic properties (blocking temperature and low temperature coercivity) of the core, core@shell, and core@shell@shell particles. **Figure 5a** shows the zero-field cooled and field cooled (ZFC/FC) temperature

Table 1. Elemental composition: expected percentage assuming a perfect core@shell@shell particle and measured percentage from the EELS spectrum.

Element	Expected percentage	Measured percentage
O	57.1	54.4
Mn	6.2	2.7
Fe	28.6	35.9
Co	3.3	3.1
Ni	4.8	3.9

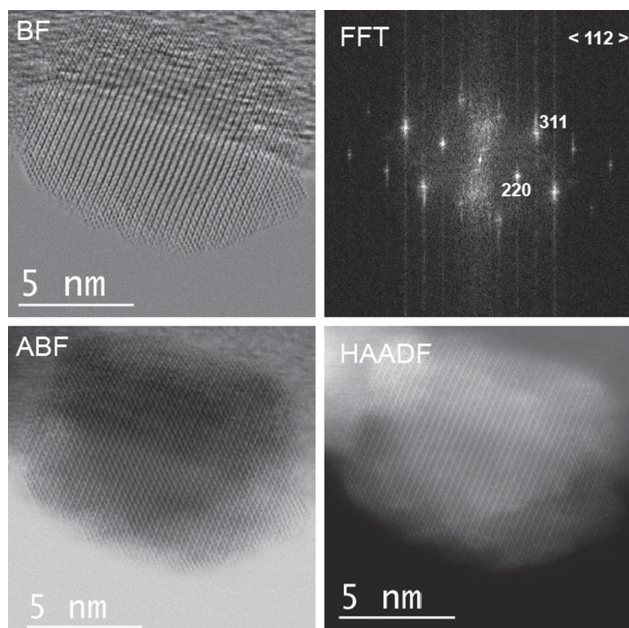


Figure 2. High resolution bright-field STEM image of MnFe_2O_4 CoFe_2O_4 @ NiFe_2O_4 core@shell@shell nanoparticles.

dependence of magnetization under a 50 Oe field. The maximum of the ZFC curves assumed as the blocking temperature (T_B) increases when comparing core, core@shell, and core@shell@shell structures. While MnFe_2O_4 nanoparticles display a blocking temperature at 20 K, MnFe_2O_4 @ CoFe_2O_4 exhibit superparamagnetic blocking temperature at a much

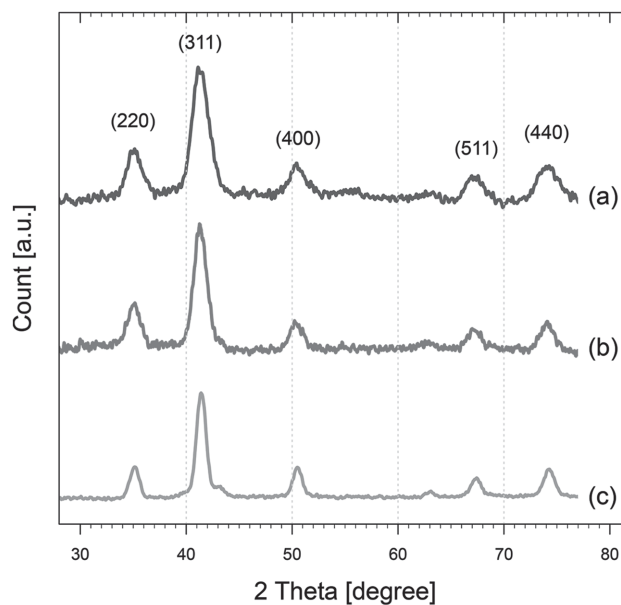


Figure 4. X-ray diffraction data of a) MnFe_2O_4 core nanoparticles, b) MnFe_2O_4 @ CoFe_2O_4 core@shell nanoparticles, and c) MnFe_2O_4 @ CoFe_2O_4 @ NiFe_2O_4 core@shell@shell nanoparticles.

higher temperature ($T_B = 190$ K). Adding a second shell of soft NiFe_2O_4 material has less impact on the blocking temperature ($T_B = 220$ K). Nevertheless, there is a small increase of the blocking temperature because of its size dependence.

Magnetization as a function of the magnetic field acquired at 10 K after cooling in zero magnetic field, is

