



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées
Discipline ou spécialité : Nanophysique

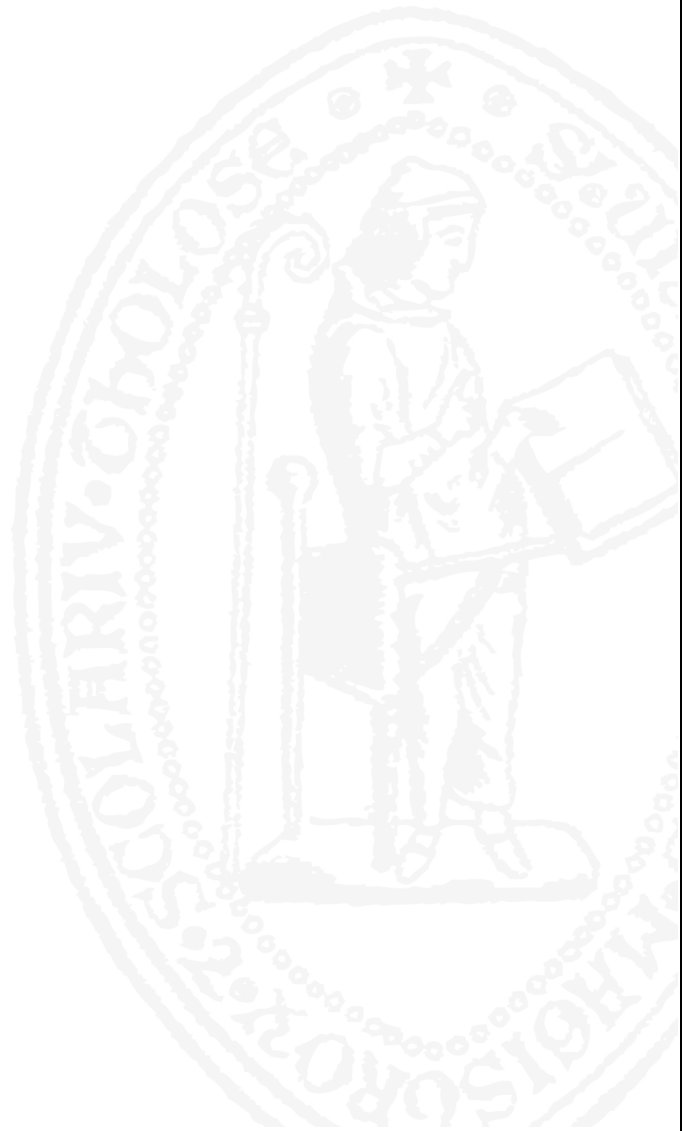
Présentée et soutenue par Lise-Marie LACROIX
Le 14 Novembre 2008

**Titre : Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie :
Synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée**

JURY

D. GIVORD, rapporteur du jury, directeur de recherche, Institut Néel, Grenoble
C. SANCHEZ, rapporteur du jury, directeur de recherche, LCMC Paris VI
T. ZEMB, professeur des universités, CEA-INSTN, Montpellier
F. GAZEAU, chargé de recherche, LMSC, Paris VII
B. RAQUET, professeur des universités, INSA, Toulouse
B. CHAUDRET, directeur de recherche, LCC, Toulouse
J. CARREY, maître de conférence, INSA, Toulouse

Ecole doctorale : Science de la matière
Unité de recherche : Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets
Directeur(s) de Thèse : Bruno CHAUDRET, Julian CARREY



Introduction générale

A l'interface entre physique, chimie et biologie, les nanobiotechnologies suscitent de grandes espérances pour la médecine moderne et notamment pour la lutte contre le cancer. Des vues d'artiste représentent déjà des nano-objets intelligents, guidés spécifiquement vers des tumeurs et aidant à leur destruction (cf Figure 1). Cette perspective pourrait faire sourire et nous replonger dans le dessin animé « Il était une fois la vie »¹ ; elle s'appuie pourtant sur des résultats préliminaires plus que prometteurs concernant la détection et le traitement par des nanoparticules, *i.e.* des objets de taille nanométrique. Les nanoparticules, formés de quelques centaines voire quelques milliers d'atomes, en présentent un grand nombre en surface. Cette réduction en taille leur confère des propriétés physiques originales. Des propriétés de luminescence ou magnétiques nouvelles ou exaltées par rapport au matériau massif, peuvent ainsi être contrôlées *via* la taille et l'état de surface des particules. L'optimisation de ces propriétés pour des objectifs comme la détection de tumeurs par rayonnement infra rouge (pour des particules luminescentes) ou le traitement par hyperthermie (pour des particules magnétiques placées dans un champ alternatif) requiert la collaboration de chimistes, pour la synthèse des particules, de physiciens, pour l'optimisation de leurs propriétés, de biochimistes et de biologistes pour leur fonctionnalisation et de médecins pour leur mise en application. Dans chacune de ces disciplines, les défis à relever sont grands. Forts de lourds investissements, des instituts naissent en Allemagne, aux Etats-Unis, au Japon, regroupant ces différents domaines de recherche pour arriver à des nanoparticules optimisées.

Dans ce contexte très concurrentiel, le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) a pris conscience de cette nécessité de pluridisciplinarité. Riche de son expérience en optoélectronique et en magnétisme, le laboratoire a récemment intégré des équipes de chimie théorique et expérimentale pour répondre à un projet ambitieux de « Nano-Oncologie ». Ce projet regroupe les compétences des différentes équipes du LPCNO et d'autres laboratoires toulousains : de l'Institut Claudius-Régaud (ICR), du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC, CNRS), de la Faculté de Pharmacie (UPS, EA3035), de l'INSERM (U563), et de l'entreprise Nanomeps. Il a pour objectifs :

- la détection en temps réel de cellules cancéreuses grâce à des nanoparticules luminescentes d'InP
- le traitement de tumeurs grâce à des nanoparticules magnétiques de Fe.

Le choix des nanoparticules répond à la première contrainte du cahier des charges drastique imposé par une application *in vivo*, à savoir une taille minimale, de préférence inférieure à 20-25 nm. Cette taille minimale facilite le passage au travers des barrières biologiques, mais surtout évite aux particules d’être éliminées par les systèmes de défense de l’organisme. Des efforts doivent être menés, notamment au travers de la composition et de la fonctionnalisation de surface de la particule, pour répondre aussi aux critères de : (i) stabilité, (ii) biocompatibilité et (iii) de biodisponibilité. Les propriétés du cœur actif de la particule, optimisées pour l’application, doivent être protégées de toute dégradation et notamment de toute oxydation par une surface protectrice adaptée. Il est en outre indispensable que ces nanoparticules (cœur actif et protection) ne représentent aucun danger pour le patient et qu’elles puissent effectivement venir se concentrer sur la tumeur et non pas être accumulées dans les organes purificateurs comme le foie et les reins, puis être éliminées.

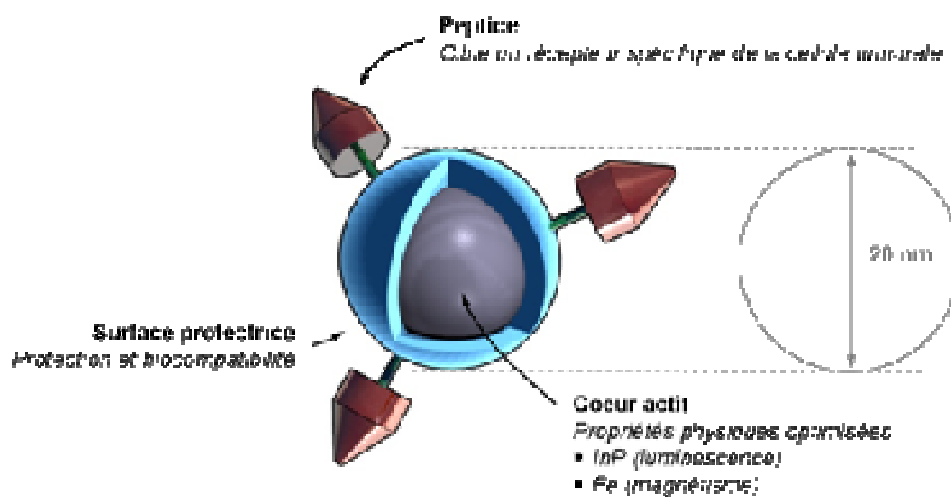


Figure 1. Vue schématique d’une nanoparticule « intelligente », fixée à la cellule cancéreuse via des peptides en surface.

Initié au début de ce projet, notre travail s’inscrit, en parallèle de la thèse de N. El-Hawi² sur la protection des particules, comme une première étape pour le traitement par hyperthermie, i.e. par échauffement des cellules cancéreuses *via* des nanoparticules excitées par un champ magnétique alternatif. Nous nous sommes focalisés sur la synthèse et la caractérisation du cœur métallique de fer en nous appuyant :

* sur les travaux menés précédemment dans l’équipe de B. Chaudret³ sur la synthèse par voie organométallique de nanoparticules de fer.

* sur l’expertise de l’équipe de M. Respaud⁴ sur le magnétisme des nano-objets

* sur les compétences de l’équipe de E. Snoeck⁵ sur la technique d’imagerie par holographie électronique

L'objectif était de mettre au point une synthèse par voie organométallique qui permette la préparation de nanoparticules de 1 à 20 nm, de mettre en place un banc de mesure d'hyperthermie et d'évaluer les potentialités des nanoparticules de fer pour cette application.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Nous dressons dans un premier temps un état de l'art sur les nanoparticules magnétiques à la fois d'un point de vue physique et chimique. Ce sujet étant extrêmement vaste, nous avons axé cette présentation vers l'objectif qu'était l'hyperthermie et ne revendiquons en aucun cas l'exhaustivité. Certaines propriétés magnétiques ou synthèses chimiques seront donc peu développées pour mieux nous focaliser sur les points de première importance pour notre travail.

La présentation des résultats expérimentaux débutera par la présentation d'une des deux approches suivies pour la synthèse de nanoparticules de fer, à savoir la réduction sous dihydrogène d'un précurseur organométallique. A l'aide d'une étude cinétique couplant microscopie électronique en transmission (TEM) et spectroscopie Mössbauer, nous y introduisons les bases d'un modèle de croissance et mettons en lumière l'importance de l'environnement sur la morphologie des particules. Fort de cette connaissance, l'optimisation des paramètres expérimentaux nous permet d'obtenir des sphères monodisperses de 5 à 9 nm et des supercristaux micrométriques de nanocubes de 13 à 25 nm.

Le troisième chapitre aborde une approche novatrice de synthèse de particules par mûrissement contrôlé de germes de fer préformés. Cette méthode, basée sur le simple contrôle du milieu réactionnel *via* l'ajout d'un couple de ligands, nous permet d'élargir la gamme de taille disponibles en nous affranchissant d'une source moléculaire de fer.

Nous nous intéressons ensuite dans le chapitre IV aux propriétés magnétiques des nanoparticules obtenues par ces deux approches. Les méthodes de détermination de propriétés intrinsèques telles que l'anisotropie effective, le temps de relaxation limite et l'aimantation sont discutées. L'observation directe par holographie électronique des configurations magnétiques de particules de 30 nm isolées ou en interactions est également présentée.

Enfin, après avoir détaillé le banc de mesure mis en place, les premiers résultats d'hyperthermie obtenus pour des nanoparticules de fer sont présentés dans le dernier chapitre. Les puissances mesurées et simulées, à partir des propriétés intrinsèques précédemment déterminées, y sont confrontées. Par ailleurs, nous détaillons des mesures de particules de FeCo, pour lesquelles un échauffement de type Stoner-Wohlfarth est pour la première fois observé.

Nous avons dans ce travail eu recours à différentes techniques de caractérisation structurales, magnétiques, et spectroscopiques des laboratoires du LCC, du CEMES et des services communs de microscopie et de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de Toulouse. Les parties expérimentales et les descriptions des techniques de caractérisations originales (diffusion des rayons X aux grands angles, holographie électronique) sont renvoyées en annexes.

¹ Dessin animé créé par Albert Barillé en 1986 et diffusée à partir de 1987 sur FR3.

<http://www.altaya.fr/ficha.php?id=116>

² N. El-Hawi : « Silice en milieu non-alcoolique : synthèse de nanoparticules et enrobage de nano-objets magnétiques », 2008, INSA Toulouse

³ [Dumestre 2004] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, *303*, 821-823

⁴ [Respaud 1998] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B.*, 1998, *57* (5), 2925-2935

⁵ [Snoeck 2003] E. Snoeck, R. E. Dunin-Borkowski, F. Dumestre, P. Renaud, C. Amiens, B. Chaudret, P. Zurcher, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82* (1), 88-90

Grandeurs fondamentales

μ_0 : perméabilité du vide
 k_B : constante de Boltzmann

$$4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$$

$$1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Conversion :

		Système International	Système CGS	Conversion
Induction magnétique	B, $\mu_0 H$	Tesla	Gauss	$1\text{T} = 10^4\text{G}$
Champ magnétique	H	Ampère/mètre	Oersted	$1\text{A.m}^{-1} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}$
Aimantation	M	Ampère/mètre	emu.cm ⁻³	$1\text{A.m}^{-1} = 10^{-3} \text{ emu.cm}^{-3}$
		Ampère.mètre ² /kg	emu/gramme	$1\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1} = 1\text{emu.g}^{-1}$
Constante d'anisotropie	K	Joule/mètre ³	erg/cm ³	$1 \text{ J.m}^{-3} = 10 \text{ erg/cm}^{-3}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$	1	
Constante de Boltzmann	k_B	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	1.38×10^{-16}	

Pour passer d'une aimantation en A.m^{-1} en une aimantation en $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ il faut prendre en compte la masse volumique du matériau :

$$M(\text{A.m}^{-1}) = M(\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}) * M_v(\text{kg.m}^{-3})$$

Pratiquement $1\text{Oe} = 10^{-4}\text{T}$

Abréviations et symboles

CHIMIE

AL :	Acide Laurique
AP :	Acide Palmitique
CNT :	Théorie classique de Nucléation
Co :	Cobalt
DDA :	Dodécylamine
d_H :	Diamètre hydrodynamique
EG :	Ethylène Glycol
Fe :	Fer
Fe@Fe _x O _y :	nanoparticule cœur (Fe)-coquille (Fe _x O _y)
γ -Fe ₂ O ₃ :	Maghémite
Fe ₃ O ₄ :	Magnétite
FeCo :	Alliage fer cobalt
FP :	Fisher-Porter
HCl :	Acide chlorhydrique
HDA :	Hexadécylamine
HDAHCl :	Chlorure d'ammonium
HDol :	Hexadécane diol
HMDS :	Hexaméthylidisilazane
ICP :	Plasma couplé inductif
KOH :	Potasse
Me :	Méthyl : CH ₃
Moss :	Spectroscopie Mössbauer
NaOA :	Oléate de sodium
NCs :	Supercristaux de nanocubes
NPs :	Nanoparticules
OA :	Acide oléique
OcAc :	Acide Octanoïque
OcAm :	Octylamine
OY :	Oleylamine
PEG :	Polyéthylène glycol
PMMA :	Polyméthylmétacrylate
PPO :	Poly(p-phénylène oxide)
PVP :	Polyvinylpyrrolidone
THF :	Tetrahydrofurane
TriOcAm :	Trioctylamine
V _H :	Volume hydrodynamique
η :	Viscosité

PHYSIQUE

C :	Capacité
DBF :	Modèle de Dormann-Bessais-Fiorani
f :	Fréquence
FC :	Field cooling
H _C :	Champ coercitif
H _K :	Champ d'anisotropie
H _S :	Champ de saturation
i :	Courant alternatif (A)
K _{eff} :	Constante d'anisotropie effective
L :	Inductance
M _R :	Aimantation rémanente
M _S :	Aimantation à saturation
M _{Spont} :	Aimantation spontanée
R :	Résistance
RL :	Modèle de réponse linéaire
SAR :	Puissance spécifique absorbée
SEM :	Microscopie électronique à balayage
SQUID :	Superconducting Quantum Interference Device
SW :	Modèle de Stoner-Wolfarth
(HR)TEM :	Microscopie électronique à Transmission (Haute résolution)
v :	Tension alternatif
V _C :	Volume critique magnétique
WAXS :	Diffusion des Rayons X aux grands Angles
XRD :	Diffraction des rayons X
ZFC :	Zero field cooling
τ_0 :	Temps de relaxation limite
τ_B :	Temps de relaxation de Brown
τ_N :	Temps de relaxation de Néel
ω :	Pulsation = $2\pi f$
χ :	Susceptibilité magnétique

Chap. 1. Etat de l'art sur les nanoparticules magnétiques



1.	Propriétés magnétiques de nanoparticules et leur application en hyperthermie	4
1.1.	<i>Configuration magnétique monodomaine / multidomaine</i>	5
1.1.1.	Energies magnétiques en compétition.....	6
1.1.2.	Compromis : structuration en domaines magnétiques	6
1.1.3.	Notion de taille critique et configuration monodomaines	8
1.1.4.	Propriétés magnétiques de particules monodomaines.....	10
1.2.	<i>Hyperthermie avec des nanoparticules monodomaines</i>	12
1.2.1.	Processus d'aimantations sous champ magnétique.....	14
1.2.2.	Processus d'aimantation : modèle de réponse linéaire	15
1.2.3.	Processus d'aimantations : modèle de Stoner-Wohlfarth	17
1.2.4.	Comportement superparamagnétique/ferromagnétique :.....	19
	comparaison des deux modèles.....	19
1.3.	<i>Caractérisation de nanoparticules magnétiques</i>	24
1.3.1.	Détermination de certains paramètres clés	24
1.3.2.	Mesures d'hyperthermie	30
2.	Synthèse de nanoparticules magnétiques	37
2.1.	<i>Principes généraux de la synthèse de nanoparticules en solution</i>	37
2.1.1.	Stabilisation de solution colloïdale.....	37
2.1.2.	Mécanisme de croissance (Nucléation / Croissance)	40
2.2.	<i>Synthèse de nanoparticules magnétiques à base de fer</i>	48
2.2.1.	Thermodécomposition	49
2.2.2.	Décomposition par ultra-sons	52
2.2.3.	Polyols.....	53
2.2.4.	Coprécipitation de sels	53
2.2.5.	Décomposition d'un complexe de fer oxydé en présence d'un agent réducteur.....	54
2.2.6.	Conclusion sur les méthodes de synthèse en milieu liquide	56

La course à la réduction en taille des particules a été rêvée et initiée par Richard Feynman, à la fin des années 50 lors de son fameux discours : « There is plenty of room at the bottom »¹ laissant entrevoir un nouveau domaine de recherche. En effet, à l'échelle de quelques nanomètres, de nouvelles propriétés physiques apparaissent alors (ex : le superparamagnétisme), ou sont fortement exaltées (ex : la photoluminescence). Les nanotechnologies, jouant sur ces propriétés exaltées, connaissent un essor sans précédent.^{2,3,4} En particulier, les nanoparticules magnétiques sont envisagées pour le stockage magnétique ou des applications biomédicales.^{5,6} Nous nous limiterons ici au cadre strict de l'hyperthermie, à savoir l'échauffement de cellules cancéreuses *via* des nanoparticules biocompatibles soumises à un champ magnétique alternatif.

Nous détaillerons dans une première partie les propriétés magnétiques inédites des nanoparticules et leur application possible en hyperthermie ; les critères optimaux de taille et d'aimantation seront mis en lumière. Nous nous intéresserons ensuite à l'élaboration de nanoparticules magnétiques en nous focalisant sur les synthèses menant à des solutions dispersées (ou colloïdales). Après avoir décrit les différentes stabilisations employées pour prévenir l'agglomération de nanoparticules, nous présenterons les mécanismes de croissance susceptibles de régir ces synthèses et ainsi les paramètres clés à envisager pour un contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules. Nous passerons enfin en revue les méthodes de synthèse utilisées pour des particules de fer et d'oxyde de fer, matériaux biocompatibles envisagés pour une application biomédicale.

1. Propriétés magnétiques de nanoparticules et leur application en hyperthermie

Le principe de l'hyperthermie, connu depuis près de 5000 ans⁷, repose sur le traitement de tumeurs par échauffement. Une distinction est faite suivant la température atteinte. Pour des températures entre 41 et 46°C, on parlera d'hyperthermie, pour laquelle les cellules visées sont fragilisées et rendues plus sensibles aux traitements classiques de chimio- et / ou radio- thérapie. On emploiera par contre le terme de thermoablation pour des températures supérieures à 50°C. Les cellules sont alors détruites par nécrose, coagulation ou carbonisation.

Les récentes avancées sur l'élaboration de nanoparticules magnétiques ont permis d'envisager un échauffement localisé sans recours à une chirurgie lourde. Pour une utilisation thérapeutique, les nanoparticules doivent tout d'abord être accumulées dans la zone tumorale, par injection localisée ou par intraveineuse avec vectorisation, puis excitées par un champ magnétique alternatif d'amplitude H_{max} et de fréquence f . Pour prévenir des effets secondaires tels que des courants de Foucault ou une stimulation neuromusculaire, les paramètres de champ magnétique utilisés doivent répondre aux deux critères suivants :

- (i) le produit $H_{max}.f$ ne doit pas excéder $5 \times 10^9 \text{ A.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.⁸
- (ii) la fréquence f doit être supérieure à 50 kHz.⁹

De nombreuses études sont donc menées pour augmenter la puissance spécifique absorbée par les nanoparticules puis dissipée dans leur environnement (en anglais SAR pour specific absorption rate) et ainsi permettre le traitement de tumeurs de petite taille, tout en tenant compte de ces contraintes. Pour comprendre les paramètres clés à optimiser pour atteindre cet objectif, il est important de connaître les propriétés magnétiques standards (anisotropie,¹⁰ moment magnétique¹¹) ou inédites (configuration monodomaine,^{12,13} rotation cohérente de l'aimantation,¹⁴ superparamagnétisme¹⁵) observées dans les nanoparticules.

Après un rapide descriptif des différentes configurations magnétiques adoptées en fonction de la taille des particules, nous allons nous focaliser sur les particules monodomaines et leur application en hyperthermie. Les modèles théoriques d'échauffement (Stoner-Wohlfarth et Néel), pour lesquels nous discuterons les domaines de validité, et les paramètres clés à optimiser pour obtenir d'importantes puissances de chauffe seront présentés. Nous détaillerons les techniques de caractérisation de ces paramètres et dresseront un bilan des valeurs d'échauffement relevées dans la littérature.

1.1. Configuration magnétique monodomaine / multidomaine.

Les propriétés magnétiques et les phénomènes de dissipation d'énergie, responsables de l'échauffement, dépendent fortement des configurations magnétiques adoptées par le matériau. Nous allons présenter succinctement les différentes énergies en compétition et introduire la notion de taille critique séparant les configurations multidomaines de monodomaines, les plus intéressantes pour une application en hyperthermie. De plus amples informations sont disponibles dans l'ouvrage de E. du Trémolet de Lacheisserie.¹⁶

1.1.1. Energies magnétiques en compétition

Certains matériaux composés par exemples des éléments de transition de type Fe, Co et Ni, présentent des propriétés magnétiques, *i.e.* un ordre entre les moments magnétiques atomiques. Les configurations magnétiques stables, *i.e.* l'orientation des moments, en l'absence de champ magnétique externe, sont déterminées par une compétition entre trois contributions énergétiques (cf Figure I.1):

(i) l'échange, qui tend à aligner les moments voisins dans les matériaux ferromagnétiques. Cette contribution n'est valable qu'à très courte distance (entre proches voisins) et est caractérisée par une constante d'échange A .

(ii) l'anisotropie magnétocristalline qui, dans un matériau cristallin, tend à aligner les moments avec une direction cristallographique particulière nommée axe de facile aimantation (ex : axe de type $\langle 100 \rangle$ pour le fer bcc). Elle est caractérisée par la constante d'anisotropie K .

(iii) l'interaction dipolaire qui tend à refermer les lignes de flux magnétiques dans la matière pour éviter la formation de pôles (cf Figure I.1c). Cette contribution est à longue distance et dépend du carré de l'aimantation spontanée.

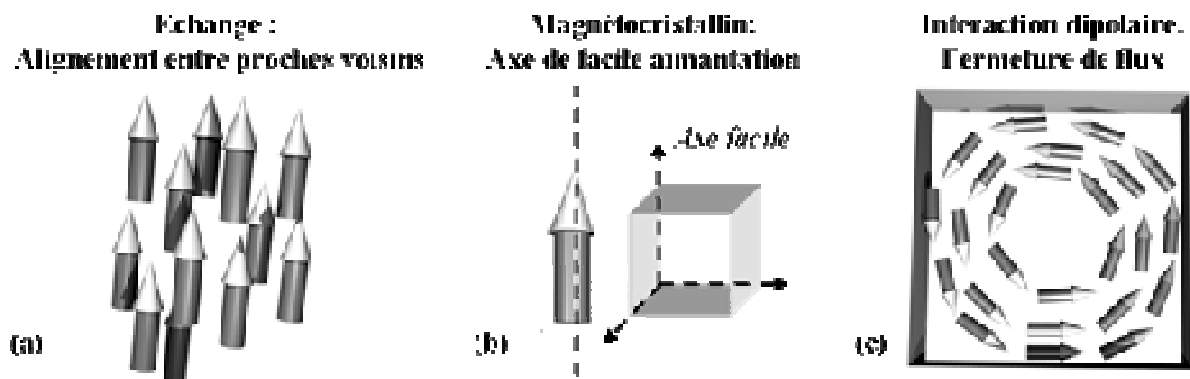


Figure I.1. Schéma des différentes contributions magnétiques en compétition. (a) échange, (b) anisotropie magnétocristalline et (c) interaction dipolaire.

1.1.2. Compromis : structuration en domaines magnétiques

La compétition entre ces trois grandes énergies aboutit à des configurations magnétiques minimisant l'énergie totale du système qui peut s'écrire comme la somme de ces termes (échange, anisotropie et dipolaire) et du couplage avec le champ magnétique externe H :

$$E_T = E_{ech} + E_{an} + E_{dip} + E_H \quad (1)$$

Les énergies d'échange (E_{ech}) et de couplage dipolaire (E_{dip}) ne peuvent être généralement minimisées simultanément car elles visent des objectifs différents : respectivement l'alignement des moments et la fermeture de flux (cf Figure I.1). Une longueur caractéristique, dite longueur d'échange, l_{ech} , peut être définie pour délimiter les zones d'influence de ces deux énergies, à courte distance pour l'échange, à longue distance pour l'interaction dipolaire :

$$l_{ech} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \quad (1)$$

Pour $l < l_{ech}$, l'échange prédomine, les moments sont quasiment colinéaires, seul un très faible angle entre moments voisins est toléré. Pour $l > l_{ech}$, l'interaction dipolaire tend à l'emporter, les moments sont indépendants, le flux magnétique peut se refermer.

Les énergies d'anisotropie magnétocristalline (E_{an}) et d'interactions dipolaires (E_{dip}) peuvent être simultanément minimisées : la fermeture de flux, conséquence de l'interaction dipolaire, peut, dans certains cas, être assurée tout en conservant des moments colinéaires aux axes de facile aimantation, conséquence de l'anisotropie magnétocristalline (cf Figure I.2).

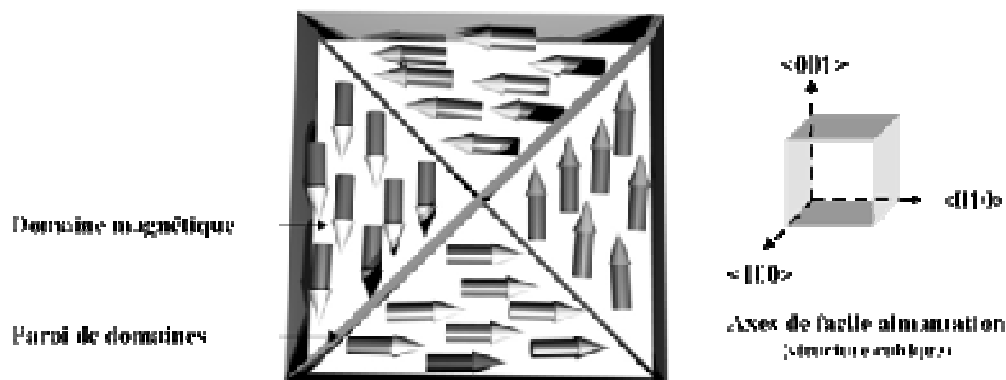


Figure I.2. Schéma d'une configuration en domaines magnétiques pour minimiser les énergies d'anisotropie magnétocristalline et d'interactions dipolaires : observation de domaines de fermeture.

Le matériau est alors structuré en domaines magnétiques au sein desquels les moments sont parallèles aux axes de facile aimantation. Les domaines contigus sont séparés par des zones de transition, appelées parois, dans lesquelles les moments tournent progressivement d'une position à l'autre (cf Figure I.3).

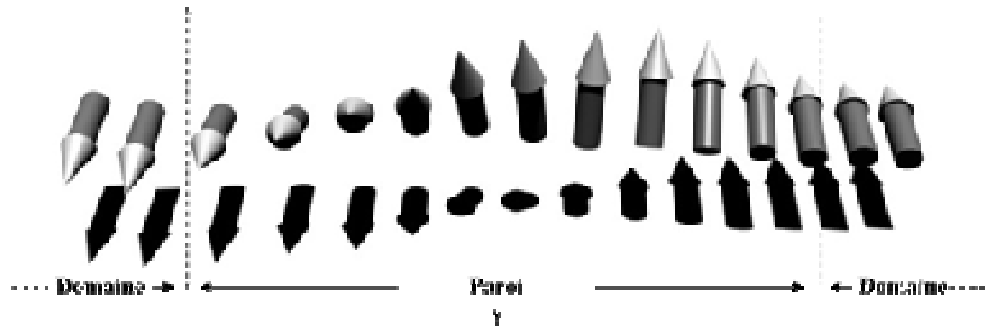


Figure I.3. Schéma d'une paroi de Bloch séparant deux domaines magnétiques. La largeur de cette paroi résulte d'une compétition entre énergie d'échange et d'anisotropie.

Ces parois résultent d'un compromis entre énergie d'échange qui favorise une paroi large pour que l'angle entre moments voisins soit faible, et d'anisotropie qui favorise une paroi étroite où les moments sont parallèles aux axes de facile aimantation. Elles s'étendent sur une largeur de paroi γ caractéristique du matériau, définie comme le rapport des racines carrées des énergies d'échange et d'anisotropie :

$$\gamma = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (2)$$

Les largeurs de parois caractéristiques du fer, du cobalt et du nickel, résumées dans le Tableau I.1, sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les matériaux massifs.

1.1.3. Notion de taille critique et configuration monodomains

Si les configurations en domaines magnétiques sont énergétiquement favorables pour des matériaux massifs, il n'en va pas de même pour les nanoparticules dont les dimensions caractéristiques sont proches des longueurs d'échange et de parois précédemment définies. Kittel¹⁷ a ainsi montré que pour une sphère dont le diamètre était inférieur à un certain diamètre critique d_C , la configuration monodomaine, *i.e.* où les moments sont tous orientés parallèlement, est énergétiquement plus favorable qu'une configuration multidomaine (deux domaines de volumes égaux séparés par une paroi).

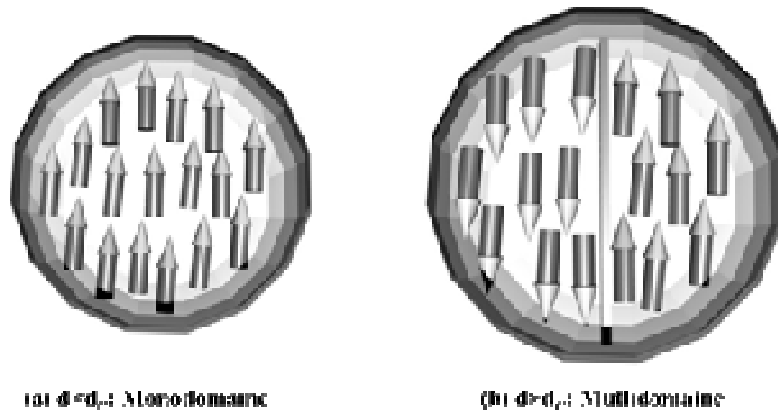


Figure 1.4. Schéma d'une nanoparticule sphérique qui, suivant son diamètre, adopte (a) une configuration monodomaine $d < d_c$ ou (b) multidomaine $d > d_c$.

Ce diamètre critique n'est pas directement lié à la largeur de paroi mais est déterminé comme le diamètre pour lequel les deux énergies (monodomaine / bidomaine) sont strictement égales :

$$d_c = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (3)$$

Pour une particule telle que $d < d_c$, l'état monodomaine est énergétiquement stable. Les grandeurs caractéristiques du fer, du cobalt et de l'alliage FeCo, matériaux que nous étudierons au cours de cette thèse, sont résumées dans le Tableau I.1.

Matériau		Fe	Co	FeCo
Echange	A (J.m ⁻¹)	2.1×10^{-11}	1.3×10^{-11}	1.7×10^{-11} [18]
Anisotropie magnétocristalline	K (J.m ⁻³)	4.8×10^4	5.53×10^5 (hcp) 6.6×10^4 (bcc)	$0-2 \times 10^4$ (fonction de la stoechiométrie ¹⁹)
Aimantation	M_s (Am ² .kg ⁻¹)	220	160	214
	M_s (A.m ⁻¹)	1.72×10^6	1.44×10^6	1.79×10^6
Longueur d'échange	l_{ech} (nm)	3.3	3.1	3.2
Largeur de parois	γ (nm)	21	4	106
Taille critique	d_c (nm)	19	74	10

Tableau I.1. Constantes et grandeurs caractéristiques du fer, du cobalt et de leur alliage

La démarcation entre états monodomaine et multidomaine n'est cependant pas aussi tranchée que le diamètre critique pourrait le laisser entendre. Ainsi pour des matériaux magnétiques doux, *i.e.* pour lesquels l'anisotropie magnétocristalline est relativement faible, comme Fe, FeCo ou FeNi, une configuration intermédiaire particulière de type vortex est envisageable (cf Figure I.5).

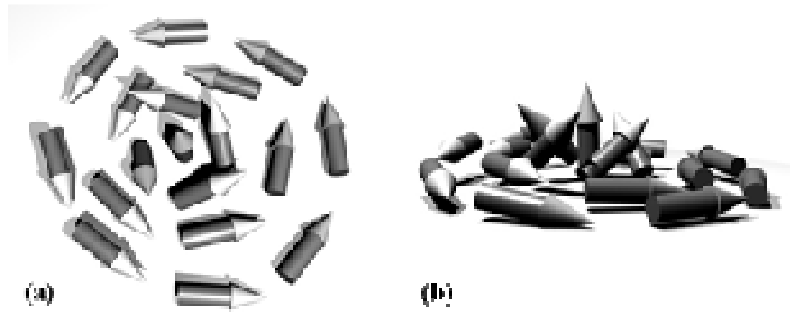


Figure I.5. Représentation schématique sous différentes vues de l'état vortex.

Cette configuration a notamment été observée par M. Bode *et al.*²⁰ par STM (microscopie à effet tunnel) sur des plots de Fe préparés par pulvérisation cathodique. Les moments observés tournent autour du centre de la particule, réduisant ainsi l'énergie dipolaire, sans pour autant nécessiter de parois magnétiques, coûteuses en énergie. Les moments proches du centre adoptent une composante normale pour minimiser l'énergie d'échange. Rave *et al.*²¹ ont simulé par calculs micromagnétiques les configurations stables pour des particules cubiques uniaxiales. Appliquer leur résultat à des particules de fer, nous pouvons estimer la transition monodomaine / vortex pour une taille $d = 8.5 \times l_{ech}$ soit environ 28 nm. Cette transition entre structure monodomaine et vortex est supérieure au diamètre critique déterminé par le modèle de Kittel pour des particules de fer (19 nm). La taille critique entre particules monodomaines et multidomaines semble donc sous-estimée par le modèle de Kittel, moins précis que les simulations micromagnétiques menées par Rave. La gamme d'étude pour l'hyperthermie, axée sur des particules monodomaines, peut donc être étendue jusqu'à 28 nm de diamètre. Par la suite, nous n'allons plus considérer que des particules monodomaines. Leurs moments atomiques étant globalement alignés, ils peuvent être représentés par un seul moment macroscopique, que nous nommerons abusivement moment de la particule.

1.1.4. Propriétés magnétiques de particules monodomaines

L'aimantation de particules monodomaines peut se retourner spontanément sous l'effet de l'agitation thermique. Pour expliquer ce phénomène, prenons le cas d'une particule présentant un seul axe de facile aimantation, on parle de particule uniaxiale. En l'absence de champ appliqué, son moment peut être aligné suivant deux positions d'équilibre : « up » ou « down » par rapport à cet axe de facile aimantation (cf Figure I.6).

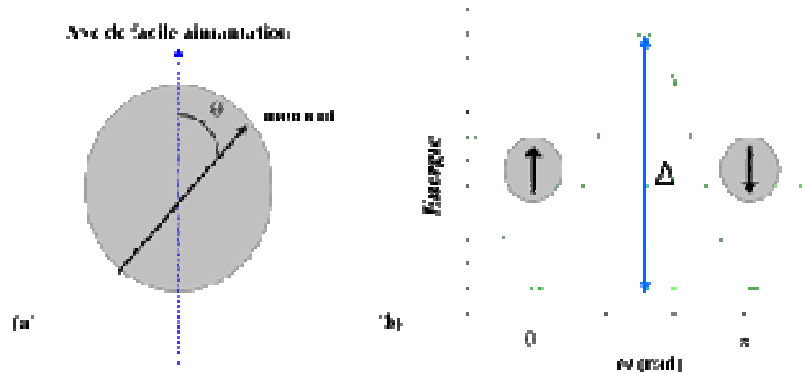


Figure I.6. (a) Schéma d'une nanoparticule monodomaine uniaxiale avec θ l'angle entre le moment et l'axe de facile aimantation. (b) Diagramme d'énergie en fonction de l'angle θ .

Ces deux états stables sont séparés par une barrière liée à l'énergie d'anisotropie définie par : $E_{an} = KV \sin^2 \theta$ (4)

avec K la constante d'anisotropie, V le volume de la particule et θ l'angle formé entre le moment et l'axe de facile aimantation. La barrière énergétique Δ correspond au maximum de cette énergie, *i.e.* pour $\theta = \pi/2$, $\Delta = E_{an} = KV$. Sous l'effet de l'agitation thermique, l'aimantation de la particule oscille entre ces deux états stables.

Néel fut le premier à décrire ce comportement d'oscillation du moment magnétique entre deux positions stables²², et parler de superparamagnétisme. Il introduisit la constante de relaxation τ_N pour caractériser le temps moyen de rotation de l'aimantation:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (5)$$

avec τ_0 le temps de relaxation limite, de l'ordre de 10^{-9} s. Pour des temps de mesure $\tau_m < \tau_N$ (respectivement $\tau_m > \tau_N$) les moments n'ont statistiquement pas le temps de se retourner (resp. ont le temps) pendant la mesure, la particule est donc décrite comme ferromagnétique (resp. superparamagnétique), *i.e.* une aimantation moyenne non nulle (resp. nulle) est déterminée. Une température de blocage peut être définie, pour un temps de mesure donné, comme la température de transition superparamagnétique / ferromagnétique :

$$T_B = \frac{\Delta}{\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) k_B} \quad (6)$$

Pour $T < T_B$ (respectivement $T > T_B$) la particule est ferromagnétique (resp. superparamagnétique). La transition superparamagnétique/ ferromagnétique est donc dictée à la fois par le temps de mesure et par la température (cf Figure I.7)

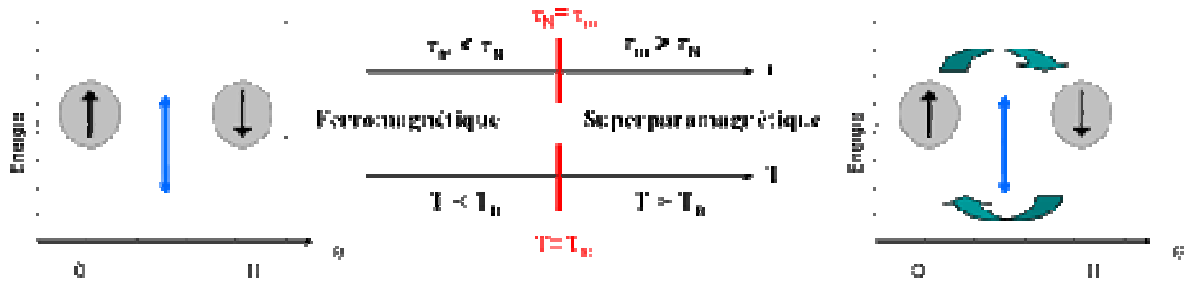


Figure I.7. Schéma représentatif de la transition superparamagnétique/ferromagnétique d'une particule monodomaine uniaxiale. τ_N la constante de temps de relaxation de la particule, τ_m le temps de mesure et T_B la température de blocage (cf texte).

En conclusion, en deçà d'une certaine taille critique, comprise entre 19 et 28 nm pour les particules de fer, la configuration magnétique monodomaine est la plus stable car de plus basse énergie. Les moments atomiques se comportent globalement comme un macromoment unique, vu bloqué ou au contraire libre de toute rotation en fonction de paramètres externes comme la température et le temps de mesure. Au-delà de la taille critique, des configurations particulières de type vortex ou multidomaines peuvent s'établir. Connaissant les configurations magnétiques adoptées par les particules en fonction de leur taille, nous allons désormais nous intéresser à leur processus d'aimantation sous champ et aux propriétés d'hyperthermie résultantes.

1.2. Hyperthermie avec des nanoparticules monodomaines

Placés dans un champ magnétique, des particules fixes s'aimantent, leurs moments s'alignant progressivement suivant la direction du champ magnétique soit par déplacement de parois, pour des particules multidomaines, soit par rotation cohérente des moments, pour des particules monodomaines. La mesure de l'aimantation, grandeur macroscopique correspondante à la résultante des moments dans la direction du champ magnétique appliqué, permet de déterminer, en fonction de l'amplitude du champ magnétique, les propriétés de rémanence M_R (aimantation quand $H = 0$), de coercivité H_C (champ à appliquer pour avoir $M = 0$) et de saturation M_S (aimantation à $H \rightarrow \infty$) et H_S (champ pour lequel $M \rightarrow M_S$) (cf Figure I.8).

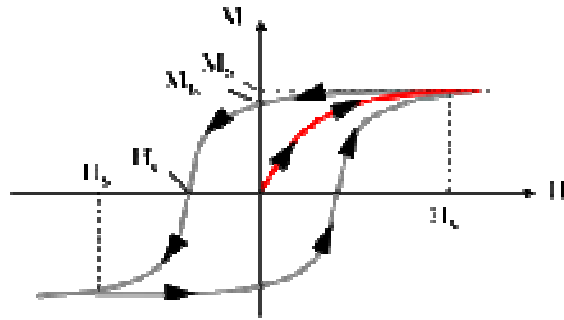


Figure I.8. Cycle d'aimantation obtenue pour une particule multidomaine. La courbe de première aimantation est représentée en rouge, M_R et M_S correspondent respectivement à l'aimantation rémanente et à saturation et H_C et H_S au champ coercitif et de saturation.

Pour ces processus d'aimantation irréversibles, la présence d'une hystérésis indique des pertes énergétiques. La puissance spécifique absorbée (SAR) par les nanoparticules placées dans un champ magnétique alternatif, d'amplitude H_{max} et de fréquence f , peut être simplement résumée par :

$$SAR = A.f \quad (7)$$

avec A l'aire du cycle d'hystérésis observé pour ces conditions d'excitation (H_{max} et f). Pour maximiser cette puissance, l'aire du cycle d'hystérésis doit donc être maximale. Or celle-ci dépend à la fois des propriétés des nanoparticules étudiées et des paramètres du champ magnétique appliqué.

Si les particules sont suffisamment grosses pour être composées de plusieurs domaines magnétiques, le renversement de leur aimantation sous champ se fera par déplacement de parois. La puissance spécifique absorbée résultante présente une dépendance en H_{max}^3 (dans l'approximation de faibles champs).²³ Il a été montré expérimentalement que ces particules présentaient un moindre intérêt vis à vis des particules monodomaines pour l'hyperthermie.²³

Si, par contre, les particules sont de tailles inférieures à la taille critique, donc monodomaines, le renversement de leur aimantation se fera par rotation cohérente des moments, mécanisme plus intéressant d'un point de vue énergétique. Le cycle d'hystérésis résultant dépend à la fois de paramètres externes tels que la température T , du champ appliqué (H_{max} et f) et des propriétés des nanoparticules.^{24,25} Sa forme exacte, et donc son aire A , ne peut être rigoureusement déterminée que par calculs numériques. Deux cas limites sont pourtant connus et approximés soit par un cycle de Stoner-Wohlfarth¹⁴ pour une température nulle, ou une fréquence d'excitation infinie, soit par une fonction de Langevin pour une température infinie, ou une fréquence nulle (cf Figure I.9).

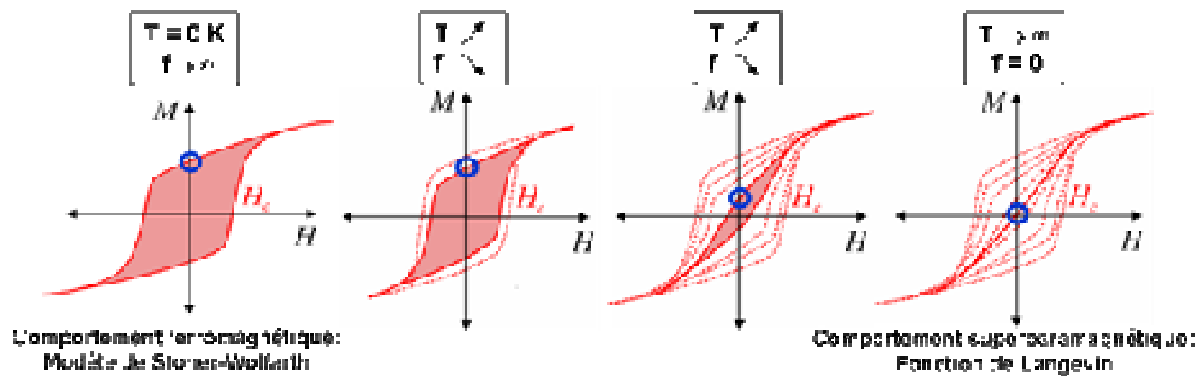


Figure I.9. Schéma d'évolution des cycles d'hystérésis avec la température. Les cycles évoluent progressivement d'un comportement ferromagnétique décrit par un modèle de Stoner-Wohlfarth vers un comportement superparamagnétique décrit par une fonction de Langevin.

Après avoir rapidement décrit les mécanismes d'aimantation, nous allons nous intéresser à ces deux modèles théoriques et aux pertes énergétiques en découlant. Nous nous interrogerons sur leurs domaines de validité et concluons sur les paramètres clés à contrôler pour une application optimale en hyperthermie.

1.2.1. Processus d'aimantations sous champ magnétique

Nous nous sommes limités, dans la partie 1.1.4, à une description du comportement d'une nanoparticule monodomaine en dehors de tout champ magnétique appliqué. Deux orientations de moments sont énergétiquement stables. Cette dégénérescence est levée sous champ magnétique par l'effet Zeeman, qui tend à aligner le moment magnétique avec le champ appliqué. Cette énergie Zeeman s'exprime par:

$$E_z = -\mu_0 M H \cos \varphi \quad (8)$$

avec μ_0 la perméabilité du vide, φ l'angle entre le moment M et le champ appliqué H . L'une des positions peut donc être privilégiée. Pour illustrer cela, prenons l'exemple d'un champ magnétique appliqué suivant l'axe de facile aimantation: la position « up », antiparallèle au champ, est alors défavorisée par rapport à la position « down », parallèle (cf Figure I.10). La barrière énergétique séparant ces deux états « up » et « down » diminue progressivement avec l'application du champ.

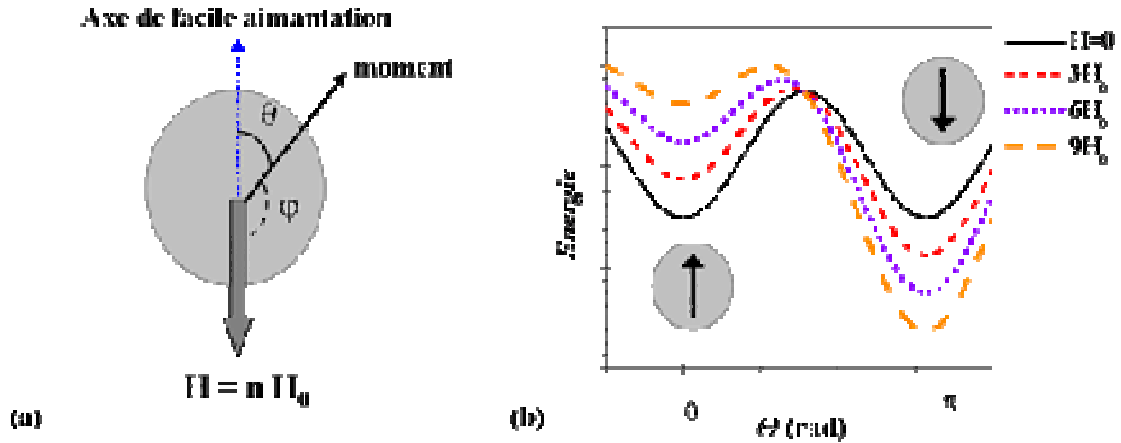


Figure I.10. (a) Schéma d'une particule uniaxiale, H représente le champ magnétique appliqué antiparallèle à l'axe de facile aimantation et dont le module varie en nH_0 avec H_0 une amplitude de référence, (b) diagramme en énergie en fonction de l'angle entre le moment de la particule et de l'axe de facile aimantation pour différentes amplitudes de H

Dans le modèle de Stoner-Wohlfarth, rigoureusement à $T = 0$, l'aimantation de la particule ne peut se retourner que lorsque la barrière énergétique est complètement supprimée par le champ magnétique appliqué. Le champ coercitif de la nanoparticule étant défini comme le champ pour lequel cette barrière est supprimée, le retournement est effectif pour $H > H_C$. Pour des températures $T \neq 0$, l'agitation thermique peut aider à franchir cette barrière malgré des champs appliqués inférieurs au champ coercitif de la particule.

1.2.2. Processus d'aimantation : modèle de réponse linéaire

Ce modèle de réponse linéaire est basé sur la fonction de Langevin $L(x)$ qui décrit, pour une température infinie, le comportement de particules orientées aléatoirement, d'anisotropie uniaxiale, soumises à un champ magnétique statique (cf Figure I.11). L'aimantation dans la direction du champ appliqué est en effet donnée par :

$$M(\mu_0 H) = M_S L(\xi) = M_S \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \text{ avec } \xi = \frac{\mu_0 M_S V H}{k_B T} \quad (9)$$

avec μ_0 la perméabilité du vide, M_S l'aimantation à saturation, H le champ appliqué, V le volume, $k_B T$ l'énergie thermique. Dans ce modèle de Langevin, les pertes énergétiques sont nulles, le cycle est purement réversible car les particules sont en permanence à l'équilibre thermodynamique. La susceptibilité magnétique χ , étant définie comme la pente de la courbe d'aimantation, *i.e.* dM/dH . (cf Figure I.11a) est déterminée à partir du développement limité

$$\text{de la fonction de Langevin : } \chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{3k_B T} \quad (10)$$

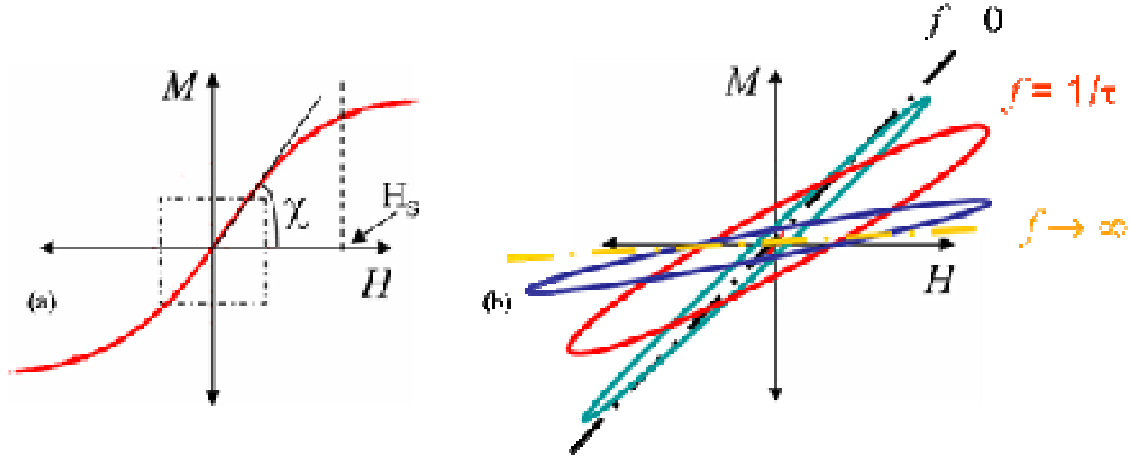


Figure I.11. Cycles d'aimantation de nanoparticules (a) dans le modèle de Langevin. La zone pointillée correspond au régime linéaire. (b) Evolution dans le régime linéaire du cycle d'hystérésis avec la fréquence d'excitation. τ = temps de relaxation des particules.

Le modèle de réponse linéaire permet de décrire le comportement de particules soumises à un champ alternatif appliqué, d'amplitude faible. Alors que le cycle en mode statique, *i.e.* $f \rightarrow 0$, est purement réversible (cf Figure I.11a), la fréquence d'excitation induit un déphasage entre le moment et le champ appliqué ce qui provoque une ouverture du cycle. Ce cycle est alors une ellipse (cf Figure I.11b) dont l'aire A est donnée par :

$$A = \frac{\pi \mu_0 H_{\max}^2}{\rho} \chi''(f) \text{ avec } \chi''(f) = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{3k_B T} \left(\frac{f\tau}{1 + (f\tau)^2} \right) \quad (11)$$

avec ρ la masse volumique du matériau magnétique, M_S , V , χ'' et τ respectivement l'aimantation à saturation, le volume, la susceptibilité imaginaire et le temps de relaxation des particules. La Figure I.11b présente l'effet de la fréquence sur cette aire : pour des fréquences nulle ou infinie, cette aire est nulle. Elle est par contre maximale pour une fréquence d'excitation résonante par rapport au temps de relaxation τ des particules, *i.e.* pour $f = 1/\tau$. L'approximation de l'aire du cycle par la susceptibilité en quadrature, *i.e.* χ'' , à un facteur multiplicatif prêt, n'est cependant valable que pour des faibles champs magnétiques appliqués ($H \ll H_S$, cf Figure I.11a). En effet pour des champs proches du champ de saturation ($H \sim H_S$), la susceptibilité varie fortement, sortant du cadre de l'approximation linéaire.

Nous avons jusqu'à présent considéré que les particules étaient fixes. Or, dans un fluide, les particules sont libres de se mouvoir sous l'effet de l'agitation thermique. Le mouvement brownien peut permettre une rotation physique de la particule pour qu'elle s'aligne suivant le champ magnétique appliqué. Le temps moyen de relaxation τ , introduit dans la relation (10), tient compte de la relaxation par effet Néel, *i.e.* rotation cohérente des

moments décrit au 1.1.4., et par mouvement brownien, qui permet donc une rotation physique de la particule. Sa valeur est alors donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} = f_N + f_B \text{ avec } \tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \text{ et } \tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (12)$$

avec τ_N et τ_B les temps de relaxation respectivement de Néel et de Brown. τ_0 le temps de relaxation limite de 10^{-9} s, K l'anisotropie des particules, η la viscosité du solvant dans lequel elles sont placées et V_H leur volume hydrodynamique, correspondant au cœur magnétique et sa couche de stabilisants. La relaxation de l'aimantation sera dirigée par le mécanisme ayant le temps de relaxation le plus court. Comme le montre Fortin *et al.* ²⁶ pour des particules de ferrite de cobalt et de maghémite, la relaxation Néel prime aux petites tailles mais sa constante de temps diverge rapidement pour de forts volumes (cf Figure I.12).

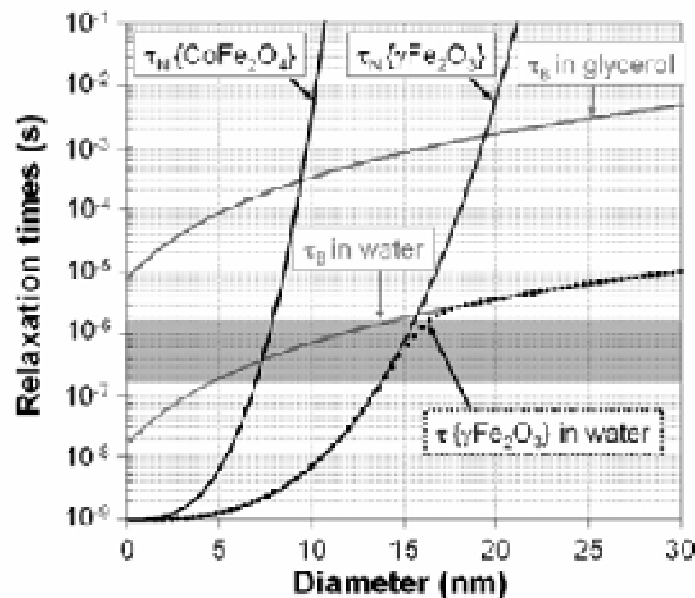


Figure I.12. Estimation des temps de relaxation de Néel et de Brown en fonction de la taille de particules de ferrite de cobalt ou de maghémite. Le diamètre hydrodynamique correspond au diamètre magnétique auquel 2 nm de ligands sont ajoutés. En gris est représenté la zone d'étude classique en hyperthermie (correspondant à des fréquences de 125 kHz à 1.2 MHz)²⁶ Image extraite de la référence [26].

1.2.3. Processus d'aimantations : modèle de Stoner-Wohlfarth

Le modèle de rotation cohérente établi par Stoner et Wohlfarth¹⁴ décrit les processus d'aimantation d'une assemblée de particules monodomaines uniaxiales, orientées aléatoirement et sans interactions magnétiques entre elles, et ce à température nulle.¹⁴ En fonction de l'angle θ entre le champ et l'axe d'anisotropie, le cycle d'hystérésis évolue

progressivement d'un cycle rectangulaire (pour $\theta=0$) à un cycle réversible linéaire (pour $\theta=90^\circ$, cf Figure I.13a) Dans le cas de NPs orientées aléatoirement, le cycle résultant est une moyenne statistique des différents cycles possibles et conduit à l'hystérésis montrée Figure I.13b.

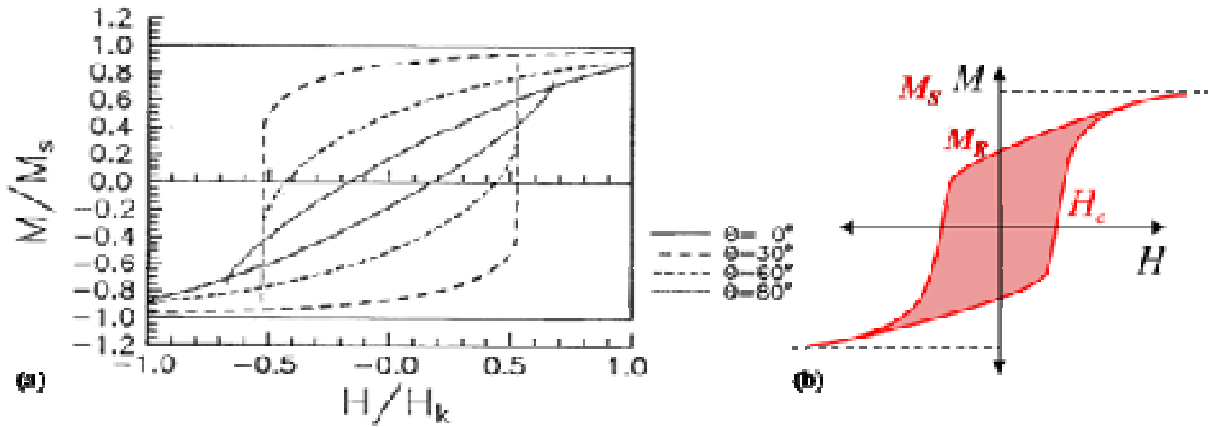


Figure I.13. Cycle d'aimantation obtenu dans le modèle de Stoner-Wohlfarth de rotation cohérente de l'aimantation. (a) pour une particule unique en fonction de l'angle entre le champ appliqué et l'axe de facile aimantation et (b) pour une assemblée de particules orientées aléatoirement.

Ce cycle d'aimantation est caractérisé par une aimantation rémanente M_R , un champ coercitif H_{C0} et une aire A_{SAT} pour un fort champ magnétique tels que :

$$* M_R = 0.5 M_S, \text{ avec } M_S \text{ l'aimantation à saturation}$$

$$* \mu_0 H_{C0} = \frac{\mu_0 H_K}{2} = \frac{K}{M_S} \text{ avec } H_K \text{ le champ d'anisotropie.} \quad (13)$$

$$* A_{SAT} = \alpha \mu_0 M_S H_{C0} \text{ avec } \alpha \approx 2, \quad (14).$$

L'aire A du cycle dépend de l'amplitude du champ magnétique appliqué :

- (i) A tend vers A_{SAT} pour H tendant vers H_S le champ de saturation des particules,
- (ii) A est nulle pour $H < H_C$ champ coercitif (cf Figure I.14a)

Si l'on prend en compte une température non nulle, cette évolution est plus nuancée. Raikher²⁵ a ainsi montré qu'en deçà du champ coercitif, l'aire est certes faible mais non nulle et peut être décrite par le modèle précédent de réponse linéaire. Au-delà du champ de saturation, l'aire augmente en $(\ln h)/h$ avec $h = 2H/H_K$ le champ réduit (cf Figure I.14b).

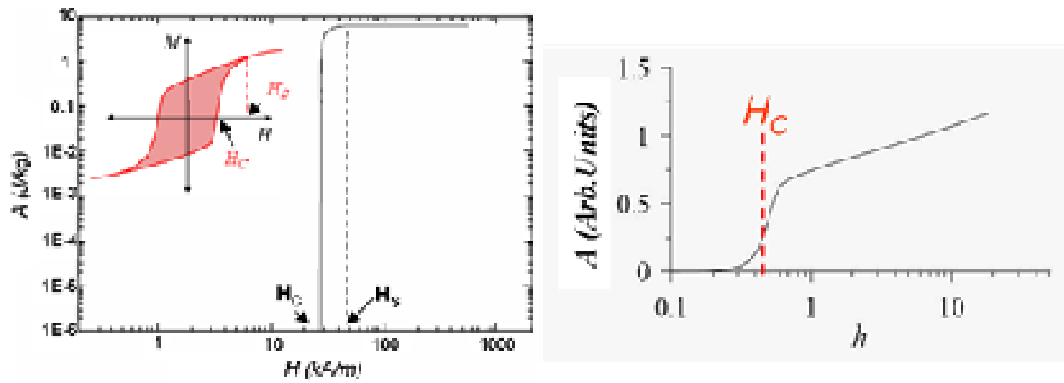


Figure I.14. (a) Aire du cycle d'hystérésis en fonction du champ appliqué pour le modèle de Stoner-Wohlfarth (SW). En insert : cycle de SW. (b) Aire du cycle d'une particule en fonction d'un champ réduit $h = 2H/H_K$ avec H_K le champ d'anisotropie pour une température non nulle.²⁵ Images extraites des références [8] et [25].

1.2.4. Comportement superparamagnétique/ferromagnétique : comparaison des deux modèles.

Les deux modèles de Stoner-Wohlfarth et de réponse linéaire permettent de déterminer l'aire du cycle d'hystérésis décrit lors de processus d'aimantation dans certaines conditions. Les propriétés d'hyperthermie étant directement reliées à cette aire par la relation (7) : $SAR = A \cdot f$, elles pourraient donc être prédites théoriquement. Nous allons discuter les domaines de validité de ces modèles et les paramètres clés pour l'optimisation des SAR.

1.2.4.1. Domaine de validité

Alors que le modèle de Stoner-Wohlfarth ne s'applique rigoureusement qu'à des particules ferromagnétiques pour une température nulle, ou une fréquence de mesure infinie, la description de l'aire du cycle A par la relation (14) ne s'applique de plus que si le champ magnétique appliqué est supérieur au champ de saturation des particules. Ce modèle n'est donc strictement applicable qu'à hautes fréquences et température faible, pour des champs appliqués élevés.

Le modèle de réponse linéaire n'est quant à lui valide que pour des particules soumises à des champs faibles par rapport à leur champ de saturation H_S . Or ce champ de saturation dépend des comportements superparamagnétiques ou ferromagnétiques adoptés par les particules et donc de paramètres externes tels que la température et la fréquence d'excitation.

1.2.4.2. Extension de ces modèles

Nous allons détailler dans quelle mesure les modèles précédents peuvent être étendus à des domaines de fréquence et de température plus larges, puis l'impact qu'ont sur eux les interactions magnétiques.

Les dépendances thermiques et fréquentielles²⁷ du champ coercitif et de l'aire du cycle n'étant pas triviales, il est souvent complexe d'étendre le modèle de Stoner-Wohlfarth. Quelques études essaient cependant de résoudre ce problème. Ainsi, les effets de la température et de la fréquence sur le cycle d'aimantation ont été simulés par J. Garcia-Otero *et al.*²⁸ et J. Lu *et al.*²⁴ (cf Figure I.15). D'après les résultats de leur simulations, on constate que l'aire du cycle peut toujours être approximée par la relation (14) $A_{SAT} \approx 2\mu_0 M_S H_C$. Une relation décrivant l'évolution du champ coercitif H_C avec le temps de mesure τ_m , et la température T pour des nanoparticules uniaxiales orientées aléatoirement, a été établie :

$$\frac{H_C}{H_K} = 0.479 - 0.81 \left(\frac{k_B T}{2KV} \left(\ln \frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \right)^{3/4} \text{ avec } H_K = \frac{2K}{M_S} \text{ le champ d'anisotropie. (15)}$$

avec τ_0 le temps de relaxation limite. Le champ coercitif diminue donc avec une augmentation de la température ou une réduction de fréquence d'excitation jusqu'à s'annuler pour $T=T_B$ (cf Figure I.15). Les pertes, d'après ce modèle, sont donc nulles à cette transition superparamagnétique/ferromagnétique, ce qui n'est pas le cas expérimentalement.

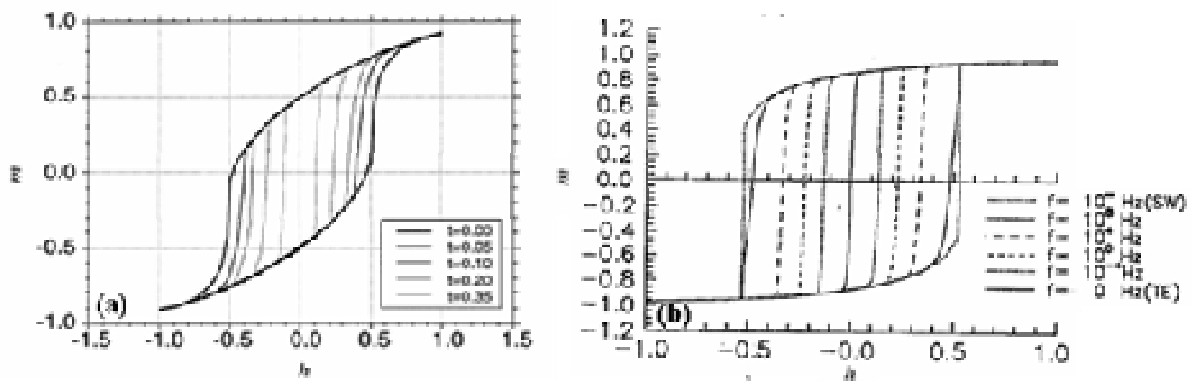


Figure I.15. Evolution des cycles d'aimantation en fonction (a) de la température réduite, ou (b) de la fréquence d'excitation pour un champ appliqué à 30° de l'axe de facile aimantation, figures extraites respectivement des références [24] et [28] avec m : aimantation réduite = M/M_S , h : champ réduit = H/H_K , t : température réduite = $T/(2T_B)$ et f la fréquence d'excitation, TE et SW respectivement les modèles de Langevin (thermal equilibrium) et de Stoner-Wohlfarth.