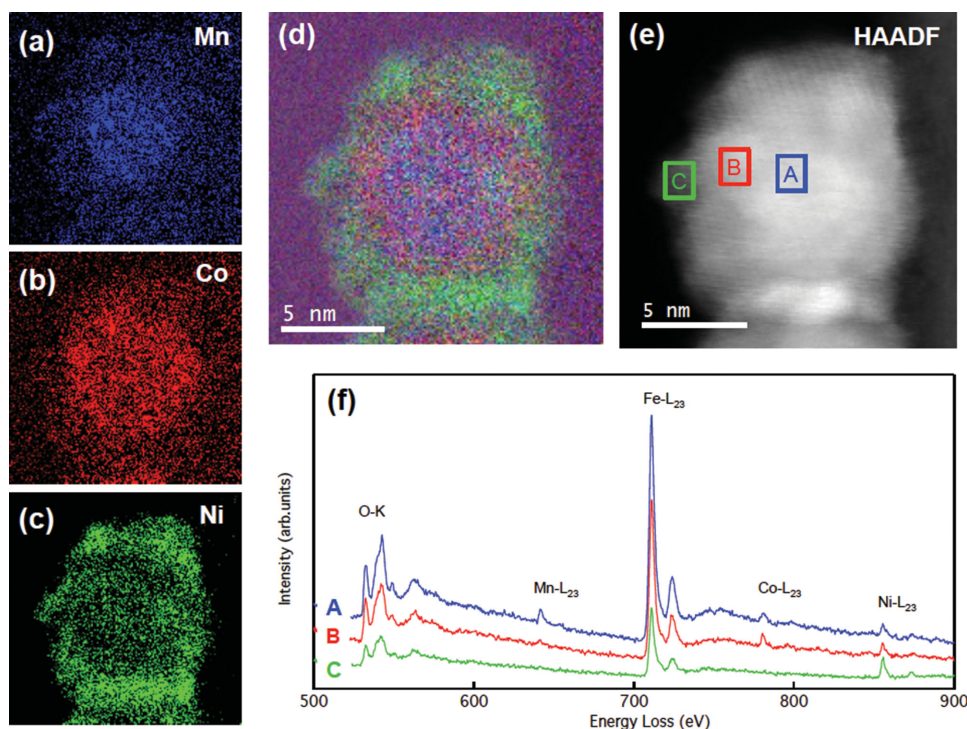


Figure 3. STEM-EELS analysis. a,b,c): elemental maps of Mn, Co, and Ni, respectively; d) superposition of the chemical maps of the three metals; e) HAADF signal acquired in parallel with spectrum-image; f) comparison of spectra corresponding to selections of pixels for three different regions of the particle (marked A, B, and C in panel (e)).

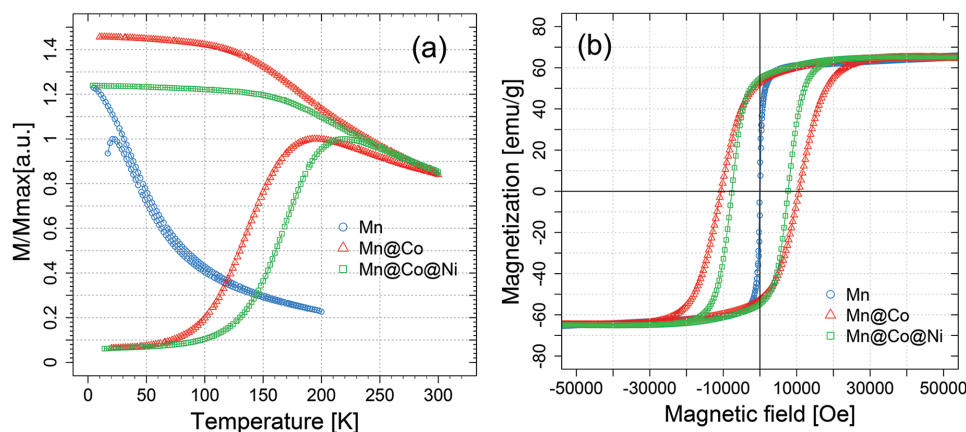


Figure 5. a) ZFC/FC curves and b) magnetization curves at 10 K of MnFe_2O_4 core nanoparticles (Mn), $\text{MnFe}_2\text{O}_4@CoFe_2O_4$ core@shell nanoparticles (Mn@Co) and $\text{MnFe}_2O_4@CoFe_2O_4@NiFe_2O_4$ core@shell@shell nanoparticles (Mn@Co@Ni).

displayed in Figure 5b. At this temperature well below the blocking temperatures of each sample, hysteresis is clearly visible even though it is very weak for the MnFe_2O_4 particles, which is not the case at 300 K where the magnetization process is fully reversible. This result is quite different of the two phase magnetic behavior that would have been obtained with physically mixed $CoFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4$ nanocrystals.^[17] This further confirms the core@shell and core@shell@shell structures of the synthesized particles as demonstrated previously by STEM-EELS. Coercivity H_C is significantly different in bimagnetic core@shell and trimagnetic core@shell@shell nanoparticles compared to magnetic core nanoparticles. Hysteresis measurements show that coercivity increases when the magnetic soft phase $MnFe_2O_4$ core is coated with a magnetic hard phase $CoFe_2O_4$ shell. It changes from 0.07 kOe for $MnFe_2O_4$ nanoparticles to 10.6 kOe for $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$ nanoparticles. This result regarding the core@shell particles are in good accordance with those of Song and Zhang^[17] who have evidenced a coercivity increase for $MnFe_2O_4$ particles coated with a $CoFe_2O_4$ shell and a decrease for $CoFe_2O_4$ particles coated by a $MnFe_2O_4$ shell. In their paper, the authors discussed their observations in terms of a simple model in which coercivity is ruled by the proportion of hard and soft phases within a particle. Our results, for a $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$ core@shell particles coated with an additional shell made of a magnetic soft phase $NiFe_2O_4$, show that as expected with the model, the coercivity is decreased ($H_c = 7.7$ kOe). Following Song and Zhang,^[17] we can try to compare our results using simple 2-component model where

$$H_c \sim \mu_0 \frac{(K_1 V_1 + K_2 V_2)}{(M_{s1} V_1 + M_{s2} V_2)} \sim H_{c1} \Phi_1 + H_{c2} \Phi_2 \quad (1)$$

with K_i being the anisotropy energy density, M_{si} the saturation magnetization, V_i the volume, Φ_i the volume fraction, and $H_{ci} \sim K_i/M_{si}$ the coercive field of material i (1 and 2, respectively). The last development is obtained assuming $M_{s1} \sim M_{s2}$. Taking $H_{c1} = 0.07$ kOe and $H_{c2} = 13$ kOe (from $CoFe_2O_4$ nanoparticles with a 7.5 nm diameter), it yields 8.5 kOe ($\Phi_1 = 35\%$, $\Phi_2 = 65\%$) which is not far from the 10.6 kOe observed. However, generalizing to the trimagnetic

nanoparticles ($\Phi_1 = 10\%$, $\Phi_2 = 19\%$, $\Phi_3 = 71\%$), the model predicts 2.6 kOe while we observe 7.7 kOe.

This last result shows that the model is a good indication to predict the qualitative modification of the coercive field when a new shell is added, but it needs to be improved in order to give quantitatively correct predictions. In particular, the quality of the interfaces between the different materials of the core and the shells certainly plays an important role.

Acknowledgements

The authors thank Delphine Talbot and Koumba Keita for the technical assistance, and Nieli Daffe for the XRD. They also acknowledge financial support from the CNRS-CEA METSA microscopy French network for the STEM-EELS experiments.