Les modèles présentés jusqu'alors reposent de plus sur des particules monodomaines, orientées aléatoirement, sans interaction et d'anisotropie uniaxiale. L'effet du type

d'anisotropie sur ces modèles semble facilement implémentable. En effet pour des particules ayant une anisotropie cubique, comme des particules de fer, la barrière énergétique séparant les états stables de l'aimantation est plus faible que pour des particules uniaxiales et correspond non pas à KV mais à $KV/4$.¹⁵ Cette valeur doit alors simplement être intégrée aux modèles précédents pour déterminer notamment la température de blocage.

L'effet des interactions magnétiques entre particules est quant à lui plus complexe. Pour des particules ferromagnétiques, D. Kechrakos et K. N. Trohidou ont simulé ces effets par calcul Monte-Carlo²⁹. La présence d'interaction s'accompagne souvent d'une réduction du champ coercitif et de l'aimantation rémanente. Néanmoins, quelques cas particuliers peuvent conduire à une augmentation de M_R comme l'ont reporté Mörup *et al.* pour des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en interaction.³⁰ J-L. Dorman *et al.*³¹ ont proposé de modéliser l'effet des interactions par un terme supplémentaire à l'anisotropie conduisant à une constante d'anisotropie effective K_{eff} (modèle DBF).

La notion d'anisotropie effective K_{eff} , peut être introduite à la fois dans les modèles de Stoner-Wohlfarth et de réponse linéaire en lieu et place de l'anisotropie K . Elle permet de prendre en compte différentes contributions à l'anisotropie de la particule. S'ajoutent en effet à l'anisotropie magnétocristalline et de forme préalablement définie, les contributions dues :

- aux interactions dipolaires entre particules, proposées par Dorman,
- à la surface des particules dont le poids relatif augmente parallèlement à la réduction en taille (qui s'accompagne d'un ratio croissant atomes de surface/atomes de cœur).

L'augmentation de l'anisotropie effective avec la réduction en taille des particules a notamment été mise en évidence pour des particules de cobalt (F.Luis *et al.*³²) et de fer (F. Bödker *et al.*¹⁰). Elle a été modélisée comme la somme de deux contributions:

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{d}K_s \quad (16)$$

avec K_v et K_s respectivement l'anisotropie de volume, comprenant les composantes magnétocristalline, de forme et d'interaction, et l'anisotropie de surface. Bödker détermine des valeurs de $K_v = (3 \pm 3) \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ et $K_s = (9 \pm 3) \times 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$ pour des particules de fer.¹⁰

Les modèles théoriques présentés de réponse linéaire (RL) et de Stoner-Wohlfarth (SW) doivent donc être appliqués avec de grandes précautions aux cas réels de solutions

colloïdales de nanoparticules. La Figure I.16 représente les domaines de validité de ces modèles respectivement :

- à fort champ appliqué, fréquence infinie et température nulle pour SW. Le modèle de Garcia-Otero (GO) permet d'étendre ce domaine à des fréquences inférieures et des températures plus élevées, mais ne reste valide que pour de forts champs appliqués (*i.e.* $H > H_C$).
- à faible champ appliqué, *i.e.* $H < H_S$ pour le modèle de réponse linéaire (RL). Pour des particules ayant un comportement superparamagnétiques, *i.e.* pour une température élevée et une fréquence d'excitation nulle, H_S est grand, ce qui assure la validité du modèle sur une large gamme de champ. Cette gamme est réduite pour des températures plus faibles et des fréquences plus élevées, *i.e.* pour des comportements ferromagnétiques, car H_S lui-même diminue.

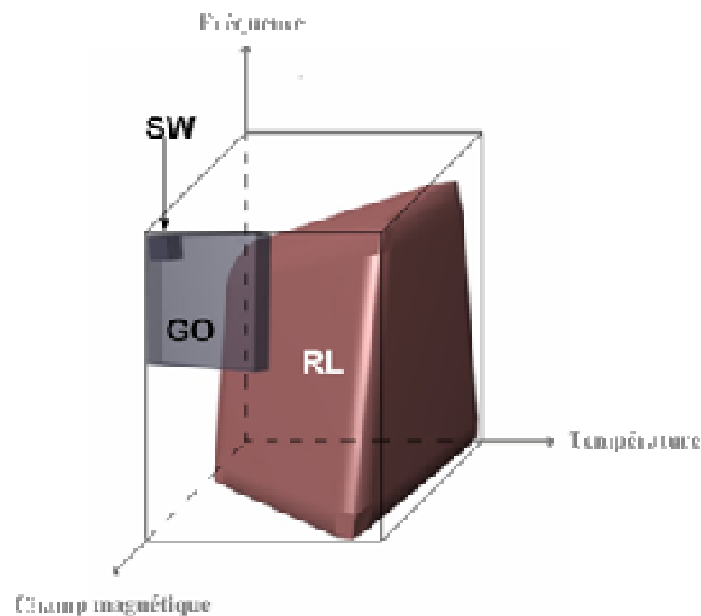


Figure I.16. Représentation qualitative des domaines de validité du modèle de Stoner-Wolffarth (SW), étendu par la relation de Garcia-Otero (GO) et du modèle de réponse linéaire (RL)

Des particules à la transition entre état ferromagnétique et superparamagnétique ne peuvent être décrites de manière satisfaisante ni par le modèle de Stoner-Wolffarth, ni par le modèle de réponse linéaire. Seuls des approches numériques comme celles développées par Raikher²⁵ permettent de combler ce vide théorique.

1.2.4.3. Paramètres clés pour avoir des SAR élevées

Les puissances dissipées par des particules placées dans un champ magnétique alternatif de fréquence f et d'amplitude H seront modélisées par :

$$* SAR \propto f M_s^2 V H_{\max}^2 \left(\frac{f\tau}{1+(f\tau)^2} \right) \text{ dans un modèle de réponse linéaire} \quad (17)$$

$$\text{avec } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} = f_N + f_B, \text{ où } \tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}} V}{k_B T}\right) \text{ et } \tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T}$$

$$* SAR \approx 2f M_s H_C(f, T) \text{ dans un modèle étendu de Stoner-Wohlfarth} \quad (18)$$

Le modèle de réponse linéaire met en avant un phénomène résonant, un accord judicieux entre temps de relaxation et fréquence d'excitation doit donc être trouvé : $f\tau = 1$ (cf Figure I.11b et Figure I.17). La détermination du temps de relaxation requiert la connaissance de propriétés intrinsèques des particules à savoir : leur constante d'anisotropie effective K_{eff} , leur volume moyen V et leur temps de relaxation limite τ_0 , qui, d'après Luis *et al.*³², est compris entre 10^{-9} et 10^{-13} s.

Les particules de type ferromagnétiques sont préconisées pour obtenir des SAR élevées, si tant est qu'un champ magnétique supérieur au champ coercitif puisse être appliqué. L'aire du cycle d'hystérésis est alors maximale et largement supérieure au cycle décrit dans le cadre d'une réponse linéaire (cf Figure I.15). Le champ coercitif H_C est fonction, d'après la formule (15) de K_{eff} , V , T et $f=1/\tau_M$.

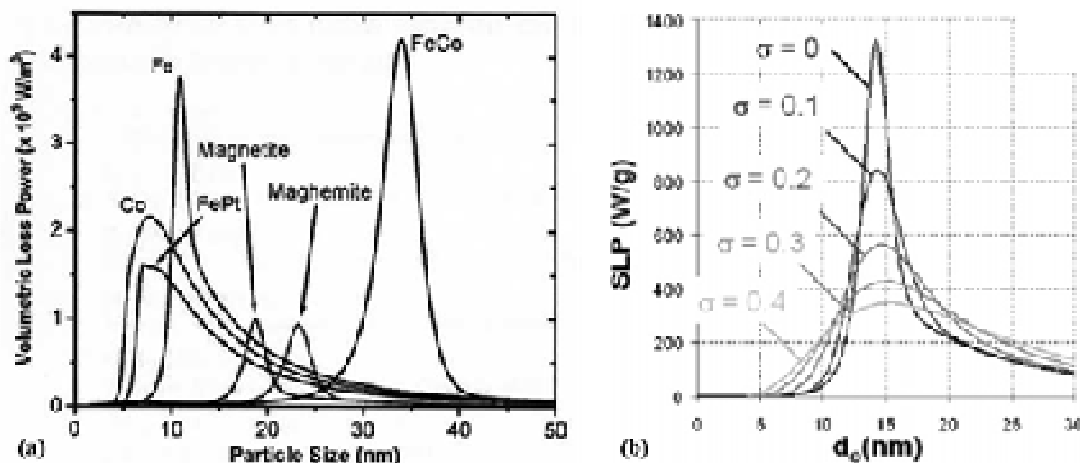


Figure I.17. (a) Estimation des puissances dissipées calculées par le modèle linéaire pour différents matériaux soumis à un champ magnétique appliqué de 300 kHz et 50 mT. Figure extraite de la référence [33]. (b) Puissance dissipée de particules polydisperses de maghémite dans l'eau en fonction de leur taille moyenne d_0 et de leur dispersion en taille σ . Figure extraite de la référence [43].

Les deux modèles s'accordent sur le rôle clé d'une forte aimantation à saturation M_S . Des particules d'oxyde de fer, généralement utilisées, pourraient donc être avantageusement remplacées par des particules présentant des aimantations à saturation bien supérieures telles que des particules métalliques de Fe ou de FeCo. Des calculs théoriques menés pour le modèle de réponse linéaire par Habib *et al.*³³ vérifient cette tendance (cf Figure I.17a). Pour une fréquence de 300 kHz, les particules de 35 nm de FeCo et de 12 nm de Fe présentent des SAR maximales, près de quatre fois supérieures à celle des oxydes de fer (maghémite et magnétite).

L'homogénéité des propriétés magnétiques des particules est un pré-requis implicite à ces modèles, *via* la dépendance en fonction de la taille des NPs, du temps de relaxation, de l'anisotropie effective et du champ coercitif. Or cette homogénéité n'est assurée que par une faible dispersion en taille de l'échantillon (cf Figure I.17b). Nous chercherons donc des particules ferromagnétiques monodisperses en taille, à forte aimantation et présentant, dans les conditions d'excitation et de température des mesures d'hyperthermie, des champs coercitifs suffisamment faibles pour être inférieurs au champ magnétique appliqué. Ceci peut être atteint avec des particules d'un matériau intrinsèquement doux (faible anisotropie), ou un matériau à anisotropie plus forte, mais proche de la transition superparamagnétique/ferromagnétique, afin de réduire son champ coercitif.

1.3. Caractérisation de nanoparticules magnétiques

Le paragraphe précédent a mis en lumière les paramètres clés à optimiser (M_S , σ , K_{eff} , V , H_C) pour obtenir des SAR élevées et donc envisager le traitement de tumeurs de petite taille tout en respectant les contraintes du cahier des charges pour une utilisation *in vivo*. Ces paramètres peuvent être déterminés à partir de mesures magnétiques que nous allons détaillées. Un état des lieux des puissances spécifiques absorbées sera ensuite dressé, couvrant les différents matériaux utilisés.

1.3.1. Détermination de certains paramètres clés

Les mesures magnétiques permettant de remonter aux grandeurs caractéristiques des nanoparticules peuvent être réalisées *via* différentes techniques (SQUID, VSM, bobines pick-

up...). Ayant accès à des équipements SQUID nous axerons les descriptions suivantes sur cet appareillage qui permet des mesures sous champs magnétiques statiques entre 0 et 5 T ou alternatifs jusqu'à 0.4 mT, dans une gamme de température comprise entre 2 et 400 K.

1.3.1.1. Cycle d'aimantation $M=f(H)$, détermination de M_S et H_C .

Après stabilisation de l'échantillon à la température d'étude, un champ magnétique d'amplitude variable est appliqué *via* des bobines supraconductrices. L'aimantation dans le sens du champ magnétique est déterminée *via* un détecteur supraconducteur (de type jonction de Josephson). Les valeurs relatives des aimantations rémanentes (M_R) et à saturation (M_S) ainsi que les champs coercitifs (H_C) et de saturation (H_S), préalablement définis, peuvent être déterminés. Si la masse d'éléments magnétiques contenue dans l'échantillon est connue, on a alors accès aux valeurs absolues de M_S et M_R . Ce dernier point est cependant source d'importantes incertitudes, comme nous le verrons par la suite. Il est donc souvent préférable de confronter cette valeur d'aimantation à saturation à celles déterminés par d'autres techniques (ex : spectroscopie Mössbauer, ajustement de courbes superparamagnétiques par une fonction de Langevin, cf Annexe 1).

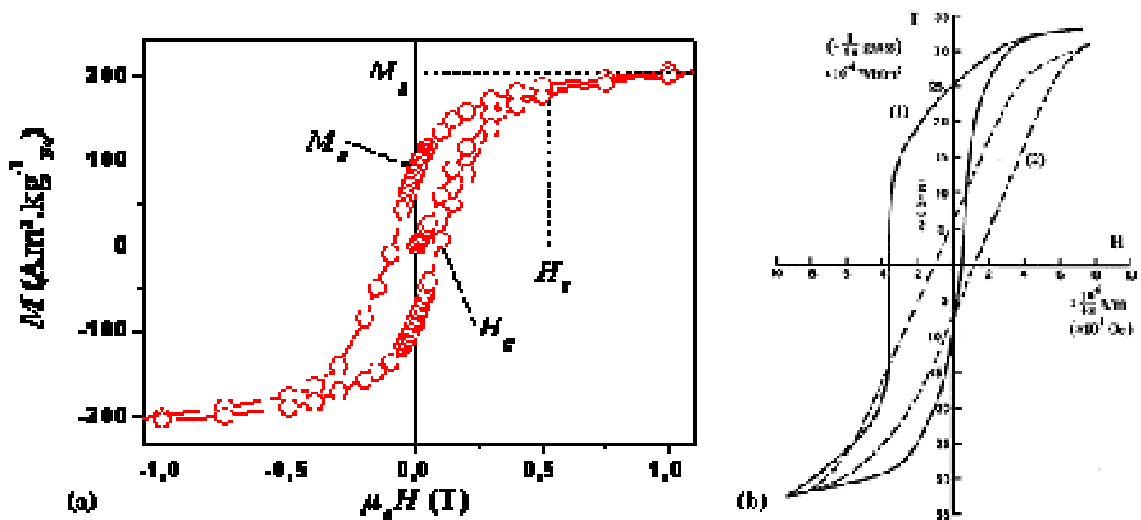


Figure I.18. (a) Cycle d'aimantation déterminé par SQUID sur des nanoparticules de fer à 2K. Les aimantations rémanentes, à saturation, et les champs coercitif et de saturation sont indiqués. (b) Cycles d'aimantation de particules de cobalt partiellement oxydées après ZFC (trait pointillé) ou après FC sous 1T (trait plein). Image extraite de la référence [34]

Pour des mesures à basses températures, le refroidissement de l'échantillon peut se faire en l'absence ou sous champ magnétique (en anglais respectivement zero field cooling ZFC ou field cooling FC). La comparaison des cycles d'aimantation obtenus après ZFC ou

FC permet de mettre en lumière une éventuelle oxydation des particules. La présence d'oxyde de surface se matérialise par un décalage du cycle après FC dû au couplage d'échange entre le cœur ferromagnétique et la couche d'oxyde antiferromagnétique (cf Figure I.18b).³⁵ De plus amples informations peuvent être trouvées dans la revue de Berkowitz.³⁴

1.3.1.2. Courbes de ZFC/FC, détermination de T_B , σ , K_{eff} et $M_S(T)$

L'échantillon est rapidement refroidi jusqu'à basse température pour atteindre le régime ferromagnétique (mode ZFC), puis un champ magnétique faible (habituellement $\mu_0 H = 1$ à 10 mT) est appliqué et l'aimantation est enregistrée lors de la remontée en température (nommé de façon abusive ZFC) puis du refroidissement sous champ (mode FC). (cf Figure I.19a).

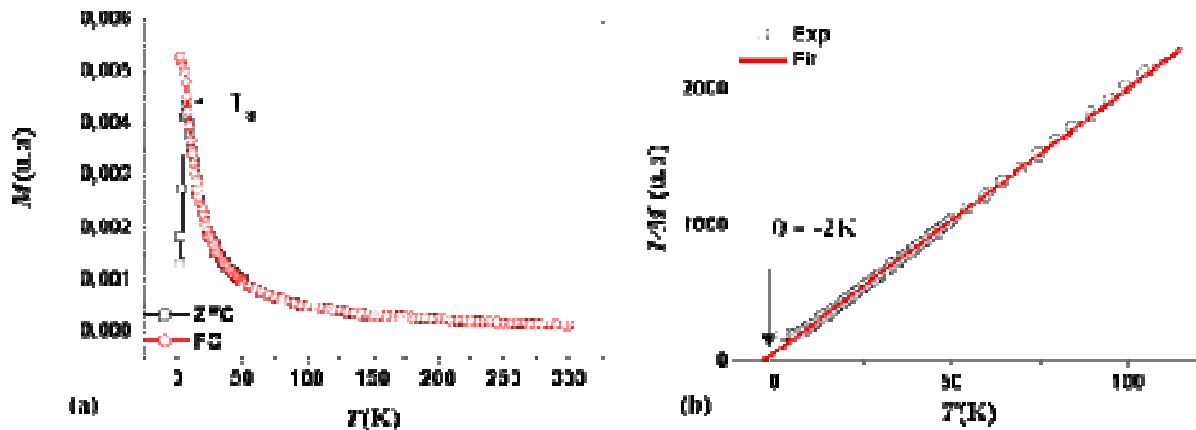


Figure I.19. (a) Mesure de susceptibilité ZFC/FC de nanoparticules de fer. La température de blocage T_B est déterminée comme le maximum de la courbe ZFC. (b) L'inverse de l'aimantation est représenté en fonction de la température. Une énergie de couplages dipolaires de -2K peut être déterminée, cf 1.3.1.2.b.

a. Température de blocage T_B et constante d'anisotropie K_{eff}

La température de blocage T_B , caractéristique de la transition superparamagnétique/ferromagnétiques est déterminée au maximum de la courbe ZFC. La constante d'anisotropie effective K_{eff} peut en être déduite d'après la relation de Néel :

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

Cette détermination est cependant peu précise car attachée à des hypothèses sur le volume V . La distribution en taille des particules est négligée et le volume souvent approximé au volume moyen déterminé par microscopie. Or en toute rigueur, le volume moyen magnétique doit être

utilisé. Il peut être déterminé, en prenant en compte la distribution de volume $f(V)$ de l'échantillon, comme correspondant au maximum de la susceptibilité magnétique, *i.e.* comme

$$\text{le volume effectif maximisant la fonction : } F(V_c) = \int_0^{V_c} \left(-1 + \frac{V}{V_c} |\ln(\omega\tau_0)^{-1}| \right) V f(V) dV \quad (19)$$

D'après Dormann *et al.* ce volume peut souvent être approximé par le ratio $\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle$ ³⁹.

Il est souvent préférable d'ajuster les courbes de susceptibilité ZFC/FC à partir du modèle de Wohlfarth,³⁶ prenant en compte la distribution de volume $f(V)$, pour remonter à l'anisotropie effective K_{eff} des particules. Ce modèle n'est cependant applicable que pour des particules sans interactions magnétiques.

b. Interaction magnétiques : température θ .

La présence d'interactions magnétiques peut être déterminée après traitement des courbes de susceptibilité ZFC/FC. En effet pour des températures supérieures à la température de blocage, *i.e.* pour des comportements superparamagnétiques, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{M(T)}{H} = \frac{\mu_0 M_S^2(T) \cdot V}{3k_B(T - \theta)} \quad (20)$$

avec M_S l'aimantation spontanée qui, pour $T = 0$ peut être approximée par l'aimantation à saturation, et θ la température d'interaction ou énergie de couplage dipolaire.

En traçant donc la loi de variation de $M^{-1} = f(T)$, nous pouvons déterminer θ comme l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses (cf Figure I.19b). La présence d'interaction complexifie l'interprétation des mesures magnétiques, des modèles plus complexes, comme celui proposé par Kachkachi *et al.*³⁷, devant être utilisés pour ajuster les courbes expérimentales.

c. Température d'irréversibilité T_{irr} , distribution de volume magnétique

Nous venons de voir que dans le régime superparamagnétique, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss, et les courbes ZFC et FC se superposent. La température d'irréversibilité T_{irr} , définie comme la température en dessous de laquelle les courbes ZFC et FC se séparent, permet de caractériser la distribution en taille de l'échantillon. M. S. Hansen et S. Mørup³⁸ ont fixé un critère d'irréversibilité tel que :

$$\chi_{FC} - \chi_{ZFC} = 0.1 \cdot \chi_{ZFC}(T_B) \quad (21)$$

avec $\chi_{ZFC}(T_B)$ la susceptibilité de la courbe « ZFC » à la température de blocage T_B . Pour des échantillons monodisperses en taille la distribution en température de blocage est faible $T_{irr} \sim T_B$ (cf Figure I.20b). Pour des échantillons polydisperses, par contre, $T_{irr} > T_B$ (cf Figure I.20a).

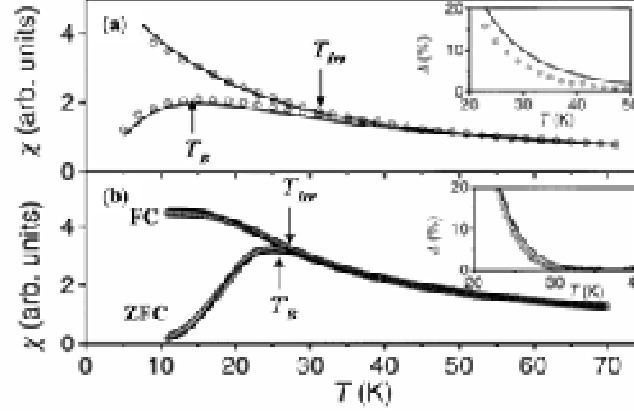


Figure I.20. Mesure de susceptibilité ZFC/FC pour des particules (a) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous $\mu_0H = 0.3$ mT et (b) amorphes de FeCo sous $\mu_0H = 0.5$ mT. En insert, $\Delta = (\chi_{FC} - \chi_{ZFC}) / \chi_{ZFC}(T_B)$. Image extraite de la référence [38].

1.3.1.3. Mesure de susceptibilité alternative : détermination de τ_0 et du produit $K_{eff}V$

Un champ magnétique alternatif de 0.3 à 0.4 mT peut être appliqué dans le SQUID par le biais de bobines pick-up, à des fréquences comprises entre 0.1 et 1500 Hz. Le comportement dynamique de l'aimantation, caractérisé notamment par sa susceptibilité alternative χ_{AC} , peut ainsi être déterminé. L'amplitude et le déphasage φ (vis-à-vis du signal d'excitation) de la susceptibilité χ mesurés par SQUID permettent ainsi de remonter aux composantes χ' et χ'' respectivement en phase et en quadrature de la susceptibilité par :

$$\chi_{AC} = \chi' + i\chi'' \text{ avec } \chi' = \chi \cos \varphi \text{ et } \chi'' = \chi \sin \varphi \quad (22)$$

On peut noter que les courbes de ZFC/FC s'apparentent à la composante en phase de la susceptibilité pour un temps de mesure $\tau_m=100$ s.

J. L. Dorman *et al.*³⁹ ont estimé la valeur du temps de relaxation limite τ_0 à partir des courbes de $\chi'(T)$ obtenues pour différentes fréquences d'excitation. La dépendance entre temps de mesure et température de blocage est ajustée d'après la relation de Néel :

$$\ln(\tau_m) = \ln(\tau_0) + \frac{\Delta}{k_B T} \quad (23)$$

Une dépendance linéaire est déterminée pour des particules sans interactions, conduisant à la détermination de τ_0 et de l'énergie de barrière moyenne ($\Delta = K_{eff} \cdot V_C$) à partir respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de cette droite⁴⁰ (cf Figure I.21a). Pour des particules de Fe_2O_3 , ils ont ainsi trouvé $\tau_0 \sim 10^{-10}$ s et $\Delta/k_B = 1050$ K.³⁹ La présence d'interactions magnétiques complexifie l'interprétation, le modèle DBF (Dormann, Bessais, Fiorani) doit en toute rigueur être appliqué afin de prendre en compte les interactions dipolaires entre nanoparticules³¹.

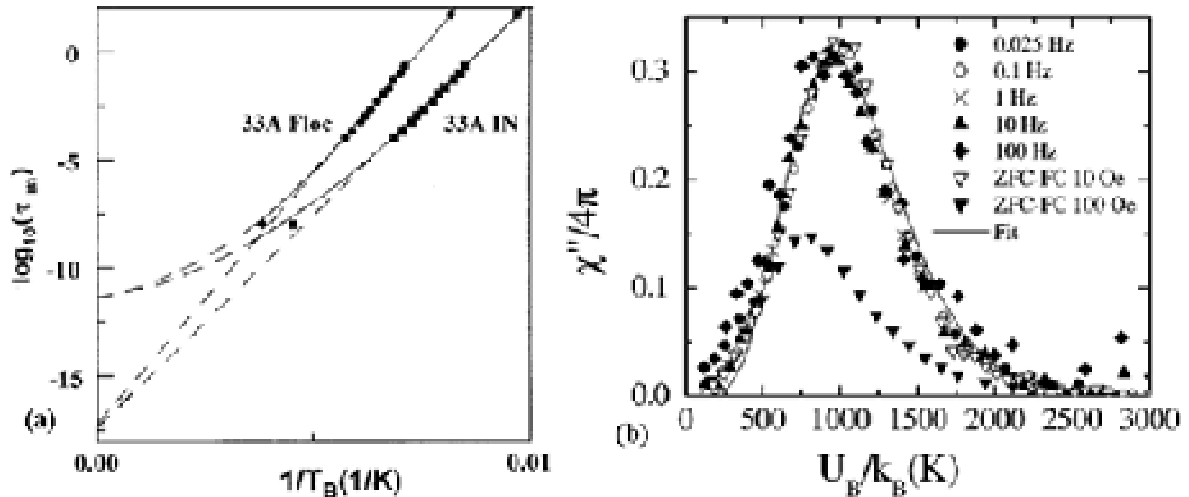


Figure I.21. (a) Temps de relaxation limite déterminé à partir de l'évolution des températures de blocage en fonction de la fréquence de mesure. La présence d'interactions magnétiques entre les particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ provoque une déviation par rapport à la dépendance linéaire attendue. (b) Distribution en énergie de barrière obtenue pour des particules de Co à partir des courbes de $\chi''(T)$. Images extraites respectivement des références [39] et [40].

Les courbes de $\chi''(T)$ mesurées pour différentes fréquences permettent quant à elle de remonter, *via* une courbe universelle, aux distributions en énergie de barrière (Δ notée ici U_B) de l'échantillon comme l'ont montré F. Luis *et al.*³² sur des particules de cobalt dans une matrice d'alumine (cf Figure I.21b). L'ajustement de cette courbe universelle à partir des modèles de susceptibilité magnétique permet de remonter à l'anisotropie effective des particules en tenant compte de la distribution en volume.

En conclusion, même si nous disposons de techniques de caractérisation performantes, la présence d'interactions magnétiques et l'influence de la distribution en taille rendent l'interprétation des données complexes. La détermination des propriétés intrinsèques clés telles que l'aimantation à saturation, l'anisotropie effective, le temps de relaxation limite sera possible mais sujette à caution. Il sera nécessaire de confronter les valeurs déterminées par le biais de différentes méthodes pour essayer de limiter les incertitudes.

1.3.2. Mesures d'hyperthermie

Dans cette partie, nous présenterons succinctement les différentes options référencées pour les mesures expérimentales de puissances spécifiques absorbées, puis nous dresserons un bilan des puissances spécifiques absorbées en fonction des matériaux utilisés.

1.3.2.1. Bancs de mesure

La puissance de chauffe peut être déterminée à partir de la vitesse d'échauffement mesurée pour un système calorifugé, composé de n constituants (solvant, ligands, particules...) et placé dans un champ magnétique alternatif par :

$$SAR(W.g^{-1}) = \frac{\sum_i C_{Pi} m_i}{m_{magn}} \frac{\Delta T}{dt} \quad (24)$$

avec C_{Pi} et m_i respectivement la chaleur spécifique massique et la masse du $i^{\text{ème}}$ constituant, m_{magn} la masse de matériau magnétique et $\Delta T/dt$ la vitesse d'échauffement, souvent déterminée comme la pente à l'origine. Cette vitesse d'échauffement étant déterminante pour évaluer les puissances de chauffe des particules, les sondes de température choisies s'avèrent cruciales. Aux sondes résistives, de type résistance de platine ou thermocouples,⁴¹ qui s'auto-échauffent dans un champ magnétique alternatif, sont souvent préférées des thermomètres à alcool⁴² ou des fibres optiques insensibles à l'environnement électromagnétique.^{43,44}

Outre la mesure de température, un banc d'hyperthermie repose sur l'excitation des particules par un champ magnétique alternatif. Deux approches sont développées :

- une bobine, traversée par un courant alternatif, permet de générer un champ homogène en son centre, d'amplitude :

$$B = \mu_0 \frac{N}{L} i \quad (25)$$

avec N le nombre de spires, L la longueur du solénoïde, et i l'intensité du courant alternatif.

- un électroaimant, composé d'une bobine et de pièces polaires, qui permettent de confiner les lignes de champ magnétique et d'obtenir une bonne homogénéité au niveau de

l'entrefer (cf Figure I.22). Cette seconde approche a notamment été privilégiée pour le prototype clinique développé à Berlin par l'équipe du professeur A. Jordan.⁴⁵

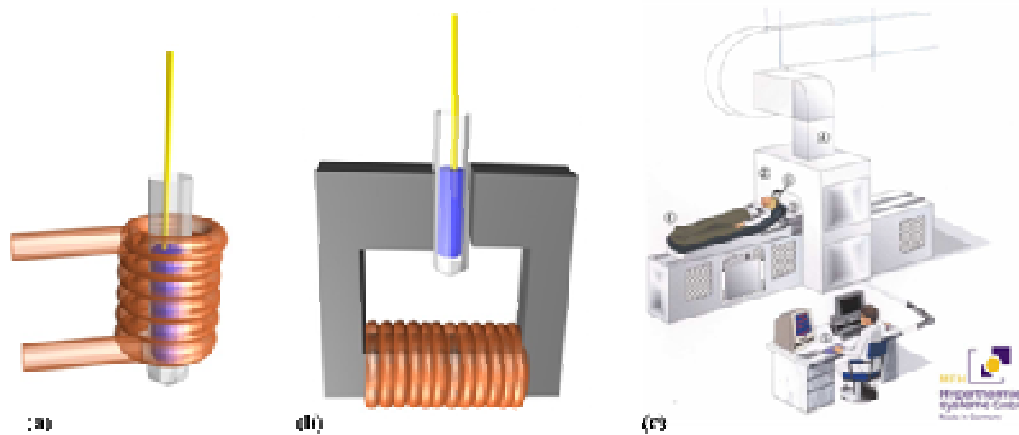


Figure I.22. Schéma de principe (a) d'une bobine ou (b) d'un électroaimant parcouru par un courant alternatif. L'échantillon à mesurer est placé dans la zone d'homogénéité du champ magnétique. (c) Schéma du prototype à taille humaine développé à Berlin. Image extraite de la référence [45].

Le passage d'un fort courant alternatif dans ces bobines ou ces électroaimants requiert une technologie particulière. Des générateurs RF à forte puissance sont souvent utilisés permettant, après optimisation du système, d'obtenir des champs de 40 à 80 mT. Cependant ces générateurs sont coûteux et généralement accordé pour une fréquence de travail unique.^{9,46} Quelques équipes disposent de systèmes ajustables en fréquence basés sur l'utilisation d'un circuit RLC résonant couplé à un amplificateur de puissance. Des gammes de fréquences entre 0 et 1.5 MHz peuvent ainsi être obtenues tout en conservant une amplitude de champ importante (jusqu'à 30 mT).^{43,47,48} Néanmoins, peu de détails techniques sur leurs systèmes sont présentés dans ces références.

1.3.2.2. Puissances dissipées relevées pour diverses particules magnétiques.

a. Particules à base d'oxyde de fer

Les oxydes de fer magnétiques comme la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{27,49}), la magnétite (Fe_3O_4 ^{43, 50, 51,52}) et les oxydes de composition intermédiaire (Fe_xO_y ⁵³), sont des matériaux de choix pour l'hyperthermie du fait de synthèses maîtrisées (détaillées dans la suite de ce chapitre) et de leur non toxicité. Un tableau récapitulatif (cf. Tableau I.2) présente les valeurs de puissance dissipée (SAR) exprimées en watts par gramme de matériau, dernièrement

relevées dans la littérature en fonction des propriétés des particules utilisées et des paramètres du champ magnétique appliqué. Les modèles phénoménologiques d'échauffement sont indiqués si ceux-ci sont présentés par les auteurs. Les pertes ferromagnétiques sont difficiles à définir étant donné les informations dont nous disposons. Si des dépendances en H^3 ont été mesurées nous avons attribué ces pertes ferromagnétiques à un mécanisme de déplacement de parois (noté D dans les tableaux ci-dessous).