- [1] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2532.
- [2] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222.
- [3] F. A. Tourinho, R. Franck, *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 3249.
- [4] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, D. Talbot, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 293.
- [5] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinié, M. Danot, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 186.
- [6] D. Caruntu, Y. Remond, N. H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, C. O' Connor, V. Kolesnichenko, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6137.
- [7] N. Moumen, M. P. Pileni, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1128.
- [8] T. J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J. M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey, G. Rogez, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4399.
- [9] O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 1247.
- [10] A. Abou-Hassan, S. Neveu, V. Dupuis, V. Cabuil, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11263.
- [11] L. Pérez-Mirabet, E. Solano, F. Martínez-Julián, R. Guzmán, J. Arbiol, T. Puig, X. Obradors, A. Pomar, R. Yáñez, J. Ros, S. Ricart, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 966.

- [12] Q. Song, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6164.
- [13] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273.
- [14] O. Masala, D. Hoffman, N. Sundaram, K. Page, T. Proffen, G. Lawes, R. Seshadri, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1015.
- [15] G. Salazar-Alvarez, H. Lidbaum, A. López-Ortega, M. Estrader, K. Leifer, J. Sort, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Nogués, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16738.
- [16] M. Estrader, A. López-Ortega, S. Estradé, I. V. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, M. Varela, D. C. Stanley, M. Sinko, M. J. Pechan, D. J. Keavney, F. Peiró, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Nogués, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2960.
- [17] Q. Song, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10182.
- [18] J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S. H. Moon, S.-H. Noh, J.-W. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park, J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 418.
- [19] J. M. Hastings, L. Corliss, *Rev. Mod. Phys.* **1953**, *25*, 114.
- [20] G. Rieck, J. Thijssen, *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 982.
- [21] M. Denecke, W. Gunssner, G. Buxbaum, P. Kuske, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 507.

Received: September 23, 2014
Revised: December 29, 2014
Published online:

Synthesis and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles: comparison between coprecipitation and thermal decomposition

Véronica Gavrilov-Isaac,^{†,‡} Sophie Neveu,^{*,†,‡} Nieli Daffe,^{¶,§} Yakun Zhu,^{†,‡}
Emilie-Laure Zins,^{||,⊥} Vincent Dupuis,^{†,‡} Delphine Talbot,^{†,‡} and Daniel Zins^{†,‡}

*Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F75005 Paris, France,
CNRS, UMR 8234, PHENIX, F75005 Paris, France, Sorbonne Universités, UPMC Univ
Paris 06, UMR 7590, IMPMC, F75005 Paris, France, CNRS, UMR 7590, IMPMC,
F75005 Paris, France, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8233,
MONARIS, F75005 Paris, France, and CNRS, UMR 8233, MONARIS, F75005 Paris,
France*

E-mail: sophie.neveu@upmc.fr

*To whom correspondence should be addressed

[†]Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F75005 Paris, France

[‡]CNRS, UMR 8234, PHENIX, F75005 Paris, France

[¶]Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7590, IMPMC, F75005 Paris, France

[§]CNRS, UMR 7590, IMPMC, F75005 Paris, France

^{||}Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8233, MONARIS, F75005 Paris, France

[⊥]CNRS, UMR 8233, MONARIS, F75005 Paris, France

Introduction

Magnetic nanoparticles with spinel structure MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn, Zn, Ni, Cu...$) have been extensively studied for their various magnetic applications ranging from magnetic energy storage to biomedical applications^{1,2}. Different synthesis methods, such as coprecipitation^{3,4}, forced hydrolysis in a polyol medium^{5,6}, micro-emulsions⁷, hydrothermal synthesis^{8,9}, microfluidic process¹⁰ or thermal decomposition¹¹ have been used to control size, shape and composition of these nanomaterials. To develop original magnetic properties multishell nanostructured particles involving several different magnetic materials have been synthesized and characterized¹²⁻¹⁵. In these cases, the particles are a combination of a magnetic hard phase (e.g. $CoFe_2O_4$) and a magnetic soft phase (e.g. $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ or Fe_3O_4), and possess unique magnetic properties. They are expected to have a good efficiency for magnetic hyperthermia¹⁶. Alternatively, another strategy to control the magnetic anisotropy is to prepare mixed ferrite system such as $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ nanoparticles. In this paper, we compare two different methods: coprecipitation and thermal decomposition of metal precursors.

Experimental

Coprecipitation process

The $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ nanoparticles containing different Co(II) and Mn(II) ratios are obtained using a coprecipitation process developed in our lab a long time ago³. In a typical experimental procedure (sample A, corresponding to the cobalt ferrite), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ($m = 3.026$ g) was dissolved in an acidic solution (HCl, 0.02 mol/L, $v = 250$ mL). $FeCl_3$ solution ($[Fe(III)] = 2.12$ mol/L, $v = 12$ mL) was added and the mixture was heated to boiling. Boiling aqueous solution of NaOH ($c = 10$ mol/L, $v = 20$ mL) was quickly added to the

ionic metallic solution under stirring. A black precipitate immediately formed. Stirring and boiling were maintained during 1 hour. After cooling to room temperature, the precipitate was isolated and washed once with water. A nitric acid treatment was performed ($[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol/L}$, $v = 100 \text{ mL}$) in order to eliminate hydroxyde species eventually present after the heating treatment. This allows also to obtain cationic nanoparticles. To stabilise the nanoparticles, sodium citrate (1,00 g) was added to avoid the oxydation step performed in reference³. Mixture boiled during 30 minutes. Citrated nanoparticules washed three times with acetone and two times with ether before to be dispersed in 10 mL of distilled water. We obtained by this process an aqueous magnetic fluid at $\text{pH} = 7$.

To synthesize others samples (B to E), we progressively substituted $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ by $\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ with $x = [\text{Mn(II)}]/([\text{Mn(II)}+\text{Co(II)}])$ from 0 to 1.