Pour une plus grande lisibilité des résultats, il est important d'adopter une normalisation de la puissance dissipée, celle-ci étant fonction des paramètres du champ appliqué. Ces nanoparticules n'ayant pas été soumises à une même excitation, nous avons extrapolé les valeurs expérimentales pour obtenir la puissance pour un champ de 12,5 mT à 100 kHz (valeurs utilisées par A. Jordan dans son prototype à taille humaine⁴⁵). Des relations empiriques classiques $SAR = a.f.H^2$ ou $SAR = f.H$ pour des particules respectivement superparamagnétiques ou ferromagnétiques ont été utilisées si les auteurs ne faisaient pas explicitement référence à d'autres modèles. Il est important de se souvenir que ces relations ne sont qu'approximatives et n'ont qu'une portée restreinte, elles nous permettront cependant une comparaison qualitative des puissances relevées.

Le rôle primordial du mouvement brownien a été clairement démontré, notamment par Hergt *et al.*⁴⁹ en comparant les propriétés de particules libre de tout mouvement et celles de particules fixées dans un gel, de type agar-agar. Les puissances spécifiques absorbées sont drastiquement réduites pour les particules superparamagnétiques lorsque la relaxation de Brown est éliminée.

Majetich *et al.*²⁷ ont montré que pour des particules de maghémite de 10.7 ± 1.7 nm, superparamagnétiques à 140 kHz, des interactions magnétiques étaient primordiales pour observer le moindre échauffement. Ces interactions permettent de décaler la fréquence de résonance des particules et ainsi d'obtenir un comportement collectif ferromagnétique. D'après les auteurs, les pertes ferromagnétiques sont bien supérieures aux pertes superparamagnétiques, comme les modèles théoriques présentés au paragraphe précédent le prouvent.

	Taille (nm)	Propriétés magnétiques		Champ magnétique		Puissance dissipée		Modèle		Références
		Ms (Am ² kg ⁻¹)	μ ₀ Hc (mT)	f (kHz)	μ ₀ H _{max} (mT)	SAR (W/g)	SAR norm	Pertes	Modèle SAR =	
Fe _x O _y	90+/-20			153	130	642	40	B	aH ⁿ , n∈ [1-1,25]	Grüttner 2007 ⁵³
	30+/-10					438	27	B		
	16 19.3			410	13	43 48	9.5 10.7	F+B		Müller 2007 ⁵⁴
	30+/-5		8.7	410	12.5	960	234	F+B		Hergt 2005 ⁵⁵
Fe ₃ O ₄	8			410	8	75	45	N	aH ²	Hiergeist 1999 ⁵²
	100					85	79	D+B	aH ³	
	6			63	8.8	50	160	N	aH ²	Wang 2005 ⁴³
	10					123	393	N		
	50	76	155	55	20	4.5	5	F		Gu 2007 ⁵⁰
	20	51	0			76	54	N+B	aH ² -aH	
	10.6+/-1.7			140	10	0	0			Majetich 2007 ²⁷
	9-10	64.5	0	300	18	120	19.3	B+N		Pradhan 2006 ⁵⁸
γ-Fe ₂ O ₃	5.3, w=0.19			700	31	4	0.1	N	afH ² -aH ²	Fortin 2007 ⁴³
	16.5, w=0.43					1650	38	N+B		
	7.45, w=0.35			700	31	203	4	N	af effet σ	Fortin 2008 ²⁶
	15.3+/-4.9		1	410	14	600	116	N+B	afH ² - af ² H ²	Hergt 2004 ⁴⁹
	9	50	0.3	300	15	140	32	N+B	afH ²	Baker 2006 ⁴¹
	25	55	9.5			250	58			
	15-20	65		250	15	188	52	F		Baker 2007 ⁶²
	100-150			880	9	42	12.8			Brusentsov 2001 ⁵⁶
9.5+/-4			140	10	9.2*	10.3	F	Interactions	Majetich 2007 ²⁷	

Tableau I.2. SAR mesurées sur des oxydes de fer, (* SAR calculées d'après les résultats expérimentaux décrits, B : relaxation de Brown, N : relaxation de Néel, F : pertes ferromagnétiques et D : par déplacement de parois. σ : distribution en taille) w : paramètre de la distribution LogNormal.

Il est intéressant de noter que les meilleurs résultats obtenus l'ont été pour des particules monodisperses en taille entre 15 et 30 nm, synthétisées par voie chimique ou par des bactéries (magnétosomes). Malgré l'absence de caractérisation des températures de blocage ou de l'anisotropie effective, nous pouvons supposer que ces tailles correspondent à des particules à la limite superparamagnétique/ferromagnétique ou légèrement ferromagnétiques.

b. Particules à forte aimantation à saturation

De nouveaux matériaux présentant des aimantations à saturation supérieures à celles des oxydes sont étudiés afin de maximiser les puissances de chauffe obtenues. Le rôle crucial de l'aimantation à saturation est en effet mis en lumière dans les deux modèles, de Stoner-Wohlfarth ($SAR \sim M_S$) et de réponse linéaire ($SAR \sim M_S^2$). Les premiers résultats obtenus sur des ferrites (de cobalt,^{48,57} de manganèse⁵⁸ ou de nickel⁴⁷), des alliages à base de fer (FeCo,^{33,59} FePt,⁶⁰ ...) ou encore des particules métalliques (Fe,^{61, 62} Co⁶³) sont résumés dans le Tableau I.3.

	Taille (nm)	Propriétés magnétiques		Champ magnétique		Puissance dissipée		Modèle		Références
		Ms (Am ² kg ⁻¹)	$\mu_0 H_c$ (mT)	f (kHz)	$\mu_0 H_{max}$ (mT)	SAR (W/g)	SAR norm	Pertes	Modèle SAR =	
Co	7	76		400	16 30	500 1300	76 56	B+N	aH ²	Zeisberger 2007 ⁶³
Fe	100	186	158	300	15	30	5.8	D		Baker 2006 ⁴¹
	1000-2500			880	9	21	6.3	D		Brusentsov 2001 ⁵⁶
Fe@Fe Ox	15	90		250	15	345	96	F		Baker 2007 ⁶²
CoFe ₂ O ₄	18	61	240	108	80	160	3.6	F	Effet T sur cycle	Veverka 2007 ⁵⁷
	41	66	660			10	0.2			
	9+/-2.4	2.4*		70-1700	1.8	16*	?	B+N	aH ²	Skumiel 2006 ⁴⁸
	3.9, w=0.4	320*		700	31	40	0.9	B		Fortin 2007 ⁴³
	9.1, w=0.2					360	8.3			
9.7, w=0.35			700	31	440	71	B	Indép. f	Fortin 2008 ²⁶	
Mn Fe ₂ O ₄	9-10	59	0	300	18.8	37	5	B+N		Pradhan 2006 ⁵⁸
Mn Fe ₂ O ₄	10-11	58.2	0	300	18.8	97	14.2	B+N		Pradhan 2006 ⁵⁸

Tableau I.3. SAR mesurées sur les particules à fort Ms. (exprimées en W/(g de métal)). Les notations utilisées sont identiques à celles du Tableau I.2. w : paramètre de la distribution LogNormal

Les premiers résultats obtenus pour des matériaux à forte aimantation à saturation sont prometteurs (1300 W/g à 400 kHz, 30 mT^{23,63} pour des particules de Co), mais un travail concernant la monodispersité des échantillons reste cependant encore à fournir. Les propriétés des particules de fer restent pour l'instant très en deçà des performances de leurs oxydes, présentées dans le Tableau I.2, car leur taille n'est pas adaptée. En effet les particules pour l'instant testées sont de tailles micrométriques⁵⁶ ou au mieux submicrométriques,⁴¹ largement supérieures à la taille critique monodomaine. L'optimisation des puissances spécifiques

absorbées passe donc certes par une augmentation de l'aimantation à saturation mais aussi par un contrôle de la taille (pour favoriser les configurations monodomaines) et de la monodispersité.

c. Particules « intelligentes » : auto-régulation de leur échauffement

Le contrôle et l'auto-régulation de l'échauffement *in vivo* est un défi à relever pour éviter les nécroses de cellules saines. Les gammes de température utilisées en thermoablation (>50°C) permettent la nécrose de cellules cancéreuses mais également peuvent endommager les cellules saines en périphérie. Le contrôle de cet échauffement, *via* une optimisation des conditions d'excitation des particules (f , H_{max} et temps d'exposition) ou *via* des particules « intelligentes » est donc primordial.

Cette dernière approche, notamment développée par Duguet *et al.*⁶⁴, consiste en l'élaboration de particules dont la température de Curie (T_C) est proche des températures d'utilisation visées. Au-delà de cette T_C le matériau perd ses propriétés magnétiques et par conséquent ne produirait plus d'échauffement. Ces matériaux sont essentiellement des pérovskites de manganèse dont la température de Curie peut être contrôlée par la taille des cristallites^{65,66} (cf. Tableau I. 4).

	Taille (nm)	Propriétés magnétiques		Champ magnétique		Puissance dissipée		Modèle		Références
		Ms ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	Tc (°C)	f (kHz)	$\mu_0\mathbf{H}_{max}$ (mT)	SAR (W/g)	SAR norm	Perte	Modèle SAR =	
CuNi	130		40-60	410	30	12	0.5	N+B		Kuznetsov 2007 ⁶⁷
La _{1-x} Na _x MnO ₃	50-70	25	47	440	35	34	1	D		Shlyatkin 2007 ⁶⁶
La _{1-x} Sr _x MnO ₃	30	26	64	108	88	31	0.6	F	aH ² puis aH	Pollert 2007 ⁶⁵
	49	42	76	108	88	100	1.8			
	52	42	80	108	88	552	10.3			Vasseur 2006 ⁶⁸

Tableau I. 4. SAR mesurées sur des particules ayant une T_C proche de la température visée.

Des températures de Curie entre 40 et 80°C ont déjà été obtenues, permettant une nette régulation de l'échauffement des particules sous champ magnétique. Cependant les faibles puissances dissipées enregistrées jusqu'alors (à l'exception des 552 W/g reportée par Vasseur *et al.*⁶⁸) requièrent encore une phase d'optimisation pour permettre des échauffements *in vivo* suffisant tout en limitant la concentration des nanoparticules introduites.

Conclusion :

Cette première partie a mis en lumière comment les processus d'aimantation conduisent à l'hyperthermie. Nous nous sommes principalement focalisés sur les nanoparticules monodomaines, *i.e.* dont la taille est inférieure à la taille critique, qui devraient présenter des propriétés plus intéressantes que les particules multidomaines.

Deux modèles extrêmes, celui de Stoner-Wohlfarth pour des particules ferromagnétiques sous fort champ et celui de réponse linéaire pour des particules sous champ faible, montrent l'importance de certaines propriétés intrinsèques :

- l'aimantation à saturation
- la constante d'anisotropie
- le volume magnétique
- la dispersion en taille

Certaines techniques de caractérisation magnétique nous permettront d'avoir accès à ces propriétés. Les valeurs déterminées devront cependant être traitées avec prudence car la présence d'interactions magnétiques peut fortement modifier les interprétations.

La détermination expérimentale des propriétés d'hyperthermie *via* la mesure d'échauffement est donc cruciale ; les études menées sur différents matériaux s'accordent sur la nécessité d'avoir des particules monodisperses en taille, et donc des propriétés homogènes, pour obtenir des puissances de chauffe élevées.^{26,69} Les plus fortes valeurs relevées dans la littérature sont obtenues pour des particules d'oxydes de fer de 30 nm provenant de synthèses chimiques suivies de processus de séparation de taille (600 W/g à 400 kHz, 13 mT),⁴⁹ ou pour des nanoparticules de Fe₃O₄ produites par des bactéries (magnétosomes 960 W/g à 410 kHz, 12.5 mT).⁵⁵ Des particules à la transition superparamagnétique/ferromagnétique semblent donc optimales.

2. Synthèse de nanoparticules magnétiques

La précédente partie a mis en avant l'importance de propriétés magnétiques optimisées (M_S , K_{eff} , τ_N) et du contrôle de la taille des particules, au travers de la taille moyenne et de la distribution en taille (σ). Nous allons désormais axer la suite de ce chapitre sur les méthodes de synthèse permettant d'atteindre ces objectifs, en mettant l'accent sur les notions de gamme de taille accessible, de monodispersité en taille et d'aimantation à saturation. Alors que des méthodes de synthèse en phase gaz ou solide, souvent appelées synthèse « physiques », permettent d'obtenir des nanoparticules sous forme de poudre⁷⁰ ou déposées sur un substrat,⁷¹ nous nous focaliserons plutôt sur les synthèses en phase liquide qui donnent, le plus souvent, directement des solutions colloïdales.^{72,73,74}

Après avoir présenté les principes et modèles généraux de la synthèse en solution, en présentant le rôle joué par certains paramètres expérimentaux cruciaux pour le contrôle de la monodispersité en taille, nous dresserons un état des lieux des principales méthodes de synthèse utilisées et des produits obtenus. Nous nous focaliserons sur le fer et ses oxydes magnétiques (magnétite : Fe_3O_4 et maghémite : $\gamma-Fe_2O_3$) qui semblent les matériaux les plus appropriés pour une application *in vivo*.

2.1. Principes généraux de la synthèse de nanoparticules en solution

2.1.1. Stabilisation de solution colloïdale

L'obtention de solution colloïdale stable, *i.e.* de nanoparticules dispersées dans un solvant, est certes notre objectif pour une visée applicative en hyperthermie, mais c'est également le défi, plus vaste, de toute synthèse en phase liquide. Pour prévenir l'agrégation de particules, l'ajout de stabilisants est nécessaire. Trois grands types de stabilisations sont envisageables (électrostatiques, stériques ou électrostériques) pour contrecarrer les forces subies par des nanoparticules placées dans un solvant. Trois principales peuvent être distinguées :

- (i) la gravité qui tend à faire précipiter les particules
- (ii) l'agitation thermique qui s'oppose à la précipitation.

- (iii) les interactions attractives (respectivement répulsives) entre particules (de type électrostatiques (Van der Waals, et magnétiques) qui tendent à les agréger (resp. à les disperser).

Pour des particules de petite taille (par exemple 10 nm pour des NPs de fer), l'agitation thermique est du même ordre de grandeur que la gravité,¹⁶ la précipitation est donc contrecarrée. Cependant l'aggrégation de NPs sous l'effet d'interactions attractives semble plus problématique. Sous l'effet de cette aggrégation, les NPs peuvent précipiter et rapidement coalescer pour donner des particules plus grosses et énergétiquement plus stables. Le rôle des stabilisants est donc surtout de prévenir l'aggrégation et la coalescence des NPs.

2.1.1.1. Stabilisation électrostatique

Des composés ioniques peuvent être introduits dans le milieu réactionnel afin de stabiliser les particules, l'idée étant d'obtenir des objets de charges opposées qui se repoussent. Les particules sont alors entourées par une double couche ionique composée d'une couche fixe (ou couche de Stern), correspondant aux ions adsorbés à la surface des particules, et d'une couche externe diffuse, zone « tampon » entre la particule chargée et le solvant (cf. Figure I.23).

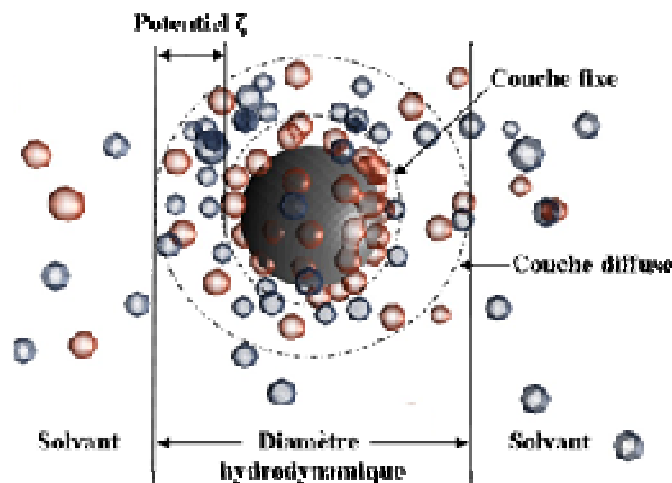


Figure I.23. Schéma de principe de la stabilisation électrostatique d'une particule par des anions en bleu et des cations en rouge.

Ce mode de stabilisation, utilisé notamment dans le cas de solutions aqueuses, peut être caractérisé par la mesure du potentiel Zeta, qui correspond à la différence de potentiel entre la couche de Stern et le plan de cisaillement (*i.e.* plan séparant les ions sous influence de la particule, des ions de la solution⁷⁵). Plus la valeur absolue de ce potentiel est élevée, plus la

charge de surface est grande et meilleure est la répulsion entre nanoparticules. Le diamètre hydrodynamique est quant à lui défini comme la distance séparant les plans de cisaillement que l'on approxime souvent par l'extrémité de la couche diffuse.⁷⁶

2.1.1.2. Stabilisation stérique

La répulsion entre particules n'est cette fois plus assurée par des charges électrostatiques mais par un effet d'encombrement stérique, c'est-à-dire qu'en surface des particules, des polymères organiques sont adsorbés et forment une barrière mécanique empêchant la coalescence (cf Figure I.24). Les polymères utilisés peuvent être choisis de façon à présenter à la fois une affinité avec la surface des NPs et avec le solvant, donnant ainsi une meilleure solubilité du couple NP / polymère. Des polymères de type Poly(p-phenylene oxide) (PPO) et polyvinylpyrrolidone (PVP) ont ainsi notamment été utilisés dans des solvants organiques apolaires (comme le toluène ou le mésitylène).⁷⁷

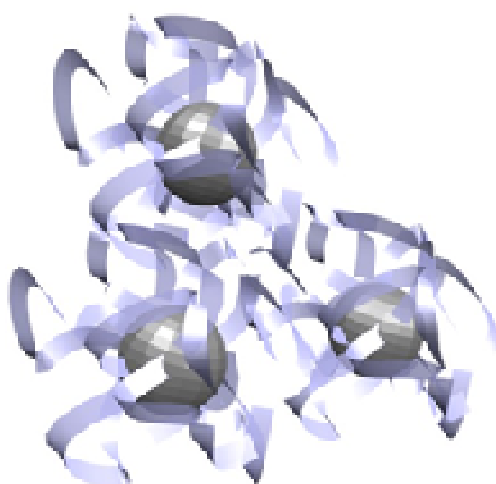


Figure I.24. Schéma de stabilisation de NPs par des polymères.

2.1.1.3. Stabilisation électrosterique ou micellaire

La stabilisation électrosterique fait intervenir les deux modes précédemment décrits. Des agents stabilisants amphiphiles, *i.e.* présentant une tête polaire et une chaîne organique apolaire (responsable de l'encombrement stérique), peuvent ainsi être utilisés (cf Figure I.25a). Ces ligands sont souvent choisis de telle manière à présenter une forte affinité de leur tête polaire avec la surface des nanoparticules, alors que leur chaîne organique pointe vers le solvant. Des ligands de type acide carboxylique ou amine sont ainsi fréquemment employés pour stabiliser des nanoparticules, métalliques ou d'oxydes, dans des solvants apolaires.^{78,79} Si

cette stabilisation peut se faire lors d'un traitement post-synthèse,^{80,81} un ajout de ces ligands au cours de la réaction permet dans certains cas d'obtenir des nanoparticules monodisperses en taille, *i.e.* des distributions en taille avec de faibles déviations ($< 5\%$)^{82,83,84}.

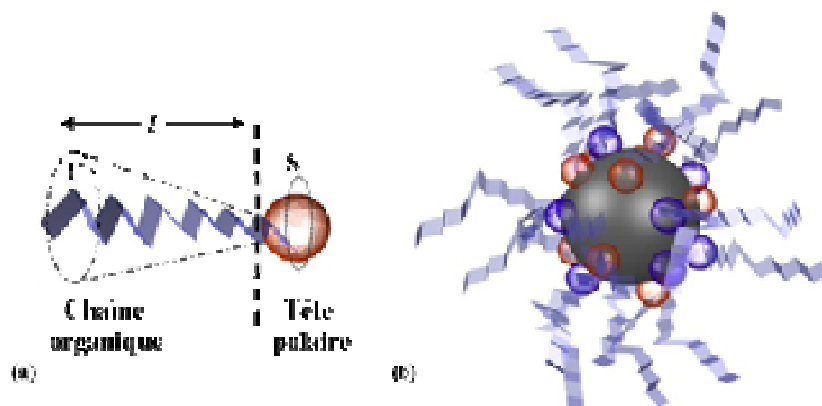


Figure I.25. (a) Représentation schématique d'un ligand amphiphile, (b) Schéma de stabilisation électrostatique d'une nanoparticule.

Le choix des ligands amphiphiles à utiliser pour un couple {nanoparticule / solvant} est notamment dicté par leur paramètre d'empilement p , défini à partir de la surface de leur tête polaire S , la longueur l et le volume V de leurs chaînes aliphatiques (cf Figure I.25a). Des longues chaînes aliphatiques sont ainsi préconisées pour la stabilisation dans des solvants apolaires.

Le choix du mode de stabilisation, critique pour l'obtention de solutions dispersées de nanoparticules, sera fonction des paramètres de synthèse tels que le couple {nanoparticule / solvant} utilisé. Des stabilisations stériques ou électrosteriques seront souvent privilégiées pour des solvants de faible polarité (type alcane, toluène, mésitylène), alors que la stabilisation électrostatique est plutôt préconisée pour des synthèses en milieu aqueux.

2.1.2. Mécanisme de croissance (Nucléation / Croissance)

Ayant pour objectif l'élaboration de particules de fer pour une application en hyperthermie, deux critères doivent être atteints : une distribution en taille étroite et des propriétés magnétiques optimisées, *i.e.* une taille proche de la transition superparamagnétique/ferromagnétique et une aimantation à saturation élevée. Pour essayer de cerner les paramètres expérimentaux cruciaux pour le contrôle de la morphologie des nanoparticules nous allons nous intéresser aux quelques modèles de croissance proposés.

2.1.2.1. Théorie classique de nucléation / croissance

La théorie classique de nucléation (CNT⁸⁵) repose sur un calcul thermodynamique de la stabilité de nuclei, *i.e.* de clusters ou agrégats d'atomes. L'énergie de formation de tel nuclei est un compromis entre une énergie de liaison entre atomes, stabilisante, et une énergie d'interface entre ce nuclei et son environnement, déstabilisante. Une taille critique peut ainsi être définie, en dessous de laquelle l'énergie d'interface prend le pas, conduisant à la dissolution du nuclei. Pour des tailles supérieures par contre, l'énergie de liaison prime, le nuclei est stable et croît. (cf Figure I.26a). Cette taille critique est donc cruciale.

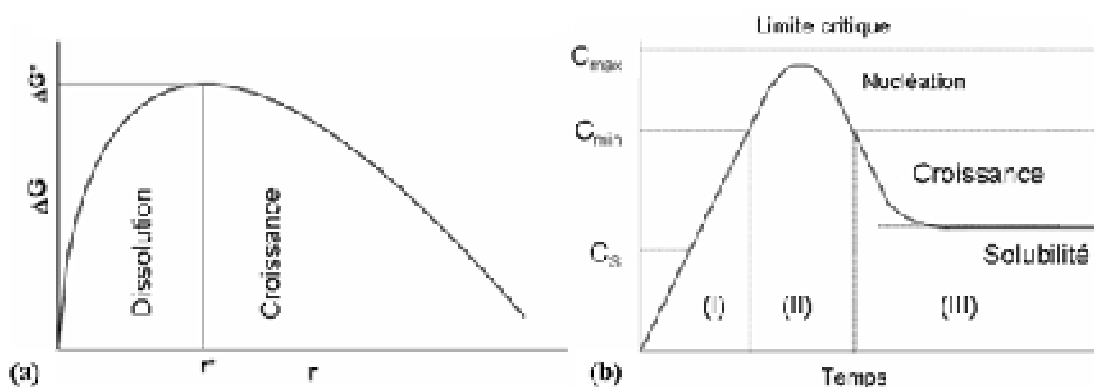


Figure I.26. (a) Energie libre (ΔG) d'un cluster en fonction de son rayon r , r^* étant le rayon critique pour lequel ΔG est maximum⁸⁵, (b) Mécanisme de nucléation de NPs de soufre proposé par LaMer. La concentration en soufre est représentée en fonction du temps⁸⁶. Image extraite des références [85] et [86].

LaMer⁸⁶ a utilisé cette théorie pour décrire la formation de particules de soufre à partir du précurseur de thiosulfate de sodium. Il propose un modèle de croissance en trois étapes, schématisé sur la Figure I.26b, reposant sur la variation de la concentration en soufre au cours du temps :

- (I) la concentration en soufre augmente progressivement, par décomposition du précurseur, jusqu'à atteindre une concentration critique de sursaturation (C_{\min}).
- (II) la nucléation homogène intervient et s'accompagne d'un appauvrissement de la solution en soufre, qui repasse sous le seuil de sursaturation
- (III) la croissance des nuclei intervient par diffusion des atomes de soufre dans la solution, on parle alors de croissance atome par atome, ou par coalescence de deux nuclei. (cf. Figure I.27).

Contrairement à la théorie classique de nucléation, LaMer ne fait pas intervenir explicitement la taille critique de nuclei mais plutôt une concentration de sursaturation en soufre (qu'il nomme monomère). La nucléation n'intervient que lorsque la concentration en soufre est suffisante pour vaincre la barrière en énergie liée à la formation de nuclei stables, ΔG^* .⁸⁵ Une approche quantitative de cette concentration et taille critique, bien que possible (d'après l'équation de Gibbs et la théorie CNT) reste discutable. En effet les énergies de liaison et de surface étant non documentées dans le cas de nanoparticules, les valeurs du massif sont utilisées, ce qui entraîne une large erreur.

La croissance, quant à elle, peut être gouvernée par deux mécanismes principaux :

- (i) la croissance homogène atome par atome ou
- (ii) la coalescence de deux germes.

Ces deux mécanismes influencent fortement la distribution en taille des particules finalement obtenue (cf Figure I.27). Ainsi une croissance atome par atome va conduire à des particules avec une distribution en taille de type gaussienne, caractérisée par la taille moyenne et sa largeur à mi-hauteur σ . Cette largeur σ est fortement corrélée à la durée de l'étape de nucléation : plus celle-ci sera longue, plus la durée de l'étape de croissance entre nuclei pourra être différente pour le premier et le dernier nucléi formé. Le second mécanisme de croissance, par coalescence, favorise plutôt des distributions de type log-Normal (caractérisée par la taille moyenne et la déviation standard w), généralement plus larges et pouvant même présenter populations. Ces deux modèles montrent que la taille critique (ou la concentration de sursaturation) et la durée de l'étape de nucléation sont déterminantes pour avoir une distribution en taille étroite.

Dans l'objectif de nanoparticules monodisperses en taille, des procédés de nucléation rapides, ou « flash », seront à privilégier, une nucléation lente ou multiple, *i.e.* intervenant pendant la phase de croissance, pouvant conduire à des particules polydisperses, voire à plusieurs populations. L'une des méthodes utilisées classiquement pour y parvenir est l'injection d'une forte concentration de monomères à haute température (procédé de hot injection⁷²), l'étape de nucléation étant limitée par la chute de la température et de la concentration en dessous de seuils critiques. Il est souvent conseillé de favoriser une croissance homogène pour obtenir des particules monodisperses en taille.

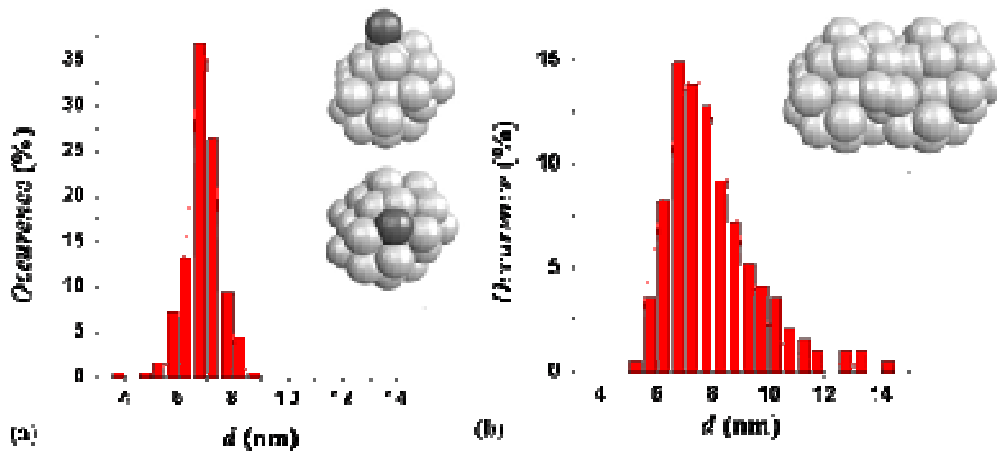


Figure 1.27. Exemple de distribution en taille de particules de fer (a) de type gaussienne avec $d_{moy} = 6.9 \text{ nm}$ et $\sigma = 0.5 \text{ nm}$ ou (b) de type LogNormal avec $d_{moy} = 7.6 \text{ nm}$ et $w = 0.15$. En insert vue schématique des modes de croissance atome par atome ou par coalescence.

Etant confronté à l'absence d'approche quantitative théorique rigoureuse concernant les nanoparticules, seules des approches empiriques de la nucléation et de la croissance sont actuellement référencées. Nous allons dresser un bilan des mécanismes proposés pour les matériaux semi-conducteurs fort étudiés, puis sur les matériaux métalliques, objets de nos travaux. Nous nous intéresserons particulièrement au contrôle possible de la taille et de la forme des particules.

2.1.2.2. Mécanismes empiriques : contrôle de la taille

a. Nanoparticules semiconductrices

Le contrôle de la taille de particules semi-conductrices étant un enjeu pour le contrôle de leurs propriétés de luminescence, beaucoup d'études *in situ* ont été menées pour comprendre et maîtriser les mécanismes qui gouvernent la synthèse. La luminescence des particules étant fonction de leur taille, un suivi cinétique de la réaction par spectroscopie UV-visible est possible.

Peng et Alivisatos⁸⁷ ont ainsi montré que pour des particules de CdSe et d'InAs obtenues à haute température, une nucléation flash était suivie d'une croissance contrôlée par la concentration en monomère. Ils ont ainsi distingué deux phases de croissance :

(i) la première, appelée phase de focalisation en taille, intervient pour des concentrations en monomères élevées. Toutes les particules croissent, ce qui s'accompagne d'un appauvrissement de la solution en monomères.

(ii) La déplétion en monomères modifie la stabilité relative des particules. La taille critique, définie d'après le modèle CNT, augmente conjointement à la chute de concentration. Les petites particules, instables, vont se dissoudre au profit de la croissance des plus grosses. La distribution en taille des particules s'élargit, Peng parle alors de phase de défocalisation en taille, qui n'est autre qu'un mûrissement d'Ostwald classique.

La concentration en monomère qui modifie la taille critique de stabilité des particules est donc un paramètre clé à contrôler pour favoriser des particules monodisperses, *i.e.* pour éviter ce mûrissement.

Peng^{88,89} a ensuite montré que la croissance (notamment la phase de focalisation) était régie par un mécanisme de diffusion (cf Figure I.28a), c'est-à-dire qu'elle dépend du flux de « monomère » (*i.e.* atomes, précurseurs... cette notion n'est que trop rarement définie) autour d'une nanoparticule. Le gradient de concentration entre la solution mère (C_b) et la surface de la nanoparticule (C_s) est décrit *via* une sphère de diffusion. La vitesse de croissance est alors uniquement contrôlée par le flux de monomère au travers de cette sphère (cf Figure I.28a)

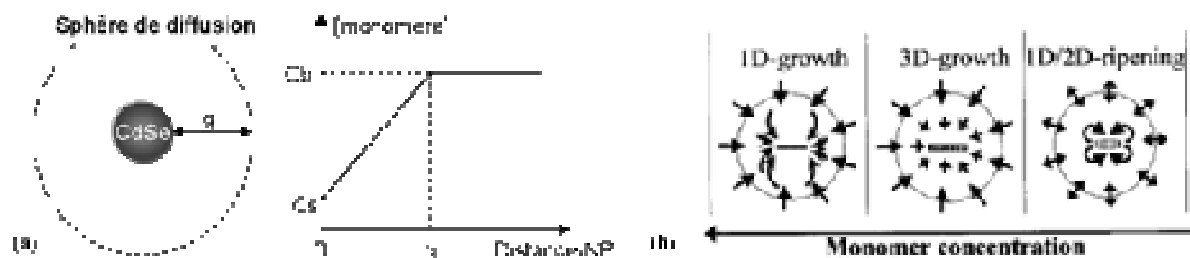


Figure I.28. (a) Schéma de croissance contrôlée par diffusion, sphère de diffusion et concentration en monomère en fonction de la distance à la nanoparticule, (b) Mécanisme de croissance intervenant pendant la phase de « focalisation » : croissance 1D puis 3D et mûrissement intraparticulaire.

Enfin, un mécanisme très intéressant de mûrissement intraparticulaire, ou *digestive ripening*, a été mis en évidence.⁹⁰ Contrairement au mûrissement classique d'Ostwald qui intervient pour de faibles concentrations en monomère, ce mécanisme de réorganisation des atomes au sein d'une particule a lieu pendant la phase de focalisation. Basée sur la réactivité des différentes faces cristallographiques, il permet, dans le cas de CdSe, de passer de formes thermodynamiquement métastables (bâtonnets) à stables (sphères) en favorisant des énergies de surface minimales. Le flux de monomère s'étant progressivement tarit, la croissance passe ainsi d'un régime cinétique (croissance 1D) à thermodynamique (mûrissement intra-particule) minimisant l'énergie totale des particules, en favorisant les seules faces énergétiquement stables.

b. Nanoparticules métalliques

Weller *et al.*⁹¹ ont développé un mécanisme simple d'après l'étude de nanoparticules de CoPt_3 , obtenues par thermodécomposition. Partant du résultat que le diamètre des particules finales augmentait si la réaction était menée à plus basse température ou en présence d'une concentration plus forte de stabilisants et n'ayant pas observé de mûrissement (défocalisation) au cours du temps, ils ont expliqué leurs résultats par un mécanisme de nucléation / croissance (cf. Figure I.29). La phase de nucléation en est la clé de voûte, contrôlant la taille finale des objets. Ainsi plus cette nucléation est lente par rapport à l'étape de croissance, plus les monomères alimentent la croissance des premiers nuclei et non plus de nouvelles nucléations, les particules finalement obtenues sont volumineuses. Inversement si cette nucléation est rapide, toujours par rapport à l'étape de croissance, seule une faible quantité de monomère alimente leur croissance, conduisant à de plus petites particules.