Thermal decomposition process

The $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles were also synthesized according to the procedure described by Sun and all¹¹ by high-temperature decomposition ($\sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$) of a mixture of $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2$, oleic acid, oleylamine, 1,2-hexadecanediol and benzyl ether. The CoFe_2O_4 nanoparticles (sample F) were synthesized by mixing under a flow of nitrogen, a mixture of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0.94 g), $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0.34 g), oleic acid (3,78 mL, 3.2 mol/L), oleylamine (4 mL, 3 mol/L), 1,2-hexadecanediol (5.16 g), benzyl ether (40 mL). The solution was heated to reflux ($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$) for 1h. The final mixture was cooled down to room temperature, washed with ethanol and a black precipitate was collected after magnetic precipitation. The separated nanoparticles were re-dispersed in heptane, and a black ferrofluid composed of CoFe_2O_4 nanoparticles was produced.

Under the same conditions, samples G to J were obtained by mixing $\text{Mn}(\text{acac})_2$ and $\text{Co}(\text{acac})_2$ in different proportions, with $x = [\text{Mn(II)}]/([\text{Mn(II)}+\text{Co(II)}])$ from 0 to 1.

Size measurements

The shape of the particles was shown from transmission electron microscopy (TEM) pictures obtained with a JEOL 100 CX2 apparatus. The magnetic fluid was dried on a microscope grid covered by a carbon membrane. Assuming a spherical shape for the particles, histograms were obtained by measuring the diameter D_{TEM} for an average number of particles close to 5000 using ImageJ treatment. These histograms were fitted by a lognormal law with a least-squares refinement.

The average diameter of the particles was also determined using X-ray diffraction. Powder X-ray patterns were obtained with a Panalytical X'pert Pro diffractometer employing Cobalt radiation ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$). Crystallite size was calculated from the line broadening of the most intense peak (peak (311)) using the Scherrer's equation :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where λ is the wavelength radiation, β the full width at half maximum and θ the angle of the (311) peak.

Concentrations of the chemical species

The concentrations of the metallic species were determined by atomic absorption spectrometry measurements using a Perkin-Elmer Analyst 100 apparatus.

Infrared characterizations

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were collected with ATR α Bruker spectrophotometer in the $4000 - 360 \text{ cm}^{-1}$ range, using a resolution of 4 cm^{-1} and 100 scans.

Magnetic measurements

Magnetic properties, low temperature coercivity and saturation magnetization were measured using SQUID and VSM commercial magnetometers (Quantum Design MPMS and PPMS respectively). Hyperthermia experiments were carried out using a Magnetherm from Nanotherics UK using an ac magnetic field of amplitude 120 Oe and frequency 532 kHz.

Results and Discussion

Figure 1 shows the transmission electron microscopy (TEM) images of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by the two processes (Samples A to E : coprecipitation; F to J : thermal decomposition process). Depending of the used process, particles have different sizes, polydispersity and morphologies (Table 1). By coprecipitation, particles are rock-like with sizes between 8.8 and 17 nm. On the contrary, for the thermal decomposition process, nanoparticles are spherical and very monodisperse with size around 7 nm for all the samples.

Figure 2 shows the XRD patterns of samples $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by the two processes. All samples present similar XRD patterns. All the peaks could be indexed to the (220), (311), (400), (422), (511) and (440) lattice planes of the spinelle structure. Numerous mixed ferrites MFe_2O_4 , where M is a divalent cation, were found to have a spinel structure. In this structure, the oxygens forms a face-centred cubic closed-packed array in which cations occupy one-quarter of the tetrahedral sites (denoted $[]_A$) and one-half of the octahedral sites (denoted $[]_B$)¹⁷ . A general formula can be written : $[\text{M}_{1-i}\text{Fe}_i]_A [\text{M}_i\text{Fe}_{2-i}]_B\text{O}_4$. Depending on the synthesis procedure, cobalt ferrite and manganese ferrite with either an inverted spinel structure (or a partial spinel structure) can be prepared. For example, $[\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}]_A[\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}]_B\text{O}_4$ or $[\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}]_A[\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}]_B\text{O}_4$ obtained in the reference¹⁸ .

The lattice parameters deduced from the (311) reflection using the Bragg law are in good agreement with the bulk values (8.391 Å) for cobalt ferrite, JCPDS card 22-1086 and 8.499 Å for manganese ferrite, JCPDS card 10-0319). In accordance with the literature,¹⁹ the lattice parameter slowly increased with x due to size of manganese ion (0.83 Å compare to 0.78 Å for cobalt ion).

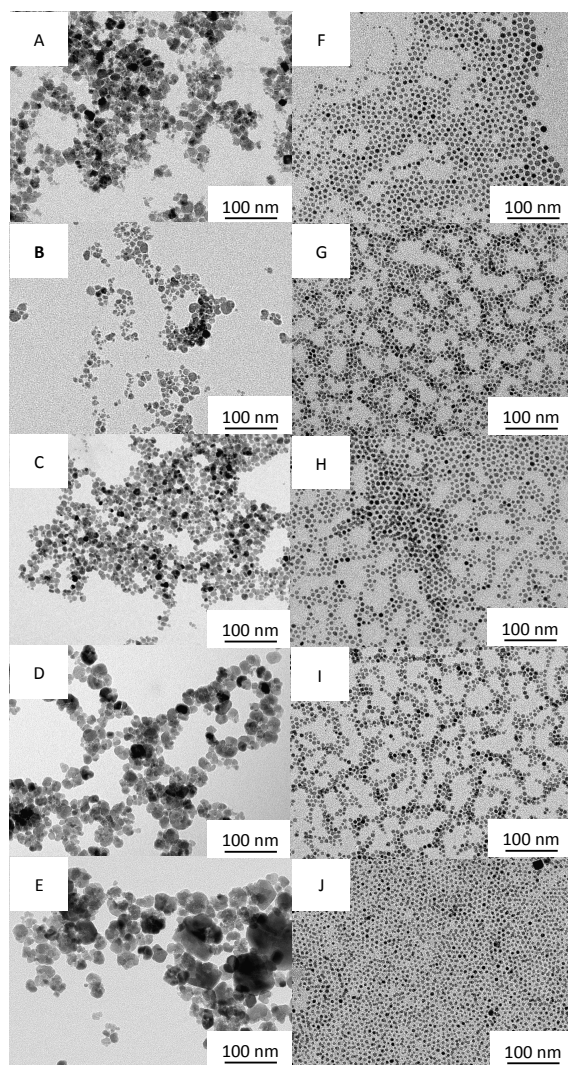


Figure 1: TEM images of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles obtained with a JEOL 100CX (x 47000).