Or les conditions de synthèse influencent fortement cette phase de nucléation : une diminution de température ou une forte concentration d'acide la ralentissent (les complexes organométalliques forment, en présence d'acide organique, des espèces plus stables). Ils augmentent en effet la concentration de sursaturation C_S et la taille critique des nuclei stable r^* . Or ces paramètres influencent le nombre de nuclei stables et en passe de croître, c'est à dire la taille moyenne des particules obtenues en fin de synthèse.

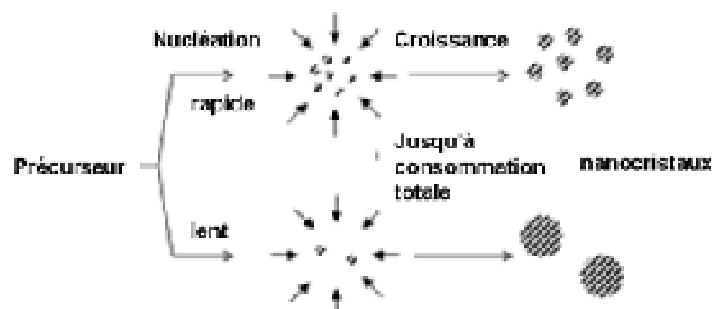


Figure I.29. Mécanisme de croissance proposé par Weller pour des particules de CoPt_3 sans mûrissement⁹¹.

Ce mécanisme est ensuite repris et complété par Alivisatos *et al.*⁹² pour des nanodisques d'oxyde de fer obtenu par thermodécomposition. Une notion de nucléation retardée, provenant de la stabilisation du précurseur organométallique par un acide organique, est introduite, grâce à un suivi par spectroscopie UV-visible *in situ*. Beaucoup de résultats expérimentaux^{93,94,95} appuient ce modèle de nucléation/croissance contrôlé par la température et la concentration d'acide.

Cette phase de nucléation étant critique pour la taille finale des particules mais délicate à contrôler, certains tentent de s'en affranchir en se focalisant sur la croissance de germes préformés (méthode *seeded growth*). Ainsi Hyeon *et al.*^{96,97} et Sun *et al.*^{98,99} procèdent par injections successives de précurseur sur des germes de fer préformés pour obtenir des particules de tailles supérieures à 10 nm, alors inaccessibles par synthèse directe. Farrell *et al.*^{100,101} ont eu recours à un processus analogue mais cette fois à partir de germes de platine, pour obtenir des particules de fer de 6 à 11 nm de diamètre (on parle d'« heterogeneous seeded growth »). Les paramètres réactionnels tels que les concentrations de précurseur et de germes et la température d'injection doivent être établis avec précision afin que seule la croissance soit favorisée et ainsi éviter toute nouvelle nucléation parasite.

2.1.2.3. *Contrôle de la forme*

Si le contrôle de la taille semble, dans une certaine mesure, possible au travers d'un choix judicieux des paramètres réactionnels (ligands, température) ou par le biais de croissance de germes préformés, le contrôle de la forme peut s'avérer plus délicat. Or ce contrôle est essentiel pour l'obtention de propriétés physiques optimisées (magnétisme, fluorescence...). Quelques études empiriques, là encore essentiellement pour des matériaux semiconducteurs sont disponibles.

a. Paramètres clés

Le contrôle de la forme est souvent un compromis délicat entre croissance en régime cinétique et croissance en régime thermodynamique,¹⁰² comme nous l'avons déjà rapidement abordé au travers des travaux de Peng sur CdSe. Les énergies de barrière entre les différentes formes (cf. Figure I.30a), la température et le temps de réaction peuvent permettre au système d'évoluer vers des phases thermodynamiquement ou cinétiquement stables. La Figure I.30 présente le cas de particules semiconductrices de CdS et PbS.¹⁰³ Des morphologies telles que des cubes ou telles que des bâtonnets ou des étoiles (plus anisotropes) sont observables en fonction des conditions de synthèse, notamment pour des particules de PbS.

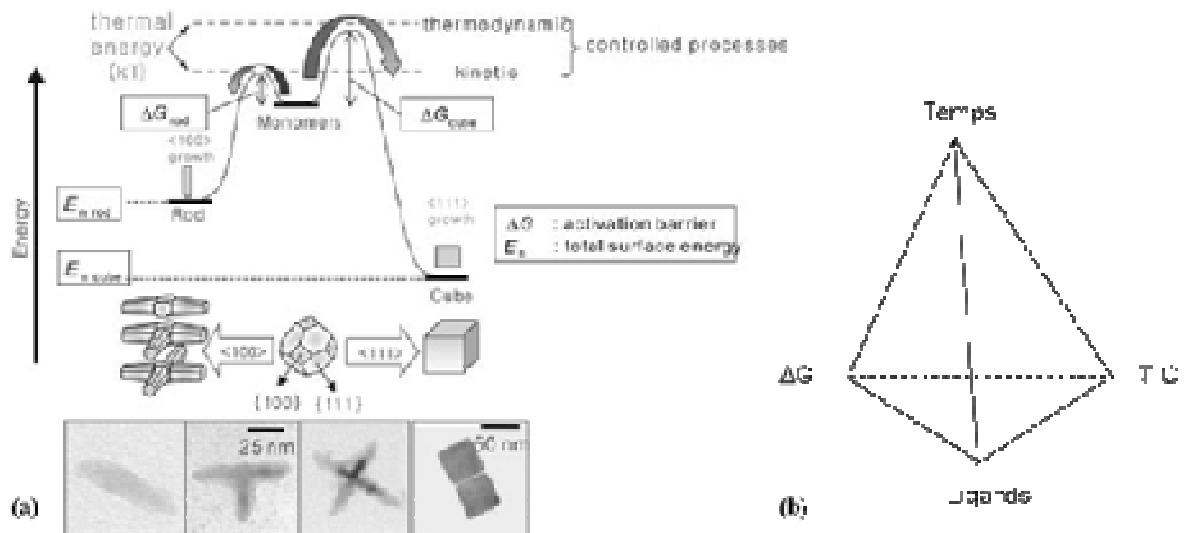


Figure I.30. Schémas : (a) Diagramme d'énergie de nanoparticules de PbS, leur mode de croissance et images TEM correspondantes, (b) paramètres clé pour le contrôle de la forme de nanoparticules. Image extraite de la référence [103]

Les particules isotropes (sphères, cubes) correspondent souvent aux formes thermodynamiquement stables d'un système, car elles permettent d'obtenir le meilleur compromis entre surface minimale et facettes les plus stables. Cependant, une barrière énergétique plus haute pour la croissance de certaines facettes, prévient parfois leur formation au profit de formes métastables comme les étoiles. T. D. Tilley *et al.*¹⁰⁴ ont aussi observé ce même phénomène sur des particules métalliques de Rhodium.

b. Cas particulier des ligands

Le rôle des ligands sur le contrôle de la morphologie est complexe. L'adsorption de ligand en surface d'une nanoparticule modifie la stabilité relative des facettes exposées (plans cristallographiques)¹⁰⁵. Leur cinétique de croissance s'en trouvant modifier, la forme de la particule peut évoluer¹⁰⁶ (cf Figure I.31). Ce rôle de régulateur de croissance peut être mis à profit pour la synthèse de particules anisotropes en jouant sur la densité de ligands (ex : bâtonnets de FePt¹⁰⁷) ou leur adsorption sélective (ex : bâtonnets d'In,¹⁰⁸ de CdSe,¹⁰⁹ de TiO₂,¹¹⁰ d'oxyde de terre rare¹¹¹ ...).

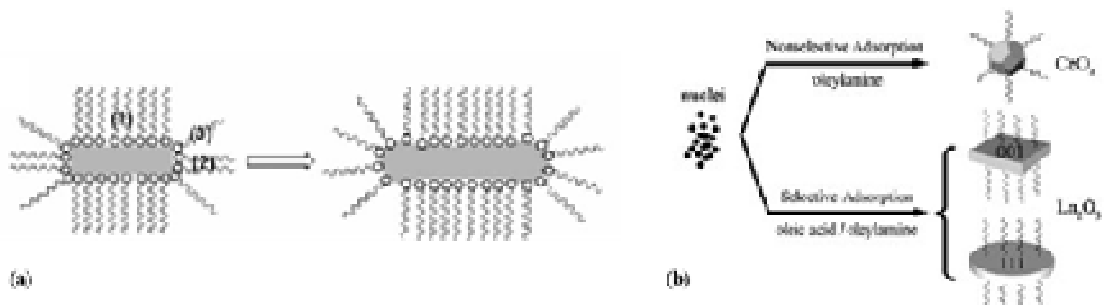


Figure I.31. Schéma de croissance de particules anisotropes (a) de FePt en présence d'oleylamine, les zones (1), (2) et (3) présentent des densités de ligands différentes et (b) de terre rares (La_2O_3 , Y_2O_3) en présence d'oleylamine seule ou en présence d'acide oléique. Images extraites des références [107] et [111]

2.1.2.4. Conclusion

Pour obtenir des particules homogènes en taille, *i.e.* monodisperses avec une distribution en taille étroite ($\sigma < 10\%$), il semble essentiel d'avoir (i) une nucléation réduite dans le temps et séparée de la phase de croissance et (ii) une croissance atome par atome sans mécanisme de mûrissement d'Ostwald (défocalisation). Le rôle complexe et multiple des ligands et de la température sur le contrôle de la forme et de la taille des particules rend délicate l'élaboration d'un mécanisme empirique de synthèse mais justifie qu'il soit absolument nécessaire pour préparer de manière prédictive des particules de morphologie contrôlée.

2.2. Synthèse de nanoparticules magnétiques à base de fer

Les synthèses en phase liquide font appel à une source d'atomes (précurseur) qui peut être des sels (ex : FeCl_2 , FeBr_2), des clusters, des complexes organométalliques (liaison métal-carbone) ou de coordination (liaison métal-azote, métal-oxygène...). Les précurseurs utilisés doivent répondre aux critères de :

- stabilité, pour être conservé sans altération,
- réactivité, pour être facilement décomposable par un apport d'énergie (ex : chaleur,⁷⁹ lumière,¹⁰⁸ ultra-sons¹¹²) ou par réactif comme un agent réducteur (ex : hydrogène,¹¹³ borohydrure,¹¹⁴ polyols¹¹⁵...),
- « propreté », leur décomposition ne doit pas générer de sous-produits pouvant altérer les propriétés magnétiques.

Les synthèses présentées ci-dessous peuvent mener à des particules de fer ou d'oxydes de fer, une oxydation (sous air ou O₂) ou respectivement une réduction (sous H₂ à haute température) permettant le passage contrôlé d'un type de particules à l'autre.

2.2.1. Thermodécomposition

Cette méthode est la plus référencée aussi bien pour la synthèse de particules de fer pur que d'oxydes ou d'alliages (ex : FePt,⁸² FeCo⁸³). Un précurseur thermosensible est chauffé à des températures élevées (entre 180 et 320°C) et se décompose pour former des nuclei qui vont ensuite croître. Nous allons discerner les précurseurs utilisés en fonction de leur degré d'oxydation

2.2.1.1. Complexe de fer métallique (degré d'oxydation 0)

Le fer pentacarbonyl, Fe(CO)₅, est un complexe très réactif qui peut être aisément décomposé par un apport de chaleur (entre 160 et 267 °C suivant les solvants employés). Si ce fut l'un des premiers précurseurs utilisés (dès 1979¹¹⁶), les synthèses n'en restent pas moins difficiles à contrôler. La décomposition peut en effet mener à de multiples espèces et clusters de fer qui vont ensuite réagir et croître avec des cinétiques propres (cf Figure I.32).

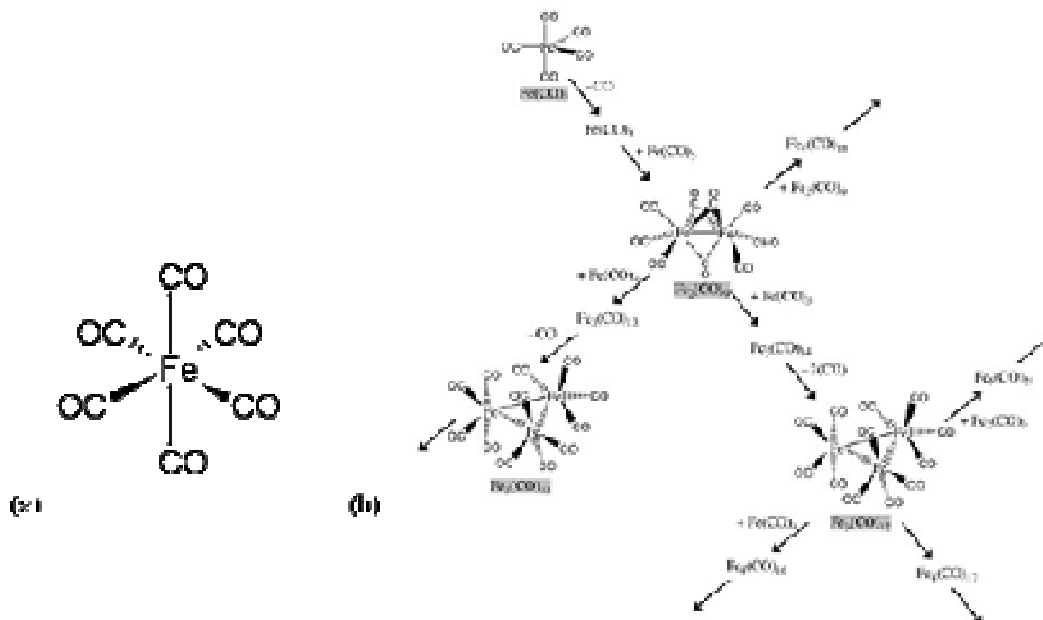


Figure I.32. Schémas (a) de Fe(CO)₅ et (b) de sa décomposition. Le nombre de ces réactions explique la complexité de la cinétique de décomposition de ce précurseur. Les structures proviennent de complexes métastables connus. Image extraite de la référence [117]

L'obtention de nanoparticules monodisperses en taille sera possible par un strict contrôle des conditions expérimentales telles que les rampes de température, le temps de réaction, les concentrations de précurseur et de stabilisants. De nombreuses équipes travaillent à l'optimisation de ces paramètres ; le Tableau I.5 présente les avancées significatives ainsi que les propriétés magnétiques des objets formés.

Nature	Taille (nm)	σ (%)	Ms (A.m ² .kg ⁻¹)	Ms/Ms(bulk) (%)	Ligands	T (°C)	Références
Fe	3.8-11.3	6-8	32-162	14.5-73	Acide Oléique (OA)	180	Yang, 2007 ¹¹⁸
	4.8-10.9		192	87	Oleylamine (OY)	180	Shao 2005 ¹¹⁹
	7-35	5-10	-		OA	285	Pei 2005 ¹²⁰
	3-6		51-174	23-79	β -dicétone	200	Huber 2004 ¹²¹
Pt@Fe	5.8-11.2	7-10	132-200	60-90	OA+OY	287	Farrell 2003 ¹⁰⁰
	4.5-9.3	11-15	170-195	77-88	OA+OY	260	Farrell 2005 ¹⁰¹
Fe@Fe ₃ O ₄	6.5-7.5	<7	99-103	45-46	OY	180	Sun 2006 ¹²²
	17	11	76	76	OA+Triméthylamine	320	Roca 2007 ¹²³
Fe ₃ O ₄	6-11	7-18	45	45	OA	240-285	Pei 2007 ¹²⁴
	7-13	<10	-		Acide Tridécanoïque	295	Alivisatos 2006 ⁹²
γ -Fe ₂ O ₃	17	11	62	77	OA+Triméthylamine	320	Roca 2007 ¹²³
	8-10.6	12-15	50	74	OA+OY	280	Wang 2007 ¹²⁵
	5.6-22.3	13-25	10-92	13-115	Copolymère	150	Lai 2005 ¹²⁶
	5-19	-	23-46	29-57	OA + air	280	Woo 2004 ¹²⁷
	4-16	<10			OA+(CH ₃) ₃ NO	300	Hyeon 2001 ⁹⁵

Tableau I.5. Nanoparticules formées par thermodécomposition de Fe(CO)₅, avec σ écart type de la distribution en taille des nanoparticules, et Ms l'aimantation à saturation à température ambiante. Avec M_S bulk respectivement 220, 100 et 80 Am².kg⁻¹ pour Fe, Fe₃O₄, et γ -Fe₂O₃ à 300K.

Les propriétés magnétiques des objets présentent une diminution de l'aimantation par rapport à la valeur du massif (respectivement 220, 100 et 80 Am².kg⁻¹ pour le fer, la magnétite et la maghémite à température ambiante¹⁶). Cette dégradation est faible (~10%) pour les nanoparticules supérieures à 10 nm, mais peut aller jusqu'à 50% pour les petites tailles.^{118,121} Certains sous produits, issus de la décomposition du fer pentacarbonyl, comme notamment le monoxyde de carbone connu pour « tuer » le magnétisme,¹²⁸ peuvent être responsable d'une diminution des propriétés de surface des particules, entraînant des effets drastiques pour des particules de petites tailles.

2.2.1.2. Complexe de fer oxydé (état d'oxydation = +III)

L'utilisation de Fe(oléate)₃ (oléate \equiv C₁₇H₃₃COO⁻, cf Figure I.33a) découle des études menées sur le mécanisme de croissance par thermodécomposition de Fe(CO)₅. En effet, dans

la plupart des réactions précédemment décrites, le fer pentacarbonyl est mis en présence d'acide oléique à 120°C pendant une heure afin de former un oléate de fer, complexe stable qui sert de réservoir et se décompose tout au long de la réaction. L'idée a donc été d'isoler cet oléate de fer afin de ne faire réagir que ce dernier, et ainsi de s'affranchir des décompositions multiples du précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

L'utilisation du $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Figure I.33b) a été introduite par Sun en 2002⁹⁸ : en ajoutant au principe de thermodécomposition classique un agent réducteur de type polyol (hexadecanediol), il obtient des nanoparticules de magnétite monodisperses en taille. Les objets les plus gros (jusqu'à 16 nm) sont obtenus par croissance homogène de germes de 4 nm. Un recuit à 400°C sous atmosphère réductrice d'hydrogène permet d'obtenir des particules de fer monocristalline (de structure cubique centré bcc). Récemment des particules de FeO ont pu être synthétisées par une méthode similaire mais sans avoir recours à l'hexadecanediol.¹⁰⁷

N'oublions pas enfin la thermodécomposition du $\text{Fe}(\text{Cup})_3$ ($\text{Cup} \equiv \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$, Figure I.33c) décrit par Alivisatos en 1999¹²⁹ qui permet d'obtenir des NPs de maghémite dont la taille peut être contrôlée par ajustement de la température de réaction.

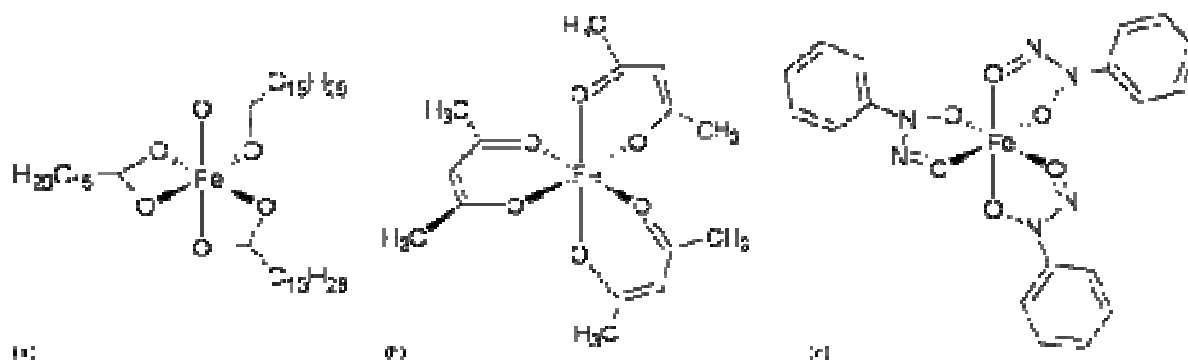


Figure I.33. Schémas des précurseurs de fer (a) $\text{Fe}(\text{oléate})_3$, (b) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, (c) $\text{Fe}(\text{Cup})_3$.

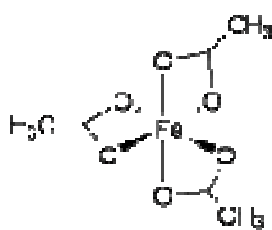
Nature	Fe	Taille (nm)	σ (%)	Ms à RT (A.m ² .kg ⁻¹)	Ms/Msbulk (%)	Ligands	T (°C)	Références
Fe@Fe ₃ O ₄		20	large	196.8	89	-	400	Cha 2007 ¹³⁰
		17	<7	94	43	OA+NaOA	310	Shavel 2007 ¹³¹
Fe ₃ O ₄	Fe(oleate) ₃	8-12	8-12	45?	45	OA	305-337	Kovalenko 2007 ¹³²
		12	large	85.7?	85.7	-	400	Cha 2007 ¹³⁰
		5	30	64	64	OA+OY+(HDol)	254	Roca 2007 ¹²³
		6-28	<10			OA	320	Colvin 2004 ¹³³
Fe		16	<10	186	84	OA+OY+HDol	265	Sun 2002 ⁹⁸
		32	-	120	54	OA+OY	300	Sun 2007 ¹⁰⁷
Fe ₃ O ₄	Fe(acac) ₃	32	-	75	75	OA+OY	300	Sun 2007 ¹⁰⁷
		4-16	<10	82	82	OA+OY+HDol	265	Sun 2002 ⁹⁸
		5-11	20	31-65	37-65	Pyrrolidone	reflux	Gao 2004 ¹³⁴
γ -Fe ₂ O ₃		5	30	62	77	OA+OY+HDol	254	Roca 2007 ¹²³
		32	-	51	64	OA+OY	300	Sun 2007 ¹⁰⁷
		16	<10	70	87	OA+OY+HDol	265	Sun 2002 ⁹⁸
γ -Fe ₂ O ₃	Fe(Cup) ₃	5.2-10	18-33	56	70	OcAm / DDA	220	Thinmaiah 2001 ¹³⁵
		7.2-10.3	15-28			OcAm+ triOcAm	250-300	Alivisatos 1999 ¹²⁹

Tableau I.6. Nanoparticules obtenues par thermodécomposition de complexe de fer(III). HDol : Hexadecanediol.

Nous pouvons noter que nombre de ces synthèses ont recours à un mélange acide/amine à longues chaînes (par exemple OA : acide oléique et OY oleylamine tous deux présentant des chaînes aliphatiques insaturées comportant 16 atomes de carbone) et obtiennent des NPs monodisperses en taille. Les aimantations à saturation obtenues sont comparables à celle des matériaux massifs (> 80%) pour les synthèses de Cha¹³⁰ et Sun.^{98, 107}

2.2.2. Décomposition par ultra-sons

Suslick fut le premier à utiliser les ultra-sons pour décomposer un précurseur thermosensible. Les ondes acoustiques génèrent dans la solution des micro-cavités. Lorsqu'elles implosent, des points chauds pouvant atteindre 5000 K apparaissent.¹³⁶ Les ultra-sons permettent donc d'obtenir des températures mais surtout des vitesses de refroidissement bien supérieures à celles obtenues en thermodécomposition, et ce, pour un coût moindre. Les



NPs synthétisées présentent pourtant de large distribution en taille comme listée dans le Tableau I.7. Des travaux plus récents, à base d'acétate de fer (cf Figure I.34), ont permis le contrôle de la morphologie des particules, des bâtonnets de magnetite ont ainsi pu être obtenus.¹⁴⁰

Figure I.34. Schéma de l'acétate de fer.

Nature	Fe	Taille (nm)	σ (%)	Ms à RT (A.m ² .kg ⁻¹)	Ms/Msbulk (%)	Ligands	Références
Fe	Fe(CO) ₅	1.9	28	15 (2K)	7	PPO	Chaudret 1996 ¹³⁷
		8		101	46	PVP ou OA	Suslick 1996 ¹³⁸
γ -Fe ₂ O ₃		10	60			Acide octylphosphonique	Shafi 2001 ¹³⁹
Fe ₃ O ₄	Fe (acetate)	48×14		78	78	cyclodextrine	Gedanken 2001 ¹⁴⁰

Tableau I.7. Synthèse de nanoparticules par sonochimie.

2.2.3. Polyols

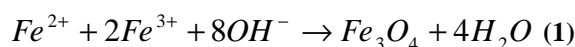
Si Sun a utilisé l'hexadecanediol comme surfactant lors de la décomposition de Fe(acac)₃⁹⁸, on ne peut cependant parler de procédé polyol. En effet, ce procédé repose sur un polyalcool jouant à la fois le rôle de solvant, de réducteur et de surfactant.¹¹⁵ La taille et la forme des particules obtenues peuvent être contrôlées par la basicité du milieu réactionnel ; la solubilité des sels métalliques introduits s'en trouvant modifiée, le mécanisme de croissance évolue. La cristallinité des particules synthétisées est bonne, les réactions pouvant être menées à hautes températures (>200°C). Cette réaction est fréquemment utilisée pour la synthèse d'oxydes ou d'alliages magnétiques. La synthèse de fer est cependant plus délicate. Le sel de fer (FeCl₂), à l'état d'oxydation +II, doit être réduit et toute oxydation de surface évitée.

Nature	Taille (nm)	σ (%)	Ms RT (A.m ² .kg ⁻¹)	Ms/Msbulk (%)	Polyol	T (°C)	Références
Fe	>100	large	182	83	Ethylène glycol (EG)		Jeyadevan 2007 ¹⁴¹
Fe@Fe ₃ O ₄	8.5-12.5	10			Hexadecanediol	290	Yamamuro 2004 ¹⁴²
Fe ₃ O ₄	15-100	large	75-83	75-83	EG	180	Yan 2007 ¹⁴³
γ -Fe ₂ O ₃	10-100	large			Diéthylène glycol	210	Feldmann 2005 ¹⁴⁴

Tableau I.8. Nanoparticules de fer et d'oxydes de fer obtenues par méthode polyol.

2.2.4. Coprécipitation de sels

Cette méthode en phase aqueuse se révèle être relativement simple à mettre en œuvre. Le mélange, à température ambiante, de solutions stœchiométriques de Fe(II) et de Fe(III) permet d'obtenir des particules de magnétite d'après la réaction :



La taille des NPs peut être contrôlée par le pH et la force ionique des solutions comme l'ont montré Jolivet *et al.*¹⁴⁵. Ces réactions étant menées sans apport de chaleur ni stabilisants, les

particules obtenues sont amorphes et sujettes à l'agrégation. Un traitement post-synthèse consistant en l'ajout de stabilisants, de type électrostérique¹⁴⁶ ou électrostatique,¹⁴⁷ permet d'obtenir des solutions colloïdales stables. Cette synthèse par coprécipitation de sel peut être réalisées en présence de micelles inverses qui joue le rôle de micro-réacteur. Un choix adéquats de tensioactifs (longueur des chaînes alkyles, encombrement des têtes polaires) permet de contrôler la taille des micelles et donc la taille des particules obtenues.^{148,149} L'avantage de cette méthode par coprécipitation est sa simplicité (réalisée en solution aqueuse) et son coût faible, grâce à des réactifs bon marché et la possibilité de produire des quantités importantes.

Nature	Taille (nm)	σ (%)	Ms RT (A.m ² .kg ⁻¹)	Ms/Msbulk (%)	Sels	T (°C)	Références
Fe ₃ O ₄	7.2	large	42.1	42	FeCl ₃ + FeCl ₂	RT	Kim 2001 ¹⁵⁰
	9-35	~30	46.7-86.6	46-87	FeSO ₄ + Fe ₂ (SO ₄) ₃	RT	Iida 2007 ¹⁵¹
	1.6-12.5	12-22			Fe(NO) ₃ +FeCl ₂	RT	Vayssières 1998 ¹⁴⁵
	10	50	72.8	73	FeCl ₃ + FeCl ₂	RT	Xu 2002 ¹⁴⁶
	9-25	-	50.3	51	FeCl ₃ + FeCl ₂	30-50	Liu 2002 ¹⁵²
	2-10	10-20		-	FeCl ₃ + FeCl ₂	80	Fried 2001 ¹⁵³

Tableau I.9. Nanoparticules de magnétite obtenue par coprécipitation de Fe(II) et Fe(III)

2.2.5. Décomposition d'un complexe de fer oxydé en présence d'un agent réducteur

Le but est de synthétiser des particules métalliques en une unique étape (sans réduction sous H₂ ultérieure) ce malgré l'utilisation de complexe de Fe(II) ou Fe(III). Le recours à des agents réducteurs *in-situ*, sous forme liquide ou gazeux, est donc impératif.

2.2.5.1. Agents liquides : hydrazine, borohydrure

L'utilisation d'agents réducteurs liquides présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Ces agents sont directement ajoutés au milieu réactionnel lors du mélange des différents réactifs (stabilisants, précurseurs, solvant...). Cependant ces agents réducteurs sont souvent à base de bore, ce qui peut se révéler néfaste pour l'aimantation des particules obtenues. Le bore peut en effet diffuser au cœur des particules et former des phases de borures de fer peu magnétiques (cf Tableau I.10). Tout comme pour la coprécipitation de sels, des micelles inverses, *i.e.* des microréacteurs, peuvent être utilisées pour contrôler la taille des

nanoparticules formées.¹⁵⁵ Les micelles engendrent cependant un large surcoût pour un rendement cependant souvent faible.

Nature	Taille (nm)	σ (%)	Agent	Ms 2K (A.m ² .kg ⁻¹)	Ligands	T (°C)	Références
Fe	5-25	12-30	LiB(C ₂ H ₅) ₃ H	85-184	PMMA	RT	Guo 2006 ¹¹⁴
Fe@NiO	6		N ₂ H ₄	100		70	Liu 2004 ¹⁵⁴
Fe@Fe ₃ O ₄	11.5		NaBH ₄	74	Micelles (NP4)	RT	Carpenter 2003 ¹⁵⁵
Fe + γ -Fe ₂ O ₃	70-300		NaBH ₄	70	PEG	RT	Bonder 2007 ¹⁵⁶

Tableau I.10. Synthèse de nanoparticules en présence d'agent réducteur liquide

2.2.5.2. Agents gazeux : dihydrogène

Pour remédier au problème de diffusion du bore, on peut préférer utiliser le dihydrogène gazeux, qui dans ce cas, ne conduit à aucun sous-produit néfaste pour le magnétisme. Cette méthode a été développée par l'équipe de B. Chaudret dans les années 90 pour des complexes de ruthénium et de nickel,¹⁵⁷ réduits dans des conditions relativement douces de température et de pression. Elle repose sur des précurseurs organométalliques parfois complexes à synthétiser et délicats à manipuler sous hydrogène ou atmosphère inerte (cf Figure I.35). F. Dumestre¹¹³ et O. Margeat,⁷⁷ lors de leurs thèses, ont montré que le



précurseur Fe{N[Si(CH₃)₃]₂}(THF) était bien adapté à la synthèse de particules monodisperses de fer présentant une aimantation à saturation égale (voire supérieure pour de petits clusters) à celle du massif.

Figure I.35. Schéma de l'amidure de fer Fe{N[Si(CH₃)₃]₂}(THF)

Nature	Taille (nm)	σ (%)	Ms 2K (A.m ² .kg ⁻¹)	Ms/Msbulk (%)	Ligands	T (°C)	Références
Fe	6.2-8.3	5-10	212	96	OA+Hexadécylamine (HDA)	150	Dumestre 2004 ¹¹³
	1.8-8.4	11-22	212-256	96-116	OA+HDA HDAHCl+HDA	110-150	Margeat 2005 ⁷⁷

Tableau I.11. Synthèse de nanoparticules par réduction d'un complexe organométallique

2.2.6. Conclusion sur les méthodes de synthèse en milieu liquide

Au vu des différentes approches développées en milieu liquide pour la synthèse de nanoparticules à base de fer, nous pouvons dresser un constat simple : préserver les propriétés magnétiques et maîtriser la taille des particules sur une large gamme reste un défi à relever (cf. Tableau I.12). De manière générale, il n'y a aucun protocole de synthèse qui couvre complètement la gamme de taille de 1 à 20 nm tout en respectant les critères établis pour l'hyperthermie. Ainsi, si l'approche par thermodécomposition semble attrayante, les sous-produits se révèlent cependant néfastes pour l'aimantation des particules de petite taille. Notre objectif étant de synthétiser des particules superparamagnétiques de fer présentant une forte aimantation, la voie choisie de décomposition sous hydrogène semble effectivement être prometteuse. Du travail reste encore à accomplir pour couvrir toute la gamme de taille.