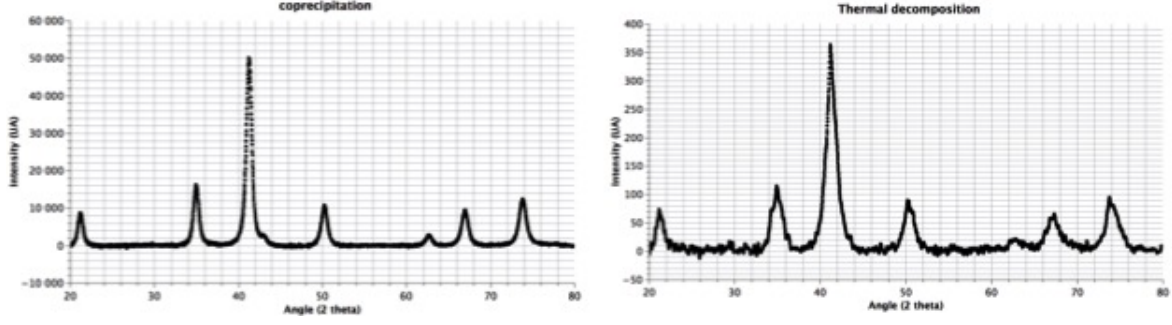


Figure 2: XRD patterns of manganese substituted cobalt ferrite samples $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles obtained by the two processes.

Table 1 collects the chemical composition of the nanoparticles obtained by atomic absorption spectrometry measurements. The experimental ratio $[\text{Mn(II)}]/[\text{M(II)}]$ (with $[\text{M(II)}] = [\text{Co(II)}] + [\text{Mn(II)}]$) is close to the expected x value for $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ particles. However, this values are in a better accordance for the particles obtained by coprecipitation than for these with the thermal decomposition process.

Table 1: Chemical composition and characteristics size of the $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by the two processes (Samples A to E : coprecipitation; F to J : thermal decomposition process), $[\text{M(II)}] = [\text{Co(II)}] + [\text{Mn(II)}]$

Sample	x	$[\text{Mn(II)}]/[\text{M(II)}]$	$[\text{M(II)}]/[\text{Fe(III)}]$	D_{tem} (nm)	σ_{tem}	D_{RX} (nm)	a (\AA)
A	0	0	0.45	12.1	0.55	13.4	8.394
B	0.25	0.24	0.49	8.8	0.69	12.7	8.456
C	0.5	0.46	0.49	12.2	0.47	11.2	8.432
D	0.75	0.72	0.42	17.1	0.46	13.4	8.418
E	1	1	0.40	16.9	0.68	16.8	8.468
F	0	0	0.37	7.2	0.3	7.0	8.420
G	0.25	0.19	0.36	6.7	0.18	5.0	8.412
H	0.5	0.42	0.35	7.0	0.23	7.0	8.446
I	0.75	0.64	0.26	6.5	0.24	5.6	8.451
J	1	1	0.44	5.9	0.22	8.0	8.451

Sizes obtained by TEM and XRD are not exactly the same. We can observe that when the polydispersity of the particles increases, the difference between the TEM and XRD sizes is more important. It is due to the fact that for the XRD measurements, only the biggest

particles are taken into account, while for TEM it is an average size.

Fourier Transformed Infrared Spectrometry (FT-IR) measurements were used to characterize the synthesized nanoparticles. Representative spectra corresponding to the two processes are presented in Figure 3. The specific vibrational signatures of each sample are summarized in Table 2 .

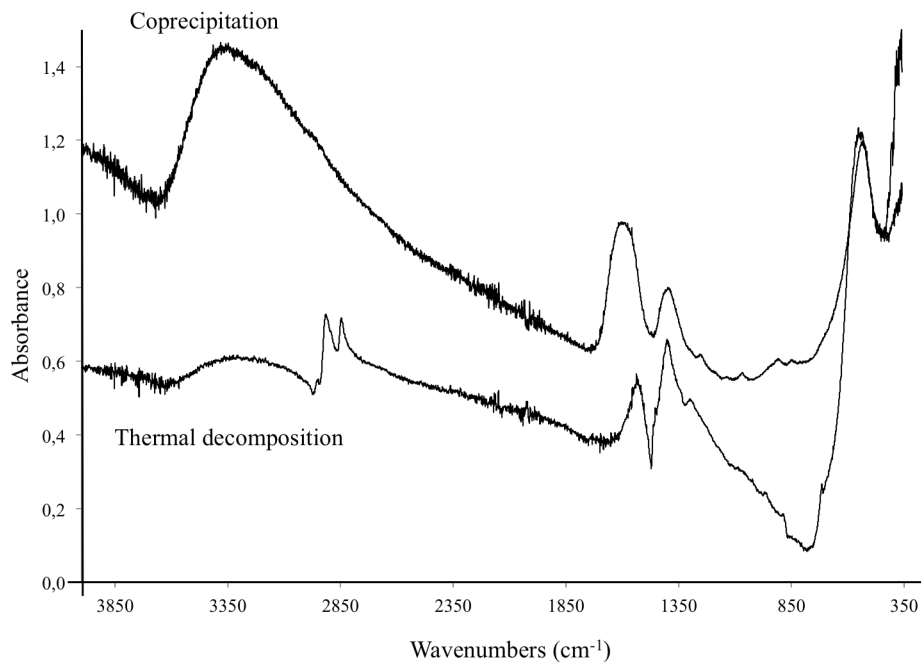


Figure 3: FT-IR measurements of manganese substituted cobalt ferrite samples $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles obtained by the two processes.

Whatever the method used for the synthesis, the Fe-O and M-O vibrational bands are observed in the $370\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ spectral range. This corresponds to the intrinsic lattice vibrations of octahedral and tetrahedral coordination compound in the spinel structure. Generally, the vibration bands in the $370\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ are due to the metal-oxygen bond in octahedral sites, whereas the vibration bands in the range of $540\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ are assigned to the metal-oxygen bond in the tetrahedral sites. When the compounds are prepared by coprecipitation, this vibrational mode is observed around 540 cm^{-1} . On the other hand, the compounds obtained with the thermal decomposition process, this vibrational mode is observed around 560 cm^{-1} .

This fact is probably related to differences in the cation distribution between the tetrahedral and octahedral sites of the ferrites lattice²⁰ .

For all studied compounds, the FT-IR spectra of precursors show the characteristic bands of the ligands coordinated to metallic ions and depends on the synthesis process. For compounds obtained by coprecipitation, citrate ligands on the surface of the nanoparticles was confirmed by the main vibrational features of the citrate anion²¹ . As a rule with carboxylate ion, we observe three vibrational bands. All the compounds obtained by coprecipitation are characterized by similar spectral signatures : 1) An intense band around 1600 cm^{-1} , this spectral range corresponds to the O-H bending mode of surface hydroxyl groups and physically adsorbed water. Additionally, this region may also correspond to the C=O bending mode of the carboxylate groups, 2) A broad signal centered around 3350 cm^{-1} indicates : - either the presence of water, - or the presence of protonated carboxylate groups. This band is attributed to the O-H stretching mode. 3) The band at 1400 cm^{-1} may be assigned to the C-O bending mode of the carboxylate group. We would like to underline the fact that the CH_2 vibrational modes (C-H bending in the $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ and C-H stretching in the $1350\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ range) were not observed. This may be due to the fact that the signature of the three carboxylate groups is much more intense.

For all the compounds obtained by thermal decomposition process, the IR spectra are characterized by bands at around 2920 and 2850 cm^{-1} . These bands may be assigned to asymmetric and symmetric stretching vibration of CH_2 group, respectively. Strong bands at 1540 and 1410 cm^{-1} observed in the case of compounds obtained at high temperature may be assigned to COO^- carbonyl asymmetric and symmetric stretching modes, respectively. Furthermore, bands in the $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ are often observed in these compounds consistent with the presence of relatively long $(\text{CH}_2)_n$ chain with $n > 4$ ²² . Oleate ion and oleylamine ligands on the surface of the particles were confirmed by Shukla's studies²³ .

Table 2: Main FTIR frequencies of the $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by the two processes.

$\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ coprecipitation	$\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ thermal decomposition process	Assignments
540	560	νMO_4
1395	1410	νCOO^- sym
1600	1540	νCOO^- anti sym
	2850	νCH_2 sym
	2920	νCH_2 anti sym
3350		νOH

Magnetic properties

Figures 4 and 5 show the magnetic properties measured at 300 K and 10 K respectively. Figures 4a and 4c show the room temperature magnetization curves for nanoparticles obtained through the thermal decomposition and coprecipitation processes while Figures 4b and 4d show the concentration x dependence of the corresponding saturation magnetization. While a decrease of this magnetization is clearly observed for nanoparticles obtained through the thermal decomposition process going from pure cobalt ferrite to pure manganese ferrite (from ~ 80 emu/g to ~ 40 emu/g) no clear concentration dependence is observed for the coprecipitation process.