Méthode	Type	Taille	σ (%)	M_s (emu/g) RT	Points forts	Points faibles
Thermo-décomposition	Fe Fe_xO_y	3-35 4-32	10 10	50-200 45-103	σ faible bien documentée rendement élevé	Produits de synthèse –CO : M_s souvent faible
Ultra-sons	Fe Fe_xO_y	1.9-8	Large	101	Faible coût	σ large M_s faible
Polyols	Fe_xO_y	8-100	Large	182	Faible coût. Production en quantité importante	σ large oxyde principalement
Coprécipitation	Fe_3O_4	2-35	>10	42-86	Simplicité Faible coût Production en quantité importante	σ large Stabilisation Oxyde principalement Cristallinité
Décomposition sous H_2	Fe	2-9	10	212	σ faible M_s massif	Coût élevé Précautions de synthèse drastiques

Tableau I.12. Comparaison des différentes approches pour la synthèse de nanoparticules de fer

Conclusion :

Cet état de l'art sur la physique et la chimie des nanoparticules magnétiques, en s'attardant à la fois sur les propriétés magnétiques de nanoparticules et sur leur élaboration, a mis en lumière les défis à relever pour l'optimisation de particules de fer pour l'hyperthermie, à savoir:

- la maîtrise du mécanisme de croissance des particules afin de contrôler leur taille moyenne et leur distribution en taille
- la détermination précise de propriétés magnétiques intrinsèques telle que l'aimantation, la constante de relaxation, l'anisotropie .

Jusqu'alors aucune méthode permettant la synthèse de particules métalliques de fer sur toute la gamme de 1 à 20 nm n'a été mise au point. Ce défi est celui que nous avons relevé pour l'approche organométallique retenue, ce malgré un nombre de techniques de caractérisation inexploitées du fait de la forte réactivité (oxydation rapide) et du caractère magnétique des particules.

Bien que deux modèles physiques puissent conduire à une estimation des puissances spécifiques absorbées, *i.e.* aux propriétés d'hyperthermie de nanoparticules, leurs domaines de validité sont antagonistes. Seuls des modèles numériques ont, à notre connaissance, été développés pour des conditions médianes, *i.e.* des particules à la transition superparamagnétique / ferromagnétique. Or ces nanoparticules semblent optimales pour l'application visée.

¹ [Feynman] <http://nanoparticles.org/pdf/Feynman.pdf>

² [Sanchez 2005] C. Sanchez, H. Arribart, M. M. Giraud Guille, *Nature Mater.*, **2005**, 4, 277-288

³ [Mor 2006] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, *Sol. Mat.*, **2006**, 90, 2011-2075

⁴ [Singer 2003] A. Mnyusiwalla, A. S. Daar, P. A. Singer, *Nanotechnology*, **2003**, 14, R9-R13

⁵ [Ferrari 2005] M. Ferrari, *Nature Rev.*, **2005**, 5, 161-171

⁶ [West 2003] J. L. West, N. J. Halas, *Annu. Rev. Bio. Eng.*, **2003**, 5, 282-292

⁷ [Nielsen 2001] O. S. Nielsen, M. Horsman, J. Overgaard, *Eur. J. Cancer*, **2001**, 37, 1587-1589

⁸ [Hergt 2007] R. Hergt, S. Dutz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 311, 187-192

⁹ [Jordan 1999] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 201, 413-419

¹⁰ [Bødker 1994] F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72 (2), 282-285

¹¹ [Billas 1994] I. M. L. Billas, A. Chatelain, W. A. de Heer, *Science*, **1994**, 265, 1682-1684

¹² [Kittel 1946] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **1946**, 70, 965

¹³ [Frenkel 1930] J. Frenkel, J. Dorfman, *Nature*, 1930, 126, 274

¹⁴ [Stoner Wolfarth 1948] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1948**, 240A, 599

¹⁵ [Bean 1959] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **1959**, 30 (4), 120S-129S

¹⁶ [du Trémolet de Lacheisserie 1999] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme*, Ed. Presses universitaires de Grenoble, **1999**.

¹⁷ [Kittel 1949] C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.*, **1949**, 21, 541

¹⁸ [Liu 2006] X. Liu, T. Miyao, Y. Fu, A. Morisako, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, 303, e201-e204

- ¹⁹ [Liu 1994] X. Liu, R. Sootyakumar, C. J. Gutierrez, G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75 (10),7021-7023
- ²⁰ [Bode 2002] A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgentsern, R. Wiesendanger, *Science*, **2002**, 298, 577-580
- ²¹ [Rave 1998] W. Rave, K. Fabian, A. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, 190, 332-348
- ²² [Néel 1949] *Compt. Rend.*, **1949**, 228, 64
- ²³ [Hergt 2006] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, *J. Phys. Cond. Matter*, **2006**, 18, S2919
- ²⁴ [Lu 1994] J. J. Lu, H. L. Hunag, I. Klik, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 76, 1726-1732.
- ²⁵ [Raikher 2004] Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, R. Perzynski, *Physica B*, **2004**, 343, 262-266; [Raikher 2006] Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, 300, e311-e314
- ²⁶ [Fortin 2007] J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri, F. Gazeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (9), 2628-2635
- ²⁷ [Majetich 2007] A. S. Eggeman, S. A. Majetich, D. Farrell, Q.A. Pankhurst, *IEEE Trans. on Magn.*, **2007**, 43 (6), 2451-2453
- ²⁸ [Garcia 1998] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida, J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, 189, 377-383
- ²⁹ [Kechrakos 1998] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58 (18), 12169-12177
- ³⁰ [Mørup 1995] S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendrisken, S. Linderoth, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, 287
- ³¹ [Dorman 1988] J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, *J. Phys. C*, **1988**, 21, 2015
- ³² [Luis 2002] F. Luis, J. M. Torres, L. M. Garcia, J. Bartolomé, J. Strankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J. L. Maurice, A. Vaurès, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 094409
- ³³ [Habib 2008] A. H. Habib, C. L. Ondeck, P. Chaudhary, M. R. Bockstaller, M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 103, 07A307]
- ³⁴ [Berkowitz 1999] A.E. Berkowitz, K. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 200, 552-570
- ³⁵ [Givord 2003] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature*, **2003**, 423, 850-853
- ³⁶ [Wolfarth 1979] E. P. Wolfarth, *Phys. Lett. A* **1979**, 70 (5-6), 489-491
- ³⁷ [Kachkachi 2007] M. Azeggagh, H. Kachkachi, *Phys. Rev. B.*, **2007**, 75, 174410
- ³⁸ [Hansen 1999] M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater*, **1999**, 203, 214-216
- ³⁹ [Dormann 1996] J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, R. Cherkaoui, M. Nogués, *Phys. Rev. B*, **1996**, 53 (21), 14291-14297
- ⁴⁰ [Luis 2002] F. Luis, F. Petroff, J. M. Torres, L. M. Garcia, J. Bartolomé, J. Carrey, A. Vaurès, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88 (21), 217205
- ⁴¹ [Baker 2006] I. Baker, Q. Zeng, W. Li, C. R. Sullivan, *J. Appl. Phys*, **2006**, 99, 08H106
- ⁴² [Zhao 2006] D. Zhao, X. Zeng, Q. Xia, J. Tang, *Rare Metals*, **2006**, 25, 621-625
- ⁴³ [Fortin 2008] J.-P. Fortin, F. Gazeau, C. Wilhelm, *Eur. Biophys. J.*, **2008**, 37, 223-228
- ⁴⁴ [Wang 2005] X. Wang, H. Gu, Z. Yang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 293, 334-340
- ⁴⁵ [Jordan 2001] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 225, 118-126
- ⁴⁶ [Okawa 2006] K. Okawa, M. Sekine, M. Maeda, M. Tada, M. Abe, N. Matsushita, K. Nishio, H. Handa, *J. Appl. Phys*, **2006**, 99, 08H102
- ⁴⁷ [Bae 2006] S. Bae, S. W. Lee, Y. Takemura, E. Yamashita, J. Kunisaki, S. Zurn, C. S. Kim, *IEEE Trans. on Magn.*, **2006**, 42 (10), 3566-3568
- ⁴⁸ [Skumiel 2006] A. Skumiel, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, 307, 85-90
- ⁴⁹ [Hergt 2004] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U. Richter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, 270, 345-357
- ⁵⁰ [Gu 2007] L.-Y. Zhang, H.-C. Gu, X.-M. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 311, 228-233
- ⁵¹ [Ma 2004] M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, N. Gu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, 268, 33-39
- ⁵² [Hiergeist 1999] R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, W. Kraiser, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 201, 420-422
- ⁵³ [Grüttner 2007] C. Grüttner, K. Müller, J. Teller, F. Westphal, A. Foreman, R. Ivkov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 311, 181-186
- ⁵⁴ [Müller 2007] R. Müller, S. Dutz, R. Hergt, C. Schmidt, H. Steinmetz, M. Zeisberger, W. Gawalek, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 310, 2399-2401
- ⁵⁵ [Hergt 2005] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, D. Schüler, U. Heyen, I. Hilger, W. A. Kaiser, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 293, 80-86
- ⁵⁶ [Brusentsov 2001] N. A. Brusentsov, V.V. Gogosov, T.N. Brusentsova, A.V. Sergeev, N.Y. Jurchenko, A. A. Kuznetsov, O. A. Kuznetsov, L.I. Shumakov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 225, 113-117
- ⁵⁷ [Veverka 2007] M. Veverka, P. Veverka, O. Kaman, A. Lančok, K. Závěta, E. Pollert, K. Knížek, J. Boháček, M. Beneš, P. Kašpar, E. Duguet, S. Vasseur, *Nanotechnology*, **2007**, 18, 345704

- ⁵⁸ [Pradhan 2006] P. Pradhan, J. Giri, G. Samanta, H. Dev Sarma, K. P. Mishra, J. Bellare, R. Banerjee, D. Bahadur, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, **2006**, *81B*, 12-22
- ⁵⁹ [Hütten 2005] A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, K. Wojczykowski, P. Jutzi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, *293*, 93-101
- ⁶⁰ [Maenosono 2006] S. Maenosono, S. Saita, *IEEE Trans. on Magn.*, **2006**, *42 (6)*, 1638-1642
- ⁶¹ [Bonder 2006] M. J. Bonder, B. Srinivasan, G. Poirier, T. Moriyama, K. L. Kiick, G. C. Hadjipanayis, *IEEE Trans. on Magn.*, **2006**, *42 (10)*, 3602-3604
- ⁶² [Baker 2007] Q. Zeng, I. Baker, J. A. Loudis, Y. Liao, P. J. Hoopes, J. B. Weaver, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 233112
- ⁶³ [Zeisberger 2007] M. Zeisberger, S. Dutz, R. Müller, R. Hergt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *311*, 224-227
- ⁶⁴ [Duguet 2004] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem*, **2004**, *14*, 2161-2175
- ⁶⁵ [Pollert 2007] E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur, E. Duguet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *316*, 122-125
- ⁶⁶ [Shlyakhtin 2007] O. A. Shlyakhtin, V. G. Leontiev, Y.6J. Oh, A. A. Kuznetsov, *Smart Mater. Struct.*, **2007**, *16*, N35-N39
- ⁶⁷ [Kuznetsov 2007] A. A. Kuznetsov, V. G. Leontiev, V. A. Brukvin, G. N. Vorozhtsov, B. Ya Kogan, O. A. Shlyakhtin, A. M. Yunin, O.I. Tsybin, O. A. Kuznetsov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *311*, 197-203
- ⁶⁸ [Vasseur 2006] S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadova, K. Knížek, M. Maryško, P. Veverka, E. Pollert, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, *302*, 315-320
- ⁶⁹ [Hilger 2005] I. Hilger, R. Hergt, W. A. Kaiser, *IEE Proc. Nanobiotechnol.*, **2005**, *152 (1)*, 33-39
- ⁷⁰ [Tartaj 2006] O. Bomati-Miguel, P. Tartaj, M. P. Morales, P. Bonville, U. Golla-Schindler, X. Q. Zhao, S. Veintemillas-Verdaguer, *Small*, **2006**, *2 (12)*, 1476-1483
- ⁷¹ [Sievers 2005] S. Sievers, M. Albrecht, U. Siegner, C. Herweg, H. C. Freyhardt, *J. Appl. Phys*, **2005**, *97*, 10J308
- ⁷² [Hyeon 2007] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4630-4660
- ⁷³ [Yang 2007] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 33-60
- ⁷⁴ [Schüth 2007] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1222-1244
- ⁷⁵ [Viallis 2000] H. Viallis-Terrisse, Thèse «Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.», **2000**, Université de Bourgogne, <http://pohterrisse.perso.cegetel.net/these/chap3.pdf>
- ⁷⁶ http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/IMG/pdf/diffusion_dynamique_lumiere.pdf
- ⁷⁷ [Margeat 2005] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Prog. Solid. State. Chem.*, **2005**, *33*, 71-79
- ⁷⁸ [Alivisatos 2002] V. F. Puntes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12874
- ⁷⁹ [Hyeon 2003] T. Hyeon, *Chem. Comm.*, **2003**, 927
- ⁸⁰ [Prasad 2006] Y. He, Y. Sahoo, S. Wang, H. Luo, P. N. Prasad, M. T. Swihart, *J. Nanopart. Res.*, **2006**, *8*, 335
- ⁸¹ [Jang 2006] J. Yu, D. Lee, B. Kim, T. Jang, *J. Magn. Magn. Mater*, **2006**, *304*, e16
- ⁸² [Sun 2000] S ; Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, **2000**, *287*, 1989
- ⁸³ [Desvaux 2005] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 750-753
- ⁸⁴ [Dumestre 2003] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5213
- ⁸⁵ [Flinke 2008] E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Colloid. Inter. Sci.*, **2008**, *317*, 351-374
- ⁸⁶ [LaMer 1950] V. K. LaMer, R. H. Dinagar, *J. Am. Chem. Soc*, **1950**, *72*, 4847-4854
- ⁸⁷ [Alivisatos 1998] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5343-5344
- ⁸⁸ [Peng 2001] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1389-1395
- ⁸⁹ [Peng 2007] N. Pradhan, D. Reifsnnyder, R. Xie, J. Aldana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9500-9509
- ⁹⁰ [Peng 2003] X. Peng, *Adv. Mater.*, **2003**, *15 (5)*, 459-463
- ⁹¹ [Weller 2003] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9090-9101
- ⁹² [Alivisatos 2006] M. F. Casula, Y.-W. Jun, D. J. Zaziski, E. M. Chan, A. Corrias, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1675-1682
- ⁹³ [Peng 2004] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3931-3935
- ⁹⁴ [Yang 2007] H. Yang, F. Ito, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 09J112
- ⁹⁵ [Hyeon 2001] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12798-12801
- ⁹⁶ [Hyeon 2000] S. Park, S. Kim, S. Lee, G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8581

- ⁹⁷ [Hyeon 2005] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park; H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2872-2877
- ⁹⁸ [Sun 2002] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8204
- ⁹⁹ [Sun 2004] S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 273
- ¹⁰⁰ [Farrell 2003] D. Farrell, S.A. Majetich, J.P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 11022
- ¹⁰¹ [Farrell 2005] D. Farrell, Y. Cheng, R. W. McCallum, M. Sachan, S.A. Majetich, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 13409
- ¹⁰² [Alivisatos 2005] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature*, **2005**, *437*, 664-670
- ¹⁰³ [Cheon 2003] S.-M. Lee, S.-N. Cho, J. Cheon, *Adv. Mater.*, **2003**, *15* (5), 441-444
- ¹⁰⁴ [Tilley 2005] J. D. Hoefelmeyer, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 435-438
- ¹⁰⁵ [Hong 2003] S. Hong, *Curr. Appl. Phys.*, **2003**, *3*, 457-460
- ¹⁰⁶ [Hupp 2004] E. Hao, R. C. Bailey, G. C. Schatz, J. T. Hupp, S. Li, *Nano Lett.*, **2004**, *4* (2), 327-330
- ¹⁰⁷ [Sun 2007] C. Wang, Y. Hou, J. Kim, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6333-6335
- ¹⁰⁸ [Soulantica 2001] K. Soulantica, A. Maisonnat, F. Senocq, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40* (16), 2984-2986
- ¹⁰⁹ [Alivisatos 2000] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12700-12706
- ¹¹⁰ [Alivisatos 2003] Y.-J. Jun, M. F. Casula, J.-H. Sim, S. Y. Kim, J. Cheon, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15981-15985
- ¹¹¹ [Yan 2005] R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3256-3260
- ¹¹² [Gedanken 2004] A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.*, **2004**, *11*, 47-55
- ¹¹³ [Dumestre 2004] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, *303*, 821-823
- ¹¹⁴ [Guo 2006] Z. Guo, L. L. Henry, V. Palshin, E. J. Podlaha, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1772-1777
- ¹¹⁵ [Viau 2007] D. Ung, Y. Soumare, N. Chakroune, G. Viau, M.-J. Vaulay, V. Richard, F. Fiévet, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2084-2094
- ¹¹⁶ [Ref Griffiths 1979] C. H. Griffiths, M. P. O'Horo, T. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **1979**, *50* (11), 7108
- ¹¹⁷ [Huber 2005] D. L. Huber, *Small*, **2005**, *1* (5), 482-501
- ¹¹⁸ [Yang 2007] H. Yang, F. Ito, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 09J112
- ¹¹⁹ [Shao 2005] H. Shao, H. Lee, Y. Huang, I. Ko, C. Kim, *IEEE Trans. on Magn.*, **2005**, *41* (10), 3388
- ¹²⁰ [Pei 2005] W. Pei, S. Kakibe, I. Ohta, M. Takahashi, *IEEE Trans. On Magn.*, **2005**, *41* (10), 3391
- ¹²¹ [Huber 2004] D. L. Huber, E. L. Venturini, J.E. Martin, P.P. Provencio, R. J. Patel, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, *278*, 311
- ¹²² [Sun 2006] S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10676
- ¹²³ [Roca 2007] A. G. Roca, J. F. Marco, M. P. Morales, C. J. Serna, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 18577
- ¹²⁴ [Pei 2007] W. Pei, H. Kumada, T. Natusme, H. Saito, S. Ishio, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *310*, 2375 ; W. Pei, Y. Fu, H. Kumada, T. Wang, T. Hasegawa, T. Washiya, H. Saito, S. Ishio, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2007**, *204* (12), 4017
- ¹²⁵ [Wang 2007] Y. Wang, S. Maksimuk, R. Shen, H. Yang, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 1051
- ¹²⁶ [Lai 2005] J. Lai, K. Shafi, A. Ulman, K. Loos, Y. Lee, T. Vogt, W.-L. Lee, N. P. Ong, *J. Phys. Chem; B*, **2005**, *109*, 15-18
- ¹²⁷ [Woo 2004] K. Woo, J. Hong, S. Choi, H.-W. Lee, J.-P. Ahn, C. S. Kim, S. W. Lee, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 2814-2818
- ¹²⁸ [Respaud 1996] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100* (35), 14571-14574
- ¹²⁹ [Alivisatos 1999] J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11595
- ¹³⁰ [Cha 2007] H.G. Cha, H. Kim, C. W. Kim, Y. S. Kang, *Sensors Actuators B*, **2007**, *126*, 221
- ¹³¹ [Shavel 2007] A. Shavel, B. Rodriguez-Gonzalez, M. Spasova, M. Farle, L.M.Liz-Marzan, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3870
- ¹³² [Kovalenko 2007] M.V. Kovalenko, M.I. Bodnarchuk, R.T. Lechner, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss, , *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6352
- ¹³³ [Colvin 2004] W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, *Chem. Comm.*, **2004**, 2306-2307
- ¹³⁴ [Gao 2004] Z. Li, H. Chen, H. Bao, M. Gao, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1391-1393
- ¹³⁵ [Thimmaiah 2001] S. Thimmaiah, M. Rajamathi, N. Singh, P. Bera, F. Meldrum, N. Chandrasekhar, R. Seshadri, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 3215-3221
- ¹³⁶ [Gedanken 2004] A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.*, **2004**, *11*, 47-55
- ¹³⁷ [Chaudret 1996] D. deCaro, T. O. Ely, A. Mari, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1987-1991
- ¹³⁸ [Suslick 1996] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11960-11961

-
- ¹³⁹ [Shafi 2001] K. Shafi, A. Ulman, X. Yan, N-L Yang, C. Estournès, H. White, M. Rafailovich, *Langmuir*, **2001**, *17*, 5093-5097
- ¹⁴⁰ [Gedanken 2001] R. Vijayakumar, Y. Kolytyn, X. N. Xu, Y. Yeshurun, A. Gedanken, I. Felner, *J. Appl. Phys.*, **2001**, *89*, 6324
- ¹⁴¹ [Jeyadevan 2007] R. J. Joseyphus, D. Kodama, T. Matsumoto, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji, *J. Magn. Mater.*, **2007**, *310*, 2393-2395
- ¹⁴² [Yamamuro 2004] S. Yamamuro, T. Ando, K. Sumiyama, T. Uchida, I. Kojima, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2004**, *43*, 4458-4459
- ¹⁴³ [Yan 2007] A. Yan, X. Liu, G. Qiu, N. Zhang, R. Shi, R. Yi, M. Tang, R. Che, *Solid Stat. Comm.*, **2007**, *144*, 315
- ¹⁴⁴ [Feldmann 2005] C. Feldmann, *Solid. State. Sci.*, **2005**, *7*, 868-873
- ¹⁴⁵ [Vayssières 1998] L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, J-P. Jolivet, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **1998**, *205*, 205
- ¹⁴⁶ [Xu 2002] X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, S. A. Asher, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1249
- ¹⁴⁷ [Kang 1996] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2209
- ¹⁴⁸ [w/o microemulsion 2004] I. Capek, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2004**, *110*, 49
- ¹⁴⁹ [Pileni 1998] C. Petit, A. Taleb, M.P. Pileni, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 259
- ¹⁵⁰ [Kim 2001] D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, M. Muhammed, *J. Magn. Mater.*, **2001**, *225*, 30
- ¹⁵¹ [Iida 2007] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanashi, T. Osaka, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **2007**, *314*, 274
- ¹⁵² [Liu 2002] Z. L. Liu, Y. J. Liu, K. L. Yao, Z. H. Ding, J. Tao, X. Wang, *J. Mater Synth. Process.*, **2002**, *10*, 83
- ¹⁵³ [Fried 2001] T. Fried, G. Shemer, G. Markovich, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1158
- ¹⁵⁴ [Liu 2004] C. Yang, J. Xing, Y. Guan, J. Liu, H. Liu, *J. Alloys Compd.*, **2004**, *385*, 283-287
- ¹⁵⁵ [Carpenter 2003] E. E. Carpenter, S. Calvin, R. M. Stroud, V. G. Harris, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3245-3246
- ¹⁵⁶ [Bonder 2007] M. J. Bonder, Y. Zhang, K. L. Kiick, V. Papaefthymiou, G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Mater.*, **2007**, *311*, 658-664
- ¹⁵⁷ [Chaudret 2003] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie*, **2003**, *6*, 1019-1034

Chap. 2. Synthèse par réduction sous dihydrogène d'un dimère de fer



1. Synthèse de nano-objets : choix du précurseur et influence de la stoechiométrie des surfactants	4
1.1. <i>Choix du précurseur de fer et synthèse</i>	4
1.2. <i>Réduction du dimère de fer : expériences préliminaires</i>	6
1.2.1. Réduction sans ajout de ligands	7
1.2.2. Réduction en présence d'amine à longue chaîne	8
1.2.3. Réduction en présence d'acide à longue chaîne.....	9
1.2.4. Réduction en présence d'un mélange acide/amine à longues chaînes.....	9
1.3. <i>Influence de la stoechiométrie des surfactants</i>	10
1.3.1. Synthèse de sphères monodisperses.....	11
1.3.2. Formation de nanocubes autoorganisés	13
1.3.3. Formation d'octapodes remplis et d'objets coalescés.....	15
1.3.4. Conclusions sur le contrôle de la taille et de la forme	16
2. Suivi cinétique de la formation de supercristaux de nanocubes	17
2.1. <i>Suivi par microscopie électronique</i>	18
2.1.1. Réactions aux temps courts : nucléation.....	18
2.1.2. Entre 2h et 6h de réduction : croissance isotrope et coalescence.....	20
2.1.3. Au-delà de 6h de réduction : facettage de nanoparticules	20
2.1.4. Etude structurale.....	21
2.2. <i>Suivi par spectroscopie Mössbauer et mesures d'aimantation</i>	23
2.2.1. Milieu réactionnel avant la mise sous hydrogène.....	24
2.2.2. Espèces présentes après décomposition sous hydrogène	26
3. Mécanisme proposé.....	30
3.1. <i>Nucléation</i>	31
3.2. <i>Croissance des nuclei</i>	34
3.2.1. Croissance dans les super-structures : milieu anisotrope	35
3.2.1.1. <i>Coalescence de nuclei</i>	35
3.2.1.2. <i>Croissance de faces {100}</i>	36
3.2.2. Croissance hors des super-structures : milieu isotrope.....	38
3.3. <i>Conclusion sur le mécanisme de croissance</i>	40
4. Effet de différents paramètres sur le rôle des super-structures organiques.....	41
4.1. <i>Effet de la température sur le système AP/HDA de rapport 1.5 :2</i>	41
4.1.1. Etude par microscopie électronique.....	41
4.1.2. Etude magnétique.....	44
4.1.3. Lien avec le modèle de croissance	47
4.2. <i>Effet des longueurs de chaînes aliphatiques</i>	49
4.2.1. Synthèse de nanoparticules avec un système de ligands en C ₁₂	49
4.2.1.1. <i>Résultats préliminaires</i>	50
4.2.1.2. <i>Suivi cinétique</i>	51
4.2.2. Etude comparative : C ₈ , C ₁₂ , C ₁₆	53
4.2.3. Contrôle de l'auto-organisation de nanoparticules.....	57

L'état de l'art dressé au chapitre précédent a montré que la méthode de réduction sous dihydrogène développée par Chaudret *et al.*^{1,2} pour la synthèse de nanoparticules de fer s'accompagnait de propriétés magnétiques préservées, même aux petites tailles, et d'une faible distribution en taille. Ainsi des cubes monodisperses de 7 nm ont été obtenus par F. Dumestre, en décomposant un amidure de fer $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$, (Me = CH₃, THF = tétrahydrofurane), en présence d'acide et d'amine à longues chaînes pendant 48h à 150°C sous dihydrogène.¹

Disposant du même savoir-faire, nous souhaitons comprendre le mécanisme sous jacent à cette synthèse de nanoparticules pour pouvoir maîtriser leur taille et leur forme et ainsi répondre à l'objectif d'obtenir des solutions colloïdales stables dans la gamme de taille 1 – 20 nm. Pour cela nous nous sommes intéressés au rôle de chaque paramètre réactionnel, du précurseur de fer au couple de ligands utilisé.

1. Synthèse de nano-objets : choix du précurseur et influence de la stoechiométrie des surfactants

1.1. Choix du précurseur de fer et synthèse

L'un des paramètres primordiaux d'une synthèse par voie organométallique est le précurseur utilisé : sa réactivité, qui gouverne les cinétiques de décomposition, et les produits de réaction émanant de sa décomposition peuvent modifier fortement le mécanisme de croissance.

Le précurseur utilisé par F. Dumestre et O. Margeat durant leurs thèses, $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$, a prouvé son intérêt pour la synthèse de cubes monodisperses^{1,2}. La décomposition de ce précurseur libère entre autre le ligand THF, qui peut interagir avec la surface des particules pour la stabiliser. L'effet de ce ligand étant mal documenté et le système auquel nous nous attelons déjà fort complexe, nous souhaitons éliminer cette inconnue. Notre premier travail fut donc de modifier le précurseur de départ afin de nous affranchir de ce THF.

Nous avons opté pour un dimère, dont la synthèse et la réactivité sont proches de celle de l'amidure précédemment cité. Sa synthèse a été mise au point par Olmstead *et al.*³ Nous avons légèrement simplifié le protocole opératoire de synthèse (cf partie expérimentale). Le

dimère de fer obtenu $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ a été isolé et sa structure vérifiée par diffraction des rayons X (cf Figure II.1).

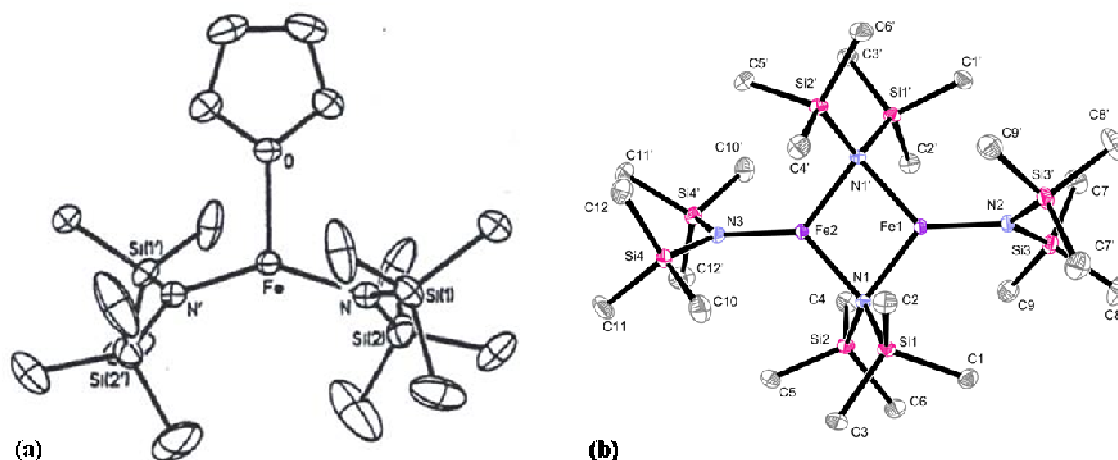


Figure II.1. Structures obtenues par diffraction des rayons X (a) de l'amidure de fer $Fe[N(SiMe_3)_2]_2(THF)$ d'après Andersen et al.⁴, et (b) du dimère de fer $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ en accord avec Olmstead et al.³

Dans le cas de l'amidure ($Fe[N(SiMe_3)_2]_2(THF)$), le complexe adopte une structure monomérique car le THF, suffisamment peu encombrant, vient se coordonner au fer et stabilise ainsi le centre métallique (cf Figure II.1a). Dans notre synthèse, le THF est remplacé par de l'éther, plus encombrant. Ce dernier n'a pas la possibilité de venir stabiliser le fer car les 4 groupements $-SiMe_3$ imposent une gêne stérique défavorable. Le complexe adopte donc une structure dimère (cf Figure II.1b).

Ce dimère reste cependant très sensible aux moindres « impuretés » coordinantes, adoptant la structure monomère en leur présence. Nous caractérisons la pureté des lots de précurseur synthétisés, *i.e.* la concentration en dimère, par spectroscopie RMN. Malgré le paramagnétisme du fer, les environnements de protons radicalement différents entre monomère et dimère permettent de différencier les deux structures (cf. Figure II.2).

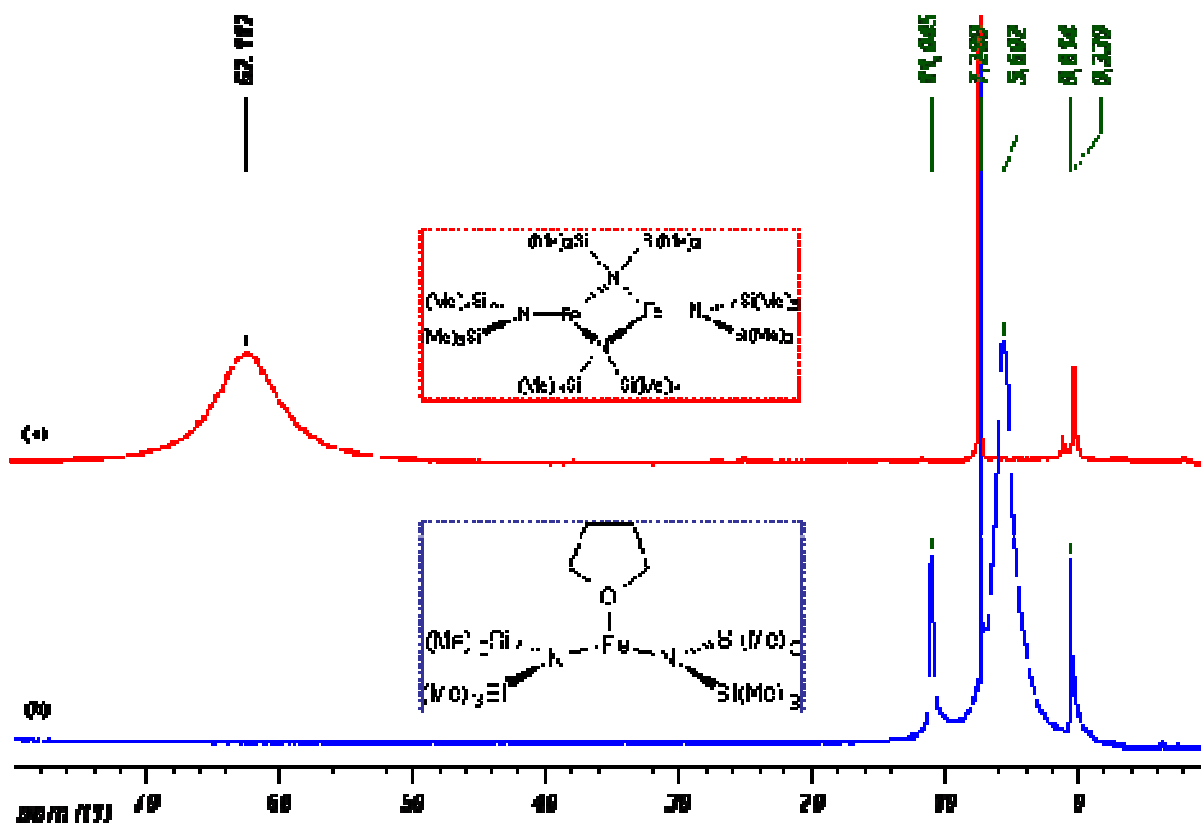
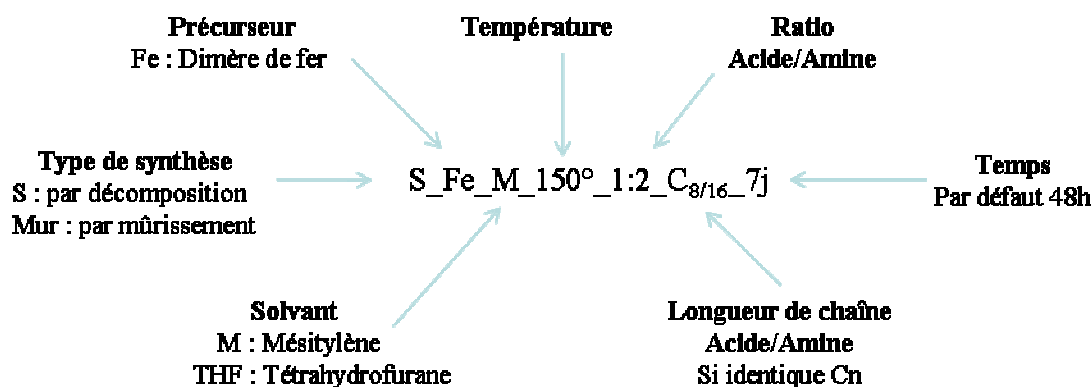


Figure II.2. Spectres RMN (a) du dimère, (b) du monomère

En choisissant de nous affranchir du THF, nous pensons simplifier la compréhension ultérieure du mécanisme de croissance en éliminant une inconnue. Néanmoins, une nouvelle étude doit être entamée. Les résultats précédemment obtenus avec l'amidure de fer doivent être repris avec prudence. Nous avons aussi eu le souci de reproductibilité et donc reproduits entre 2 et 5 fois les résultats présentés ci-après (cf partie expérimentale).

1.2. Réduction du dimère de fer : expériences préliminaires

Des réactions préliminaires de décomposition du dimère de fer sous dihydrogène à 150°C sont menées pour juger de la réactivité de ce nouveau précurseur. Pour une plus grande clarté de lecture, nous avons adopté une notation reprenant les paramètres de réaction



1.2.1. Réduction sans ajout de ligands

La réduction du seul dimère de fer sous dihydrogène à 150°C conduit à des particules dispersées de petites tailles (~1.5nm, cf. Figure II.3a). Leur structure a été étudiée par diffusion des rayons X aux grands angles (en anglais WAXS), technique particulièrement adaptée pour caractériser des petits objets de faibles cristallinité.⁵ Ces particules présentent une structure polytétraédrique de type Mn-β, déjà observée par O. Margeat sur des particules de fer de 1.8 nm (cf Figure II.3b-c).² Loin d'une structure classique bcc, la structure Mn-β est de faible symétrie et comprend de nombreux sites inéquivalents.

Ce premier résultat pourrait paraître surprenant. En l'absence de stabilisant, nous pourrions penser, en effet, observer la coalescence des particules. La réduction du dimère de fer sous dihydrogène s'accompagne cependant de la libération de 4 équivalents d'amine secondaire HN(SiMe₃)₂ (*i.e.* HMDS : hexaméthylidisilazane) qui stabilise les particules formées. Cela suffit pour prévenir leur coalescence :

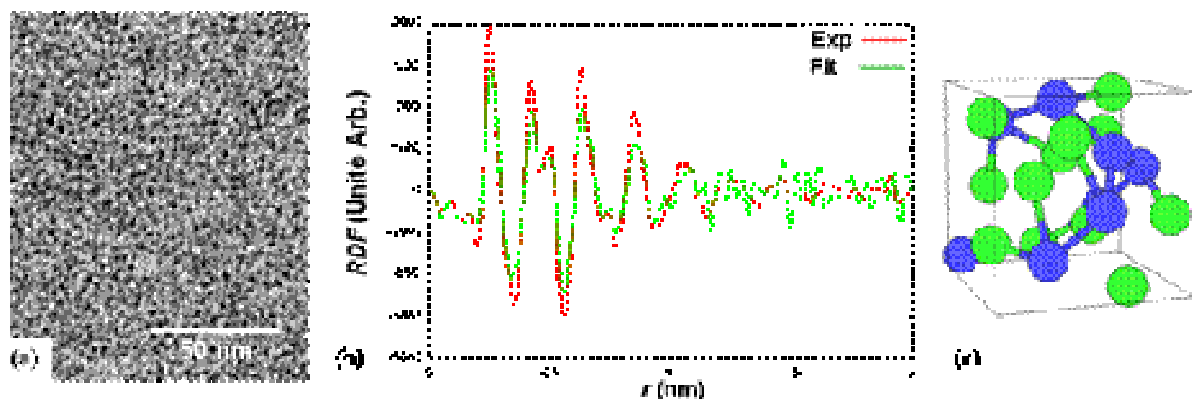
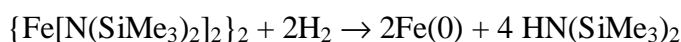


Figure II.3. (a) Cliché TEM de nanoparticules de 1.5 nm (S_Fe_M_150°), (b) Distribution radiale déterminée par WAXS, (c) représentation de la structure Mn-β.

En modifiant le précurseur utilisé, nous nous sommes certes affranchis du THF coordinant mais nous n'avons pu éliminer cette amine secondaire. Elle devrait cependant ne jouer qu'un rôle mineur dans la stabilisation en présence d'autres ligands : la HMDS est en effet très encombrée (cf Figure II.4a), ce qui rend le doublet libre de l'azote moins accessible que pour des amines primaires. Des atomes de fer eux même accessibles, situés au niveau de sommets par exemple, pourraient être cependant efficacement stabilisés. On peut supposer que la structure Mn- β , qui présente de nombreux atomes de fer accessibles au sommet de tétraèdres, est adaptée à la coordination de ce ligand.

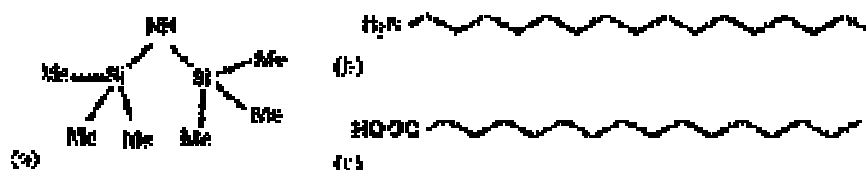


Figure II.4. Représentation schématique de (a) la hexaméthylidisilazane (HMDS), (b) l'hexadécylamine (HDA) et (c) l'acide palmitique (AP)

1.2.2. Réduction en présence d'amine à longue chaîne

Si la décomposition du dimère de fer est cette fois menée en présence de 2 équivalents par rapport à la molarité du fer (ég.) d'amine à longue chaîne, comme l'hexadécylamine (HDA) comportant 16 atomes de carbone (cf Figure II.4b), des particules anisotropes, semblables à des vers, sont alors obtenues ($l \sim 3.3$ nm avec $\sigma = 0.7$ nm, $L \sim 16$ nm, cf. Figure II.5a). Ces particules pourraient résulter d'un phénomène de coalescence. Dans un milieu riche en amine à longues chaînes, la coalescence de particule de Pt a déjà été observée, conduisant à des particules de forme analogue à celles obtenues ici.⁶

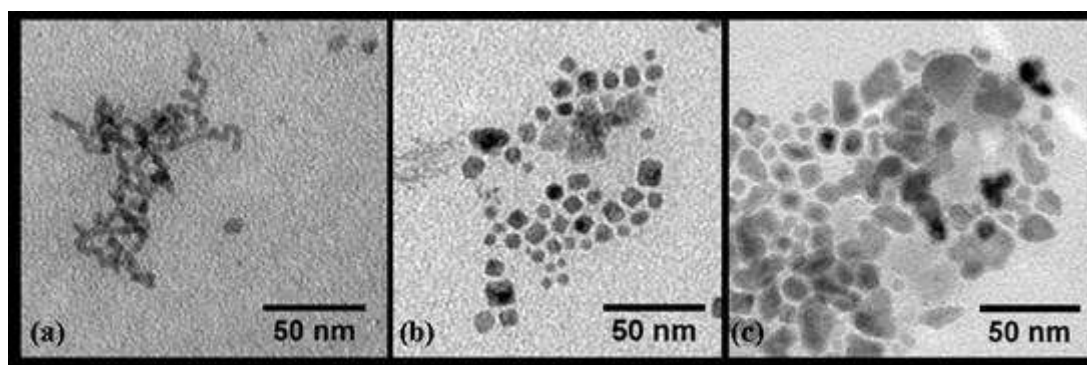


Figure II.5. Clichés TEM de nanoparticules obtenues après 48h de réaction à 150°C sous hydrogène du précurseur en présence (a) de 2 éq. d'amine ($S_{Fe_M_150^\circ_0:2_C16}$) ou (b) de 2 éq. d'acide ($S_{Fe_M_150^\circ_2:0_C16}$). (c) Ces mêmes particules obtenues en présence de 2 éq. d'acide après 7j de réaction.

Ce résultat peut là encore surprendre. En effet, nous venons de voir que la HMDS, une amine aussi, permet, elle, la stabilisation de particules dispersées. La différence notable entre la HDA introduite et cette amine libérée provient de leur structure. En effet, alors que la HMDS est trop encombrée pour se structurer, la HDA favorise des liaisons de type Van der Waals entre ces chaînes carbonées et donc le rapprochement et la coalescence de particules (cf Figure II.4a-b). La structuration ne se fait cependant pas ici à longue distance étant donné la forme non contrôlée de ces particules anisotropes.

1.2.3. Réduction en présence d'acide à longue chaîne

Si la décomposition du dimère de fer est cette fois menée en présence de 2 éq. d'acide à longue chaîne, comme l'acide palmitique (AP) comportant 16 atomes de carbone (cf Figure II.4c), la réaction est ralentie. Contrairement aux expériences précédentes, le passage progressif d'une solution de couleur marron à noir, *i.e.* chargée en nanoparticules, est très lent. Après 48h de réaction, des particules facettées, polydisperses en taille (7.4 nm, $\sigma = 1.9$ nm) sont obtenues (cf Figure II.5b). Après 7j de réaction, nombres de particules ont coalescé (cf Figure II.5c). L'acide seul ne semble donc pouvoir stabiliser les nanoparticules de fer jusqu'à un stade avancé de la réaction.

1.2.4. Réduction en présence d'un mélange acide/amine à longues chaînes

Si l'on introduit cette fois un mélange d'1 éq. d'acide (AP) et 2 éq. d'amine (HDA), *i.e.* de rapport 1:2, dans le milieu réactionnel la réduction conduit alors, après 48h, à des particules sphériques de diamètre 5.4 nm ($\sigma = 0.5$ nm) (cf. Figure II.6). Ces particules sont monodisperses en taille et parfaitement stabilisées.

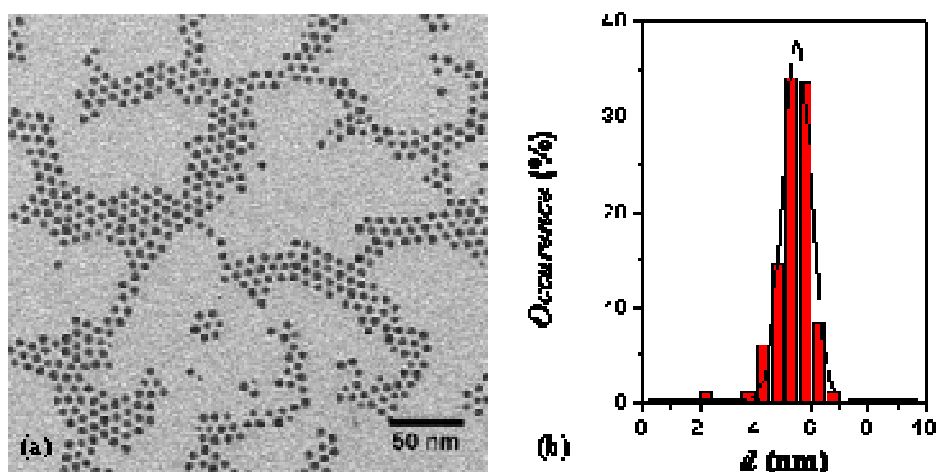


Figure II.6. (a) Cliché TEM de nanoparticules obtenues par décomposition du dimère de fer en présence d'un mélange acide (AP)/amine (HDA) ($S_{Fe_M_150^\circ_1:2_C_{16}}$). (b) Distribution en taille correspondante.

Ces premières études confirment que ce précurseur, le dimère de fer, peut être réduit sous dihydrogène à 150°C. L'ajout de ligands est nécessaire à l'obtention de nanoparticules de taille supérieure à 1.5 nm. Tout comme l'avait observé F. Dumestre⁷ avec l'amidure de fer, un mélange de type acide/amine permet de stabiliser des nanoparticules sphériques et de prévenir leur coalescence.

1.3. Influence de la stoechiométrie des surfactants

Le rapport acide/amine avec lequel nous avons travaillé, 1:2 est le même que celui utilisé par F. Dumestre pour la synthèse de cubes de 7 nm à partir de l'amidure de fer¹. Contrairement à lui, seules des particules sphériques de petites tailles ont été observées. Ces différences de taille et de morphologie entre ces deux synthèses pourraient provenir d'une part des différents précurseurs utilisés, mais également de la stoechiométrie d'acide introduits vis-à-vis de la quantité de fer. En effet, nous travaillons dans notre cas avec une concentration égale d'acide et de fer (1 équivalent (éq.) d'acide par mole de fer) alors que cette concentration est supérieure dans la synthèse de F. Dumestre (1.19 éq. d'acide).

Nous avons donc exploré de manière systématique les différents rapports acide/fer afin de déterminer comment la stoechiométrie d'acide régit cette décomposition sous dihydrogène. Certains paramètres réactionnels ont été fixés, comme la température (150°C), le temps de réaction (48h), la pression d'hydrogène (3 bars), la concentration en fer (50 mM) et la stoechiométrie de l'amine (2 éq.). Seul le rapport d'acide a été modulé entre 1 et 2 éq. Pour

plus de clarté, nous l'avons exprimé en tant que rapport de ligands *i.e.* de rapport acide/amine introduit.

1.3.1. Synthèse de sphères monodisperses

La décomposition du dimère de fer en présence d'un mélange acide/amine conduit, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, à l'obtention de sphères de 5.4 nm pour un rapport 1:2. L'augmentation progressive de la concentration d'acide entre 1 et 1.3 équivalents s'accompagne d'une augmentation de la taille moyenne des particules entre 5.4 nm et 9.4 nm (cf Figure II.7). Ces sphères monodisperses sont parfois accompagnées par une population relativement polydisperses de petites particules (2.2 nm, $\sigma = 0.5$ nm).

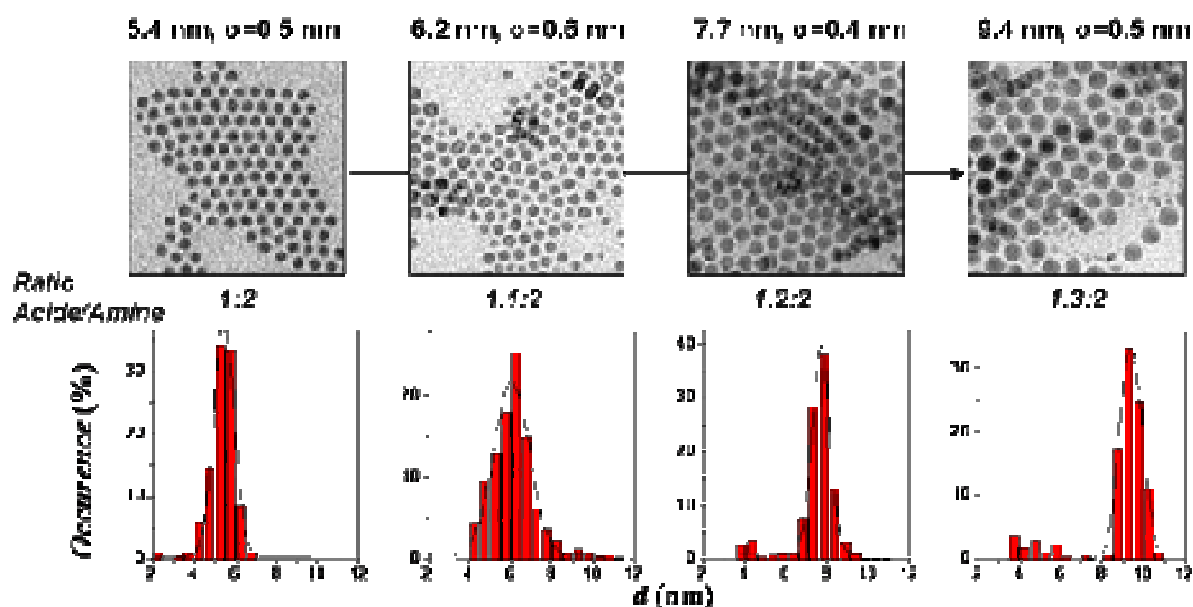


Figure II.7. Clichés TEM et distribution en taille associée de nanoparticules sphériques obtenues pour des rapports AP/HDA entre 1:2 et 1.3:2. Le champ de vue correspond à une zone de 120 nm * 120 nm

Pour des rapports acide/amine supérieurs à 1:2, nous observons, outre les sphères, la présence minoritaire de cubes. La Figure II.8. illustre, tout comme dans le cas des sphères, l'augmentation de leur taille moyenne avec la concentration d'acide. Elle varie de 7.3 nm ($\sigma = 1.0$ nm) pour un rapport 1.1:2 à 13.2 nm ($\sigma = 1.4$ nm). pour un rapport 1.3:2.

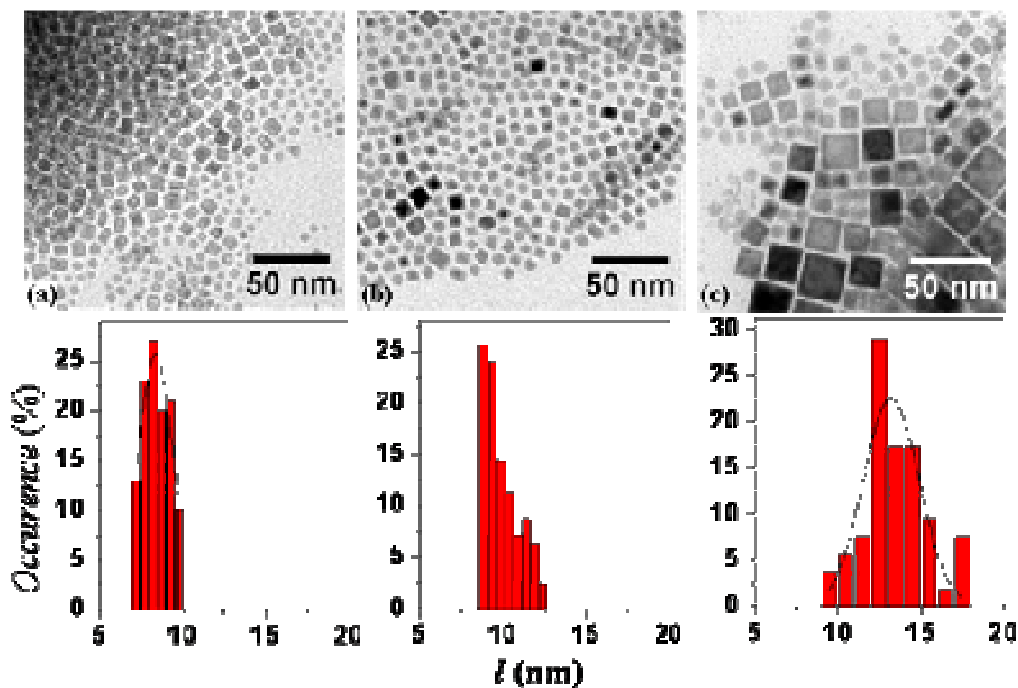


Figure II.8. Clichés TEM et distributions en taille associées de particules cubiques minoritaires, obtenues pour des rapports acide/amine de (a) 1.1:2, (b) 1.2:2 et (c) 1.3:2.

Cette relation étroite entre concentration d'acide et taille des nanoparticules est analogue à celle décrite par Weller *et al.*⁸ pour la thermodécomposition de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence d'acide carboxylique et d'HDA. Weller explique cela par la présence non plus d'un mais de deux précurseurs :

- (i) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,
- (ii) un carboxylate de cobalt provenant de la réaction de l'acide sur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

La synthèse de particules est alors gouvernée par ces deux précurseurs qui ont des cinétiques de décomposition très différentes. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, très réactif, est consommé rapidement et permet la nucléation de germes stables ; le carboxylate de cobalt, quant à lui, alimente la croissance de ces germes tout au long de la réaction. Plus ce réservoir de cobalt est important, plus la taille moyenne des particules obtenues augmente. Nous pouvons imaginer un mécanisme similaire dans notre cas. Comme nous le montrerons par la suite, le dimère de fer utilisé $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, réagi avec les ligands pour former différentes espèces de Fe(II). Certaines, proches d'un carboxylate de Fe(II) sont stables et constituent un réservoir présent tout au long de la réaction alors que d'autres sont plus réactives et assure la nucléation.

1.3.2. Formation de nanocubes autoorganisés

Si l'on augmente la concentration d'acide, soit pour des rapports de 1.4:2 à 1.5:2, les populations de particules sont cette fois inversées, les sphères deviennent minoritaires au profit des cubes (cf Figure II.9).

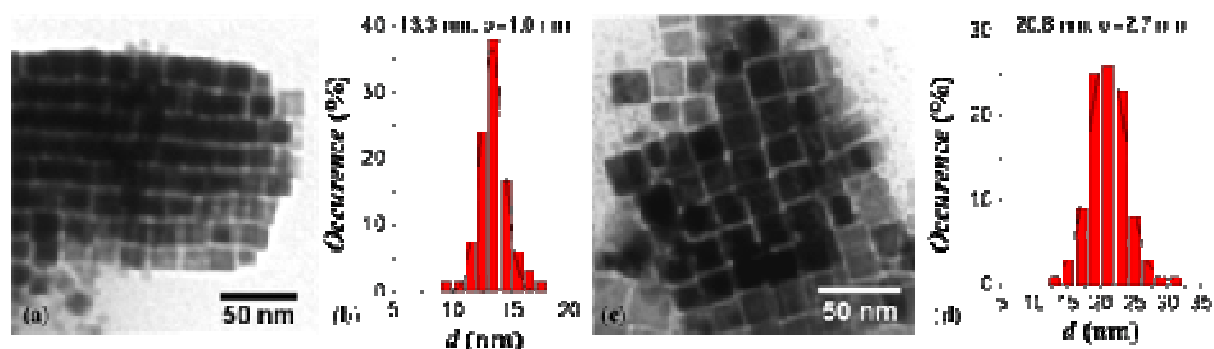


Figure II.9. Clichés TEM de cubes obtenus pour un rapport acide/amine de (a) 1.4:2 ($S_{Fe_M_150^\circ_1.4:2_C16}$) et (b) 1.5:2 ($S_{Fe_M_150^\circ_1.5:2_C16}$).

Nous pouvons noter une ségrégation des particules : les particules, très minoritaires, sont dispersées dans la solution surnageante alors que les cubes s'organisent en supercristaux de taille micrométrique. Ces auto-organisations diffèrent de celles que l'on peut obtenir par évaporation de solvant lors du dépôt sur la grille de microscopie. Les enchevêtrements observés (cf Figure II.10c, Figure II.11a) ainsi que l'épaisse gangue organique qui protège ces supercristaux laisse penser plutôt à une cristallisation en phase liquide (cf Figure II.10).

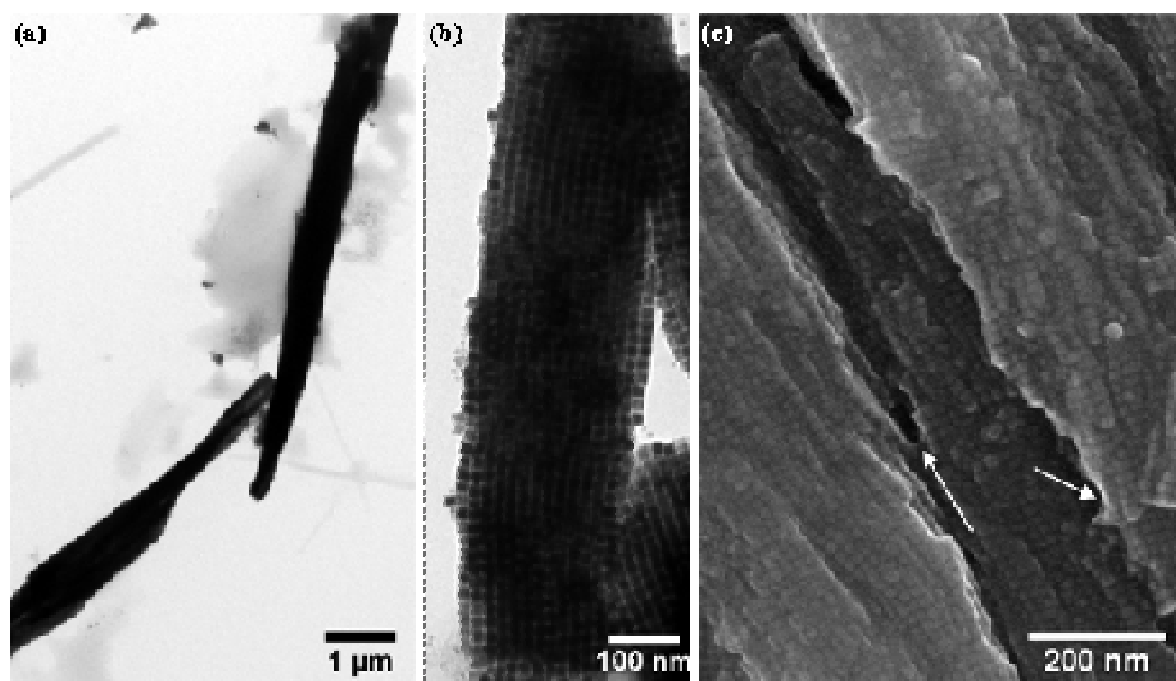


Figure II.10. Clichés (a-b) TEM et (c) SEM de cubes de 13.3 nm auto-organisés en supercristaux micrométriques. Les flèches blanches indiquent les gangues organiques.

Ces objets semblent en effet déjà présents en solution, comme le révèle une analyse par granulométrie de la solution brute, réalisée à température ambiante. Plusieurs distributions sont observées (cf Figure II.11b) :

- l'une centrée à 11 nm correspond aux sphères dispersées, entourées de leurs stabilisants,
- les autres, dans la gamme micrométrique, semblent confirmer la présence de supercristaux de cubes.

Certes, cette preuve n'est qu'indirecte puisqu'elle concerne la solution après réaction, à température ambiante. Une mesure par granulométrie *in situ*, *i.e.* à 150°C sous dihydrogène, n'a cependant, jusqu'à présent, pas été possible pour des raisons techniques.

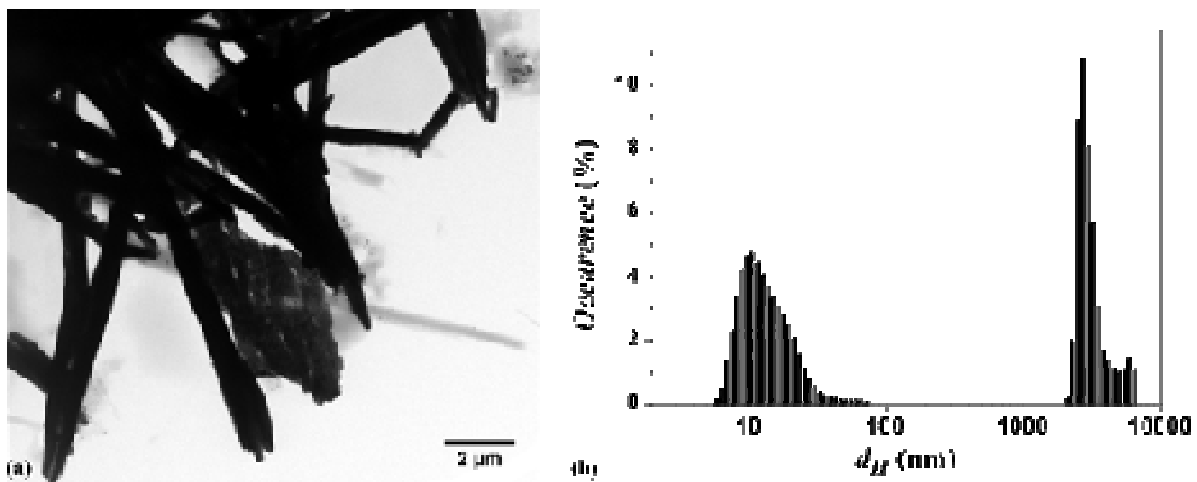


Figure II.11. (a) Cliché TEM de supercristaux enchevêtrés. (b) Distribution de diamètre hydrodynamique de la solution, mesurée par granulométrie.

Un autre élément en faveur de la cristallisation en solution des cubes s'appuie sur la stabilité de ces supercristaux. Ils ne semblent en effet solubles dans aucun solvant (organique ou aqueux) ni sous l'effet d'une élévation de température ou l'utilisation d'ultra-sons. La gangue organique visualisée par les flèches sur la Figure II.10 pourrait jouer un rôle de matrice rigide, même si l'effet des interactions magnétiques entre cubes de 13 ou 20 nm n'est pas à exclure pour expliquer une telle cohésion.

1.3.3. Formation d'octapodes remplis et d'objets coalescés

Pour des concentrations d'acide plus importantes, soit pour des rapports de 1.6:2, nous n'observons plus d'organisations, les particules étant polydisperses en taille (27.9 nm, $\sigma = 7.0$ nm) et polymorphes, *i.e.* sous forme de cubes ou d'octapodes (cf Figure II.12a).

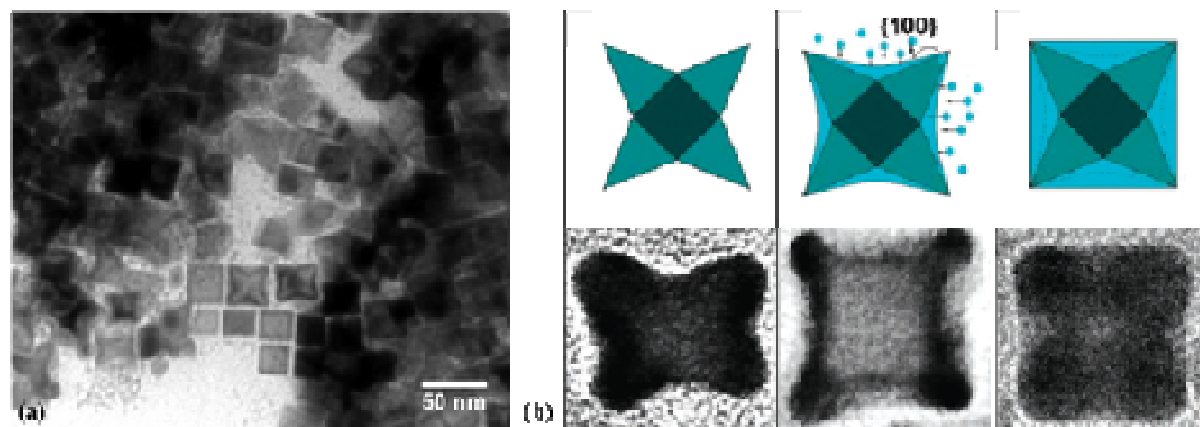
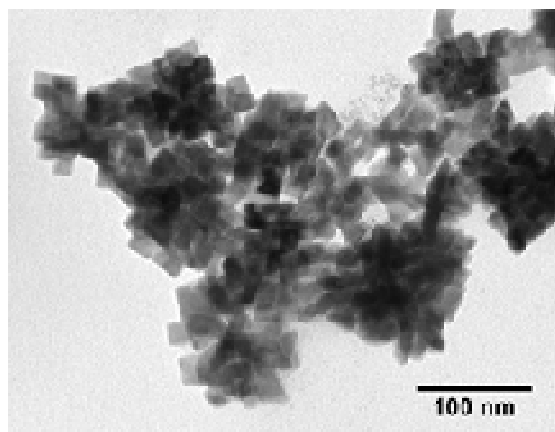


Figure II.12. (a) Cliché TEM d'octapodes remplis obtenus pour un rapport acide/amine de 1.6:2 et (b) Exemples d'octapodes de platine décrit par Tilley *et al*⁹

De tels octapodes ont déjà été observés par D. Tilley *et al.*⁹ lors de la synthèse de cubes de platine. D'après les auteurs, ces particules sont en cours de remplissage pour former des cubes thermodynamiquement stables (cf. Figure II.12b). Les octapodes proviennent initialement, dans le cas du platine, d'une croissance cinétique de faces {111}. Lorsque la concentration en précurseur diminue, la croissance est ralentie et passe alors sous contrôle thermodynamique, favorisant les faces de plus basses énergies (des faces de type {100}). Au terme de la réaction, l'équilibre thermodynamique est atteint et des cubes de Pt exposant des faces {100} sont formés (cf. Figure II.12b).

La présence d'octapode ici semble donc indiquer que la réaction, en présence d'une concentration d'acide plus élevée, n'est pas achevée après 48h, *i.e.* que l'équilibre thermodynamique n'est pas encore atteint. La concentration d'acide influence donc les cinétiques de croissance des particules de fer. L'hypothèse d'un précurseur stable de type carboxylate, formé par réaction de l'acide palmitique sur le dimère de fer, est donc confortée.



Enfin pour un rapport de 1.8:2, la solution obtenue est très inhomogène, des petites NPs (< 2 nm) cohabitent avec de larges objets polydisperses (> 50 nm) et facettés. Ces objets semblent provenir de l'agglomération de particules elles même facettées (cf Figure II.13).

Figure II.13. Clichés TEM de particules obtenues pour un rapport acide/amine de 1.8:2 (S_Fe_M_150°_1.8:2_C16).