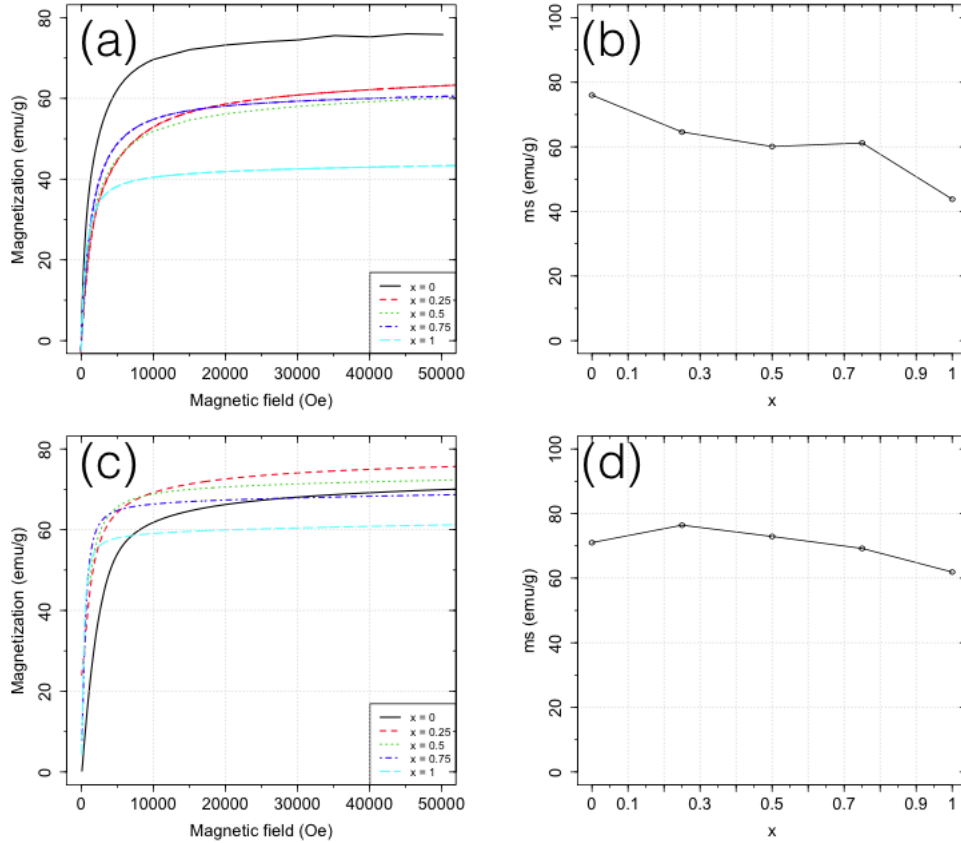


Figure 4: Room temperature magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles : (a) and (c) - magnetization curves, (b) and (d) - x -dependence of the saturation magnetization for the thermal decomposition and coprecipitation processes respectively.

Figures 5a and 5c show the raw hysteresis loops for nanoparticles obtained through the thermal decomposition and coprecipitation processes while Figures 5b and 5d show the concentration x dependence of the corresponding coercive fields. The general trend is the same for both processes: a decay of the coercivity going from pure cobalt ferrite towards pure manganese ferrite. However, while this decay is progressive for the coprecipitation process, the coercivity of nanoparticles obtained through the thermal decomposition process is first slightly enhanced by the substitution of manganese to cobalt and a broad maximum is observed for $x = 0.5$ before a rapid decrease towards the low coercivity of manganese ferrite.

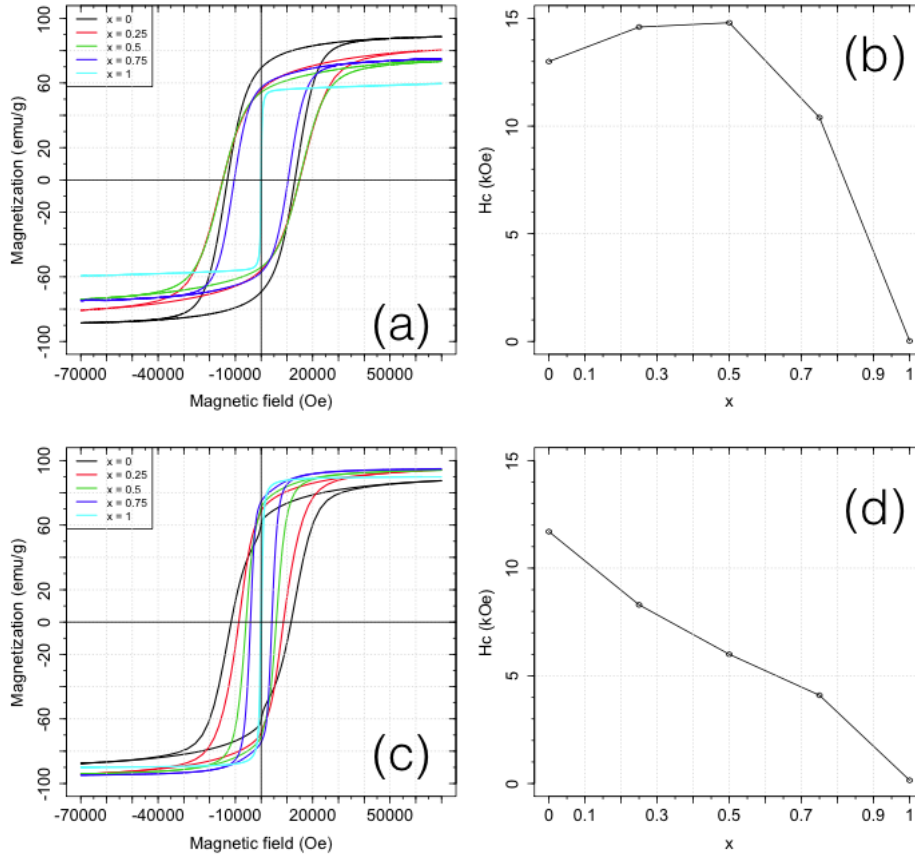


Figure 5: Low temperature magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles : (a) and (c) - hysteresis loops at 10 K, (b) and (d) - x -dependence of the coercive field for the thermal decomposition and coprecipitation processes respectively.

The interpretation of these differences is not completely obvious and is difficult because of the very high size polydispersity evidenced in nanoparticle samples obtained by coprecipitation. Nevertheless, since the original motivation was investigating and comparing the efficiency of mixed ferrite nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia, we performed hyperthermia experiments using the commercial Magnetherm setup developed by Nanotherics Ltd.

Figures 6a and 6b show the evolution of the specific loss power (for 12mT, 532 kHz) versus x for the thermal decomposition and coprecipitation processes respectively. Nanoparticles obtained with the thermal decomposition process have a very low SLP, about one order of magnitude lower than the nanoparticles obtained by coprecipitation. This difference may be

a consequence of the very strong size dependence of the SLP on the size of the nanoparticle²⁴ which complicates the interpretation of the results for coprecipitation due to the extreme size polydispersity. However, interestingly as observed by Fantechi et al.²⁵ on another mixed system, the maximum observed for SLP at $x = 0.5$ for thermal decomposition particles seems to correlate well with the broad maximum evidenced on the low temperature coercive (Figure 5b).

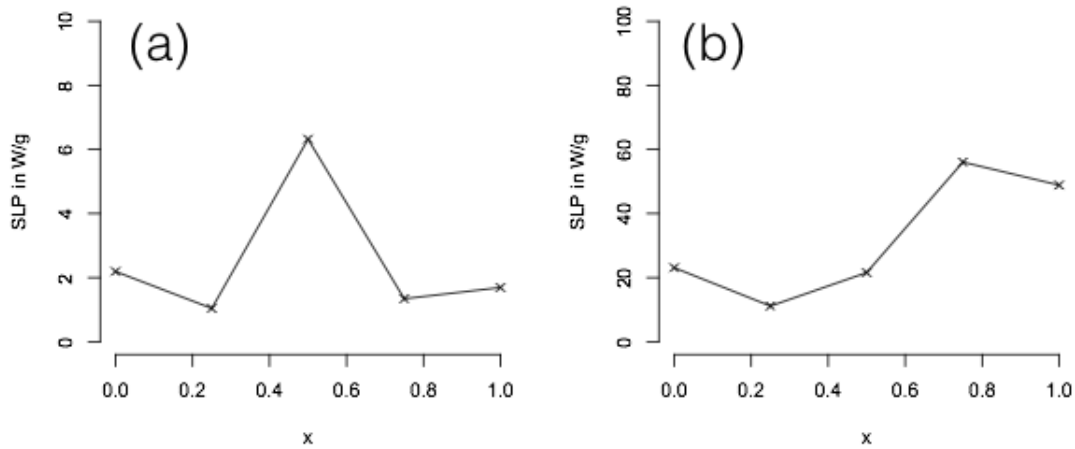


Figure 6: Specific Loss Power versus x of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles obtained through (a) the thermal decomposition process and (b) coprecipitation process.

Conclusion

In conclusion, we have investigated and reported in this paper the properties of mixed ferrite (namely $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanoparticles obtained by two very different but commonly used synthetic methods: thermal decomposition and coprecipitation. Thermal decomposition of metal precursors has been demonstrated to be a very effective method to prepare nanoparticles with controlled size and morphology. Indeed the particles we obtained here are monodisperse and spherical but the stoichiometry of the prepared nanoparticles is slightly different from the one expected theoretically. For the coprecipitation process, size and shape

are more difficult to control: rock-like and polydispersed particles are obtained. However, the stoichiometry is closer to the theoretical one. In addition, this process is cheaper and the quantity produced in one step is larger.

Regarding the magnetic properties, varying x allows to control the coercivity and thus magnetic anisotropy of the nanoparticles for both processes. For nanoparticles obtained by thermal decomposition, heating efficiency seems to be well correlated with the coercivity with a maximum for $x = 0.5$. For nanoparticles obtained by coprecipitation, heating efficiency is better probably due to higher sizes but the tendency is less clear probably due to the polydispersity.

Acknowledgments

The authors are greatly indebted to Aude Michel for the technical assistance.

References

- (1) Frey, N. A.; Peng, S.; Cheng, K.; Sun, S. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 2532.
- (2) Lu, A.-H.; Salabas, E.; Schth, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1222–1244.
- (3) Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R. *Journal of Materials Science* **1990**, *25*, 3249–3254.
- (4) Neveu, S.; Bee, A.; Robineau, M.; Talbot, D. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *255*, 293–298.
- (5) Ammar, S.; Helfen, A.; Jouini, N.; Fievet, F.; Rosenman, I.; Villain, F.; Molinie, P.; Danot, M. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 186–192.

- (6) Caruntu, D.; Remond, Y.; Chou, N. H.; Jun, M.-J.; Caruntu, G.; He, J.; Goloverda, G.; O'Connor, C.; Kolesnichenko, V. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6137–6146.
- (7) Moumen, N.; Pileni, M. P. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1128–1134.
- (8) Daou, T. J.; Pourroy, G.; Begin-Colin, S.; Greneche, J. M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legare, P.; Bernhardt, P.; Leuvrey, C.; Rogez, G. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4399–4404.
- (9) Horner, O.; Neveu, S.; Montredon, S.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V. *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, *11*, 1247–1250.
- (10) Abou-Hassan, A.; Neveu, S.; Dupuis, V.; Cabuil, V. *RSC Advances* **2012**, *2*, 11263–11266.
- (11) Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *126*, 273–279.
- (12) Masala, O.; Seshadri, R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9354–9355.
- (13) Salazar-Alvarez, G.; Lidbaum, H.; Lopez-Ortega, A.; Estrader, M.; Leifer, K.; Sort, J.; Suriach, S.; Bar, M. D.; Nogus, J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16738–16741.
- (14) Song, Q.; Zhang, Z. J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10182–10190.
- (15) Gavrilov-Isaac, V.; Neveu, S.; Dupuis, V.; Taverna, D.; Gloter, A.; Cabuil, V. *Small* **2015**, DOI: 10.1002/smll.201402845.
- (16) Lee, J.-H.; Jang, J.-t.; Choi, J.-s.; Moon, S. H.; Noh, S.-h.; Kim, J.-w.; Kim, J.-G.; Kim, I.-S.; Park, K. I.; Cheon, J. *Nature Nanotechnology* **2011**, *6*, 418–422.

- (17) Henderson, C. M. B.; Charnock, J. M.; Plant, D. A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 076214.
- (18) Carta, D.; Casula, M. F.; Falqui, A.; Loche, D.; Mountjoy, G.; Sangregorio, C.; Corrias, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 8606–8615.
- (19) Kambale, R.; Shaikh, P.; Harale, N.; Bilur, V.; Kolekar, Y.; Bhosale, C.; Rajpure, K. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *490*, 568–571.
- (20) Fernandes, C.; Pereira, C.; Fernandez-Garcia, M. P.; Pereira, A. M.; Guedes, A.; Fernandez-Pacheco, R.; Ibarra, A.; Ibarra, M. R.; Arajo, J. P.; Freire, C. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 5818.
- (21) Wang, F.; Phonthammachai, N.; Mya, K. Y.; Tjiu, W. W.; He, C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 767–769.
- (22) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzn, L. M. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 1465–1476.
- (23) Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, *266*, 178–184.
- (24) Rosensweig, R. E. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2002**, *252*, 370–374.
- (25) Fantechi, E.; Campo, G.; Carta, D.; Corrias, A.; de Julian Fernandez, C.; Gatteschi, D.; Innocenti, C.; Pineider, F.; Rugi, F.; Sangregorio, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8261–8270.