1.3.4. Conclusions sur le contrôle de la taille et de la forme

Nous venons de voir que l'augmentation du rapport acide/amine conduisait à une nette augmentation de la taille des particules. Ainsi des cubes de 8.3 à 27.9 nm et des sphères de 5.4 à 10.8 nm peuvent être obtenus pour des rapports compris entre 1:2 et 1.6:2 (cf Tableau II.1). Comme nous le détaillerons au II.3. nous interprétons cette évolution par la présence de différents précurseurs : (i) un réactif responsable de la nucléation et (ii) un précurseur de type carboxylate qui alimente la croissance de particules.

Ref	Rapport Acide/Amine	Taille (nm)	Observations	Régime
S_Fe_M_150°_1:2_C16	1:2	5.4 ($\sigma=0.5$)	Sphères	S p h è r e s
S_Fe_M_150°_1.1:2_C16	1.1:2	6.2 ($\sigma=0.6$) 8.3 ($\sigma=1.0$)	Sphères* Cubes	
S_Fe_M_150°_1.2:2_C16	1.2 :2	7.7 ($\sigma=0.4$) 9.9 ($\sigma=0.5$)	Sphères* Cubes	
S_Fe_M_150°_1.3:2_C16	1.3 :2	9.4 ($\sigma=0.5$) 13.2 ($\sigma=1.4$)	Sphères* Cubes	
S_Fe_M_150°_1.4:2_C16	1.4 :2	13.3 ($\sigma=1.0$) 8.9 ($\sigma=?$)	Cubes* Sphères	C u b e s
S_Fe_M_150°_1.5:2_C16	1.5 :2	20.8 ($\sigma=2.7$) 10.8 ($\sigma=3.2$)	Cubes* Sphères	
S_Fe_M_150°_1.6:2_C16	1.6 :2	27.9 ($\sigma=7.0$)	Cubes Octapodes	
S_Fe_M_150°_1.8:2_C16	1.8 :2	>50nm	Germes Coalescence	
Dumestre <i>et coll.</i> ¹	1.19 :2.38	7.0 ($\sigma=0.4$)	Cubes	

Tableau II.1. Nanoparticules obtenues en fonction du rapport acide/amine introduit. L'astérisque indique la population majoritaire en nombre dans l'échantillon.

Cette étude nous a permis d'identifier un paramètre clé pour le contrôle de la taille à savoir le rapport acide/amine. Nous sommes cependant confrontés à une double population de particules, *i.e.* des sphères et des cubes. Etant donné notre objectif de synthèse, *i.e.* une solution colloïdale de nanoparticules présentant des propriétés magnétiques homogènes, le contrôle de la forme se révèle également important. Nous allons donc essayer de comprendre le ou les mécanismes qui influent sur la forme des objets.

2. Suivi cinétique de la formation de supercristaux de nanocubes

L'idée directrice d'une telle étude émane d'une observation faite avant même que des nanoparticules ne soient formées. En effet, le mélange d'acide et d'amine à longues chaînes (pour un rapport 1.5:2 d'AP/HDA) en présence de notre dimère de fer conduit, après 12h à 50°C, à la formation de super-structures organiques de plusieurs microns de long (cf Figure II.14a). Ces super-structures sont présentes en solution comme le révèle une analyse par granulométrie. Elles présentent un diamètre hydrodynamique micrométrique (cf Figure II.14b). La stabilité de ces super-structures et leur fort contraste sous le faisceau électronique, laisse présumer la présence de fer en leur sein, probablement sous forme d'espèces moléculaires ou de clusters.

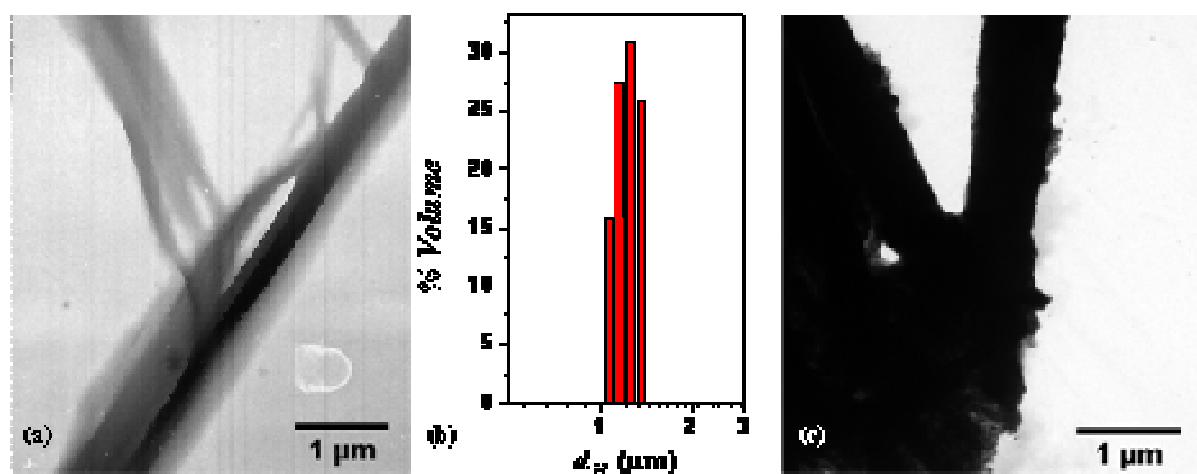


Figure II.14. Clichés TEM de super-structures (a) organiques observées après 12h à 50°C, (b) distribution en volume des diamètres hydrodynamiques correspondante et (c) super-structures de nanocubes observées après 48h de réaction.

On peut voir le lien étroit entre ces super-structures organiques et les supercristaux de cubes formés après 48h de décomposition (cf Figure II.14b). Pour mettre en évidence une telle relation et comprendre le mécanisme de croissance des super-cristaux de cubes, nous avons réalisé un suivi cinétique de la réaction. Cette étude morphologique et structurale

menée par TEM et HRTEM a été complétée par spectroscopie Mössbauer afin de déterminer l'évolution des différentes espèces de fer en présence (réservoir, clusters, particules de Fe(0)...).

Etant donné les précautions de synthèses sévères à respecter pour prévenir toute oxydation des particules par d'éventuelles traces d'eau ou d'oxygène, nous ne pouvions nous permettre de faire un suivi *in situ* de notre réaction. C'est pourquoi nous avons opté pour la réaction en parallèle de cinq lots issus d'un même mélange réactionnel. Tous ont subi le protocole de mise sous dihydrogène et ont été plongées dans un même bain d'huile thermostaté à 150°C. Les synthèses ont finalement été arrêtées après respectivement 30 min, 2h, 6h, 12h et 25h de réaction, par trempe à l'eau et évacuation de la surpression de dihydrogène. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique. Une fois le solvant évaporé pour obtenir une poudre sèche, celle-ci a été caractérisée par spectroscopie Mössbauer, mesure d'aimantation SQUID et microanalyse.

2.1. *Suivi par microscopie électronique*

L'étude par microscopie électronique est réalisée sur des solutions dont l'état a été figé par trempe. Nous nous sommes focalisés sur le mécanisme de croissance dans les superstructures organiques, aussi seules ces régions sont visibles sur les images TEM présentées (cf Figure II.15 et Tableau II.2).

2.1.1. Réactions aux temps courts : nucléation

La phase de nucléation est rapide car, après 30 minutes de réaction, la solution est déjà noire et de petites nanoparticules (< 2 nm) la composent (cf Figure II.15a). Les masses sombres observées sur toute la grille, entourent les nuclei. On peut les attribuer aux ligands chargés en fer (*i.e.* au réservoir de fer comme nous le nommerons par la suite).

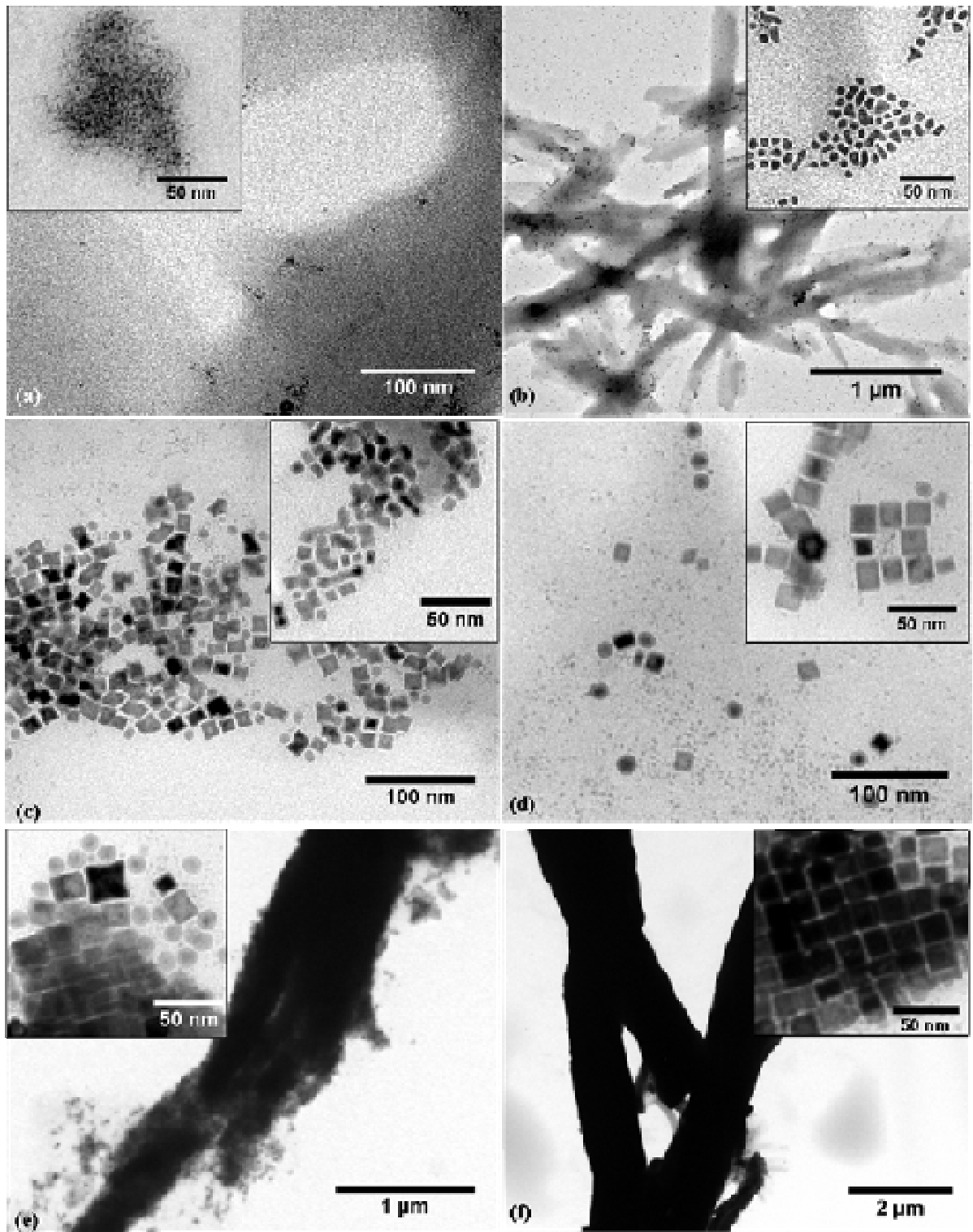


Figure II.15. Clichés TEM du suivi cinétique de la synthèse de cubes de fer par un mélange acide/amine (rapport 1.5:2) après (a) 30 min, (b) 2h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 25h et (f) 48h de réaction à 150°C sous hydrogène.

2.1.2. Entre 2h et 6h de réduction : croissance isotrope et coalescence

Si on laisse évoluer la solution, après 2 heures de réaction le premier constat concerne les ligands (cf Figure II.15b). Contrairement aux masses informes observées après 30 min, les ligands semblent former des organisations étendues (jusqu'à quelques microns de long). Les particules sont réparties en deux populations :

- (i) les nuclei (< 2 nm) largement majoritaires en nombre, par observation visuelle, et répartis de manière homogène sur la grille.
- (ii) des nanoparticules anisotropes, dont les dimensions caractéristiques (diamètre et longueur) sont d'environ 5 et 10 nm respectivement. Ces particules ne sont visibles qu'au sein des organisations de ligands.

Après 6 heures de réaction, la croissance est cette fois plus avancée : si les petites particules sphériques (< 2 nm) sont toujours observées, elles semblent désormais minoritaires par rapport aux particules plus grosses (cf Figure II.15c). Ces particules sont fortement polydisperses mais également polymorphes. Quelques cubes (11.0 nm, $\sigma = 1.0$ nm) aux arêtes encore arrondies sont présents, ainsi que des particules anisotropes. Les facettes de ces particules semblent mieux définies qu'après 2h de réaction et leur taille a nettement augmenté : au moins une de leur dimension est comprise entre 25 et 50 nm (32.6 nm, $\sigma = 7.4$ nm).

2.1.3. Au-delà de 6h de réduction : facettage de nanoparticules

Le facettage s'accroît avec le temps : après 12h, les cubes deviennent majoritaires (17.0 nm, $\sigma = 1.7$ nm) au détriment des particules anisotropes qui ne sont plus visibles (cf Figure II.15d). Des sphères entourées de petites particules (< 2 nm), sont encore présentes.

Après 25h, la réaction semble achevée. Visuellement, la solution surnageante est limpide, alors qu'opaque jusqu'alors, et un important dépôt est présent sur le barreau magnétique. Le phénomène de « focalisation » en taille paraît accompli, des organisations micrométriques de cubes monodisperses (20.7 nm, $\sigma = 0.9$ nm) composent le dépôt alors que des sphères monodisperses (13.2 nm, $\sigma = 1.2$ nm) sont présentes dans la solution surnageante (cf Figure II.15e). Seule la présence d'octapodes remplis, semblables à ceux observés pour le rapport 1.6:2, nous indique que l'équilibre thermodynamique n'est pas encore complètement atteint.

Finalement, après 48 heures de réaction, des auto-organisations micrométriques formées de nanocubes (20.9 nm, $\sigma = 2.7$ nm) sont obtenues. Si les particules sphériques (12.0 nm, $\sigma = 1.0$ nm) sont toujours visibles en dehors de ces organisations, aucun octapode n'est plus observé. Nous avons laissé le système évoluer jusqu'à 7 jours à 150°C sous dihydrogène mais n'avons pas observé de modification notable de la taille et de la forme des particules. L'équilibre est donc à priori atteint après 48 h.

Le Tableau II.2 résume les morphologies et les tailles des particules observées au cours de ce suivi cinétique et les différents régimes correspondants. A une courte nucléation succède une phase de croissance isotrope et de coalescence, puis une phase de facettage avant d'atteindre ce qui semble être l'équilibre de cette réaction.

Ref	Temps	Taille (nm)	Observations	Régime
S_Fe_M_150°_1.5:2_C16_30min	30 min	< 2	Germes	Nucléation
S_Fe_M_150°_1.5:2_C16_2h	2h	< 2 5 x 10	Germes* Anisotropes	Coalescence
S_Fe_M_150°_1.5:2_C16_6h	6h	< 2 11.0 ($\sigma = 1.0$) 32.6 ($\sigma = 7.4$)	Germes* Cubes Anisotropes	
S_Fe_M_150°_1.5:2_C16_12h	12h	< 2 17 ($\sigma = 1.7$)	Germes Cubes*	Facettage
S_Fe_M_150°_1.5:2_C16_24h	25h	20.7 ($\sigma = 0.9$) 13.2 ($\sigma = 1.2$)	Cubes* Octapodes Sphères (ext)	
S_Fe_M_150°_1.5:2_C16_48h	48h	20.9 ($\sigma = 2.7$) 12.0 ($\sigma = 1.0$)	Cubes* Sphères (ext)	Equilibre

Tableau II.2. Nanoparticules obtenues en fonction du temps de réaction, tous les autres paramètres étant gardés constants. L'astérisque indique la population majoritaire dans l'échantillon. La notation (ext) concerne les particules en dehors des super-structures organiques.

2.1.4. Etude structurale

Une analyse de la structure cristallographique par HRTEM révèle que les particules coalescées, les octapodes et les cubes respectivement observés après 6, 24 et 48h sont monocristallins, de structure cubique centré (cf Figure II.16a,c-d). Une couche superficielle d'oxyde de quelques nanomètres est visible en surface des objets, elle résulte de la rapide exposition à l'air des échantillons lors de leur introduction dans le sas du microscope.

Seule les sphères obtenues après 48h, situées en dehors des super-structures semblent polycristallines. L'analyse des clichés HRTEM est cependant délicate car les particules ont

souffert d'une oxydation totale. Une analyse complémentaire par WAXS, menée à l'abri de toute oxydation sur des particules sphériques de 5.5 nm, obtenues pour un rapport acide/amine 1:2, semble cependant confirmer ce résultat. Une longueur de cohérence de 3 nm est en effet déterminée. Inférieure au 5.5 nm observé en TEM, cette longueur peut être interprétée par une structure polycristalline ou par l'existence d'un cœur cristallin et d'une couche de surface amorphe. On peut supposer que la première hypothèse, en adéquation avec l'observation HRTEM de la structure polycristalline se révèle plus probable.

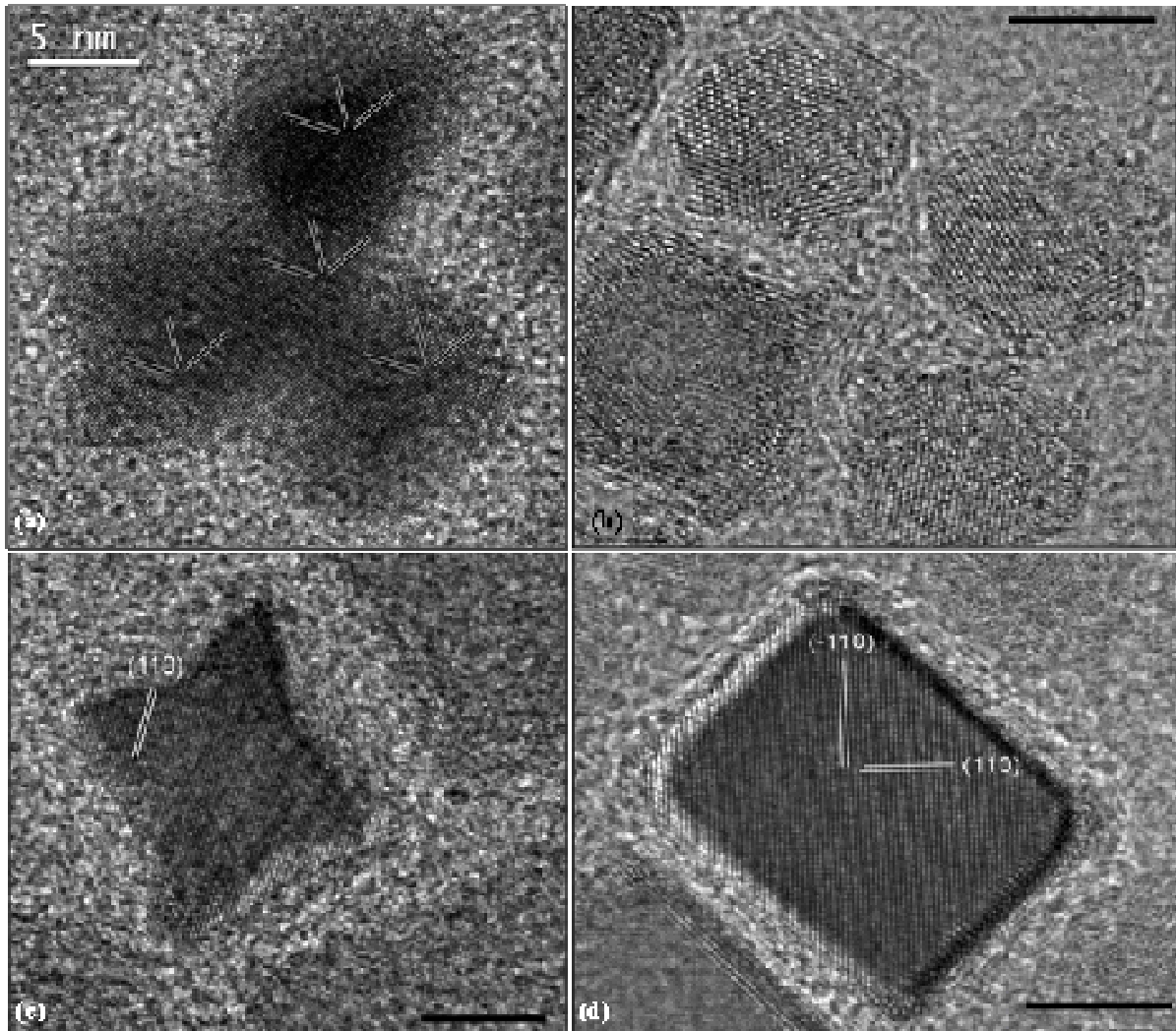


Figure II.16. Clichés HRTEM (a) d'octapodes et (b) de cube monocristallin de structure bcc. L'échelle correspond à 5 nm, les familles de plans denses $\{110\}$ sont indiquées.

Au vu de ces résultats, nous pouvons affirmer que la croissance dans les superstructures organiques force la monocristallinité des nanoparticules.

2.2. Suivi par spectroscopie Mössbauer et mesures d'aimantation

Parallèlement à cette étude morphologique menée par microscopie électronique, nous avons étudié l'évolution des différentes espèces de fer présentes au cours de la réaction par mesures d'aimantation et spectroscopie Mössbauer. Cette technique de caractérisation, basée sur l'absorption d'un rayonnement gamma émis par une source radioactive de cobalt, permet de sonder les niveaux d'énergie de certains atomes, en particulier le fer dans notre cas, et de déterminer ainsi leur environnement électronique et leur degré d'oxydation.

La Figure II.17 présente les spectres Mössbauer correspondant aux états d'avancements $t = 0, 2h, 6h, 12h$ et $48h$. On remarque une évolution d'une signature complexe, à $t = 0$, au sextuplet caractéristique de fer(0) ferromagnétique après 48h de réaction (visualisé en traits pointillés).

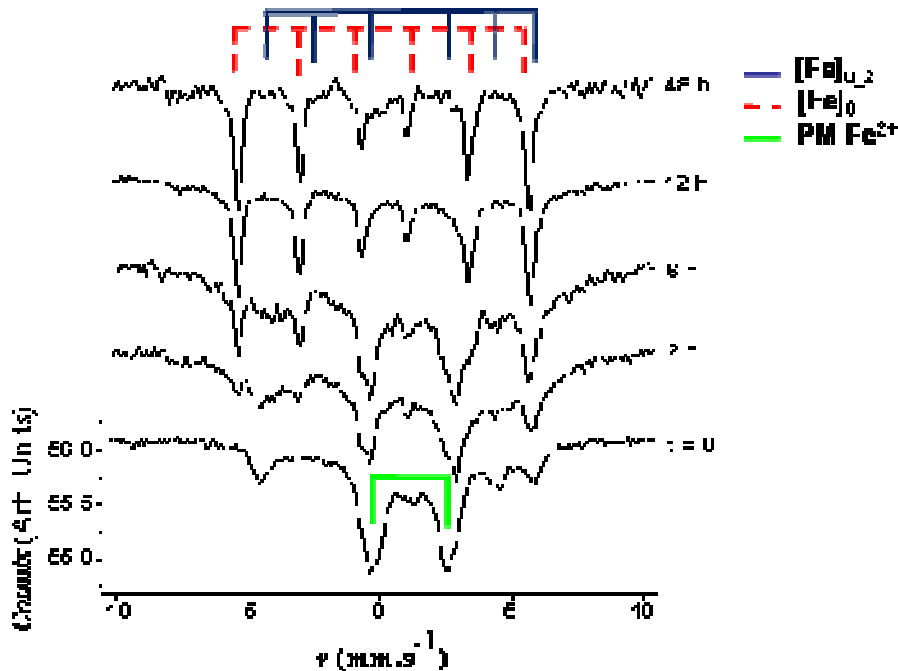


Figure II.17. Spectres Mössbauer du mélange réactionnel avant mise sous dihydrogène puis après différents temps de réaction (2h, 6h, 12h, 48h). Trois contributions principales ($[\text{Fe}]_0$, PM Fe^{2+} et $[\text{Fe}]_{u_2}$), détaillées ensuite, sont indiquées.

L'interprétation des spectres est loin d'être triviale. Nous avons essayé de corroborer les résultats expérimentaux avec des spectres simulés de multiples contributions présentant des distributions de champ hyperfin, des déplacements isomériques et des éclatements quadripolaires ajustables. Un minimum de 4 contributions est nécessaire pour ajuster les spectres expérimentaux. Nous nous sommes dans un premier temps focalisé sur les espèces présentes avant réaction pour pouvoir ensuite interpréter les spectres du suivi cinétique.

2.2.1. Milieu réactionnel avant la mise sous hydrogène.

Avant même la mise sous dihydrogène ($t = 0$), le doublet caractéristique du dimère de fer, $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$,¹⁰ n'est déjà plus visible dans cette signature complexe (cf Figure II.18a). Le dimère a donc déjà réagi quantitativement avec le système de ligands ajoutés (AP/HDA) pour former de nouvelles espèces.

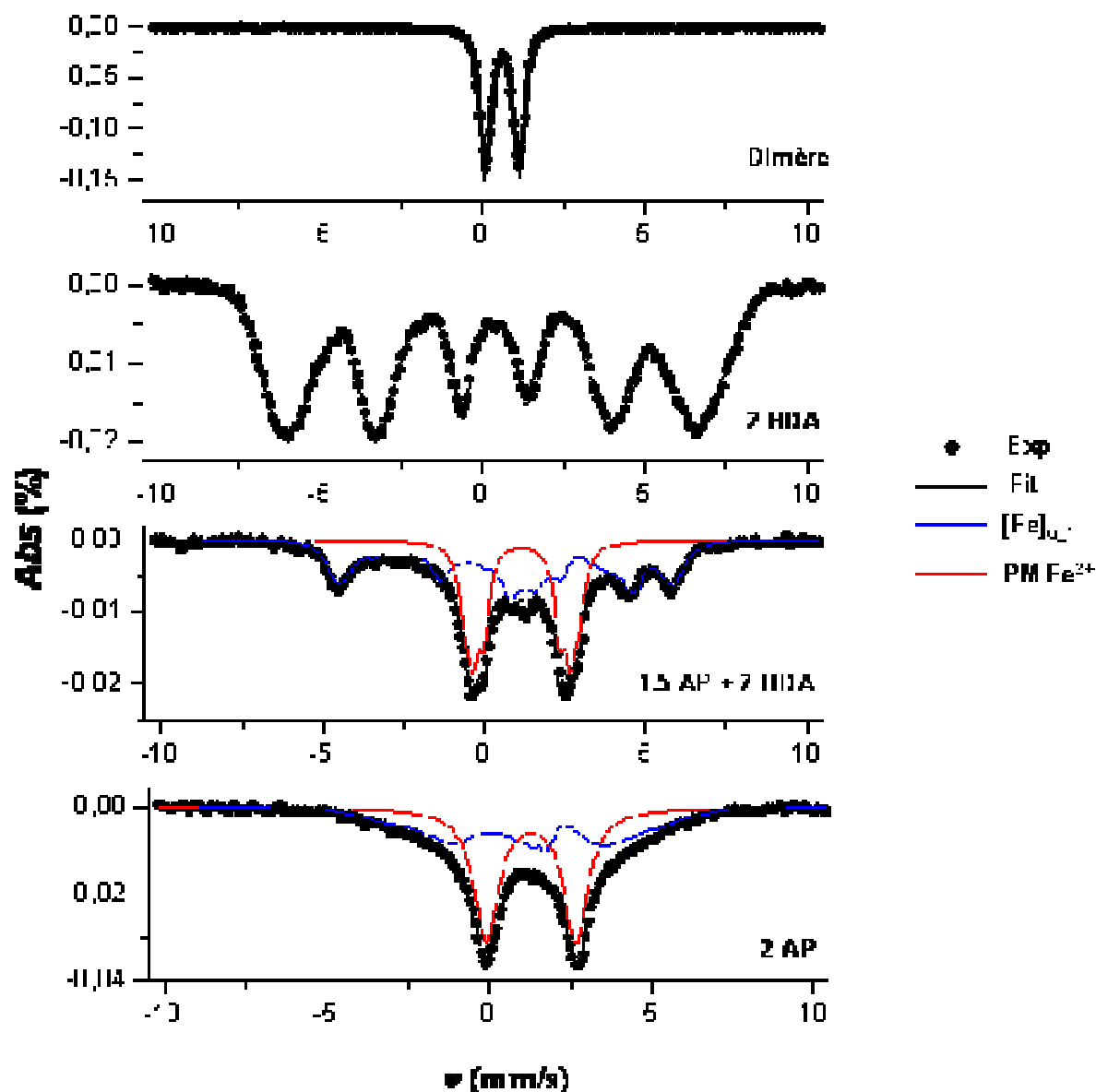


Figure II.18. Spectres Mössbauer du dimère de fer seul ou en présence de ligands. Les contributions utilisées pour ajuster les spectres sont indiquées

Pour caractériser ces espèces, nous avons fait réagir le dimère de fer avec un seul des ligands utilisés, *i.e.* soit l'acide, soit l'amine, avec un rapport ligand/ atome de fer de 2:1. Dans le cas d'ajout de la seule HDA, le spectre Mössbauer indique clairement la présence

d'un sextuplet. La mesure magnétique à 2 K présente quant à elle, une aimantation faible avec un cycle d'hystérésis ouvert même à fort champ (cf Figure II.18, Figure II.19a et Tableau II.3). Ce comportement est caractéristique d'une espèce antiferromagnétique largement compensée, *i.e.* d'atomes de fer couplés antiferromagnétiquement à longue portée (cf Figure II.19b)

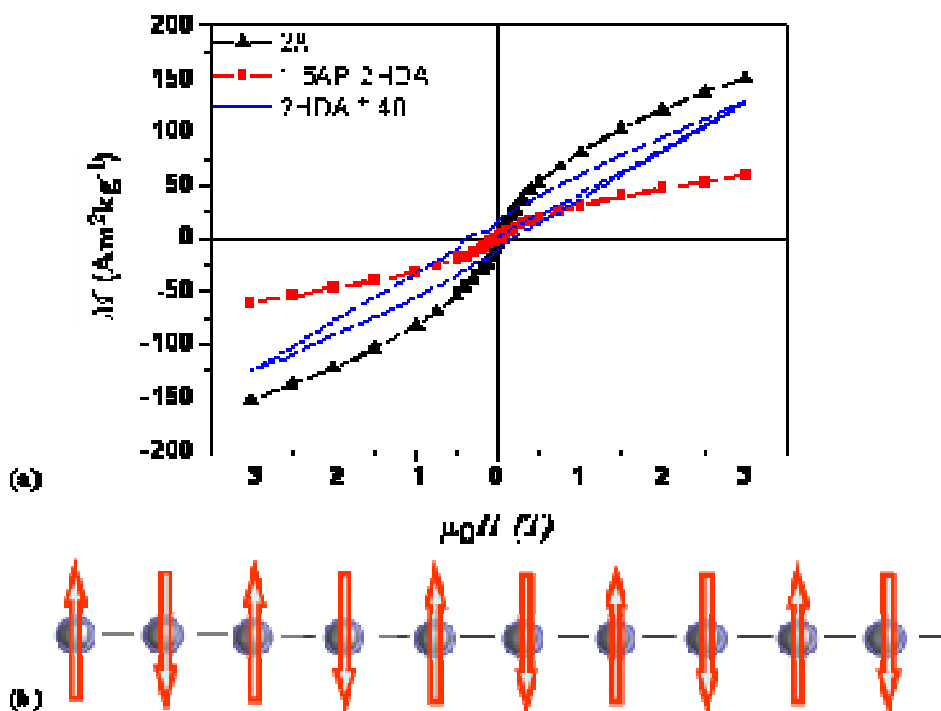


Figure II.19. (a) Courbes d'aimantation à 2K des différentes espèces. L'aimantation enregistrée pour le dimère de fer en présence de 2 éq. d'HDA a été multipliée par 40 pour une plus grande clarté. (b) Schéma d'une espèce antiferromagnétique largement compensée.

Au contraire, en présence de 2 éq. d'acide (AP), le spectre Mössbauer indique un doublet large ajustable par 2 contributions (cf Figure II.18 et Tableau II.3):

- (i) un doublet majoritaire, caractéristique d'espèce moléculaire de fer (II), noté PM Fe²⁺
- (ii) une signature complexe minoritaire résultant possiblement de fer (II) couplés, noté [Fe]_{u-1}, *i.e.* une structure quelque peu analogue à celle observée en présence de 2 éq. de HDA mais sur une plus courte distance.

Ces espèces présentent une aimantation relativement importante (151 A.m².kg⁻¹ à 3T) avec une faible hystérésis (cf Figure II.19a). Ce comportement peut être apparenté à celui de carboxylates de fer (II) paramagnétiques.

La réaction du dimère de fer en présence d'un mélange AP/HDA de rapport 1.5:2 conduit à des espèces qui, par spectroscopie Mössbauer, présente deux signatures distinctes :

- (i) un large doublet, similaire à celui observé en présence d'acide seul, indiquant la présence d'une espèce de type carboxylate de fer (II), paramagnétique, noté PM Fe²⁺.
- (ii) La seconde contribution, notée [Fe]_{u,1}, est quant à elle plus complexe et diffère de celle observée en présence de l'acide seul.

Cette seconde contribution est caractérisée par une distribution en champ hyperfin (H_{hyp}) très large, un déplacement isomérique important ($\delta = 1.14 \text{ mm.s}^{-1}$), proche de celui observé pour l'espèce PM Fe²⁺, et un éclatement quadripolaire fortement négatif ($Q = -0.95 \text{ mm.s}^{-1}$, cf Tableau II.3). L'aimantation relevée est faible mais cependant supérieure au système {dimère + HDA}.

<i>Ligands</i>	HNSi	2HDA	2AP	1.5AP+2HDA	
PM Fe ²⁺	Paramètres $\delta = 0.58, Q = 1.02$		$\delta = 1.29, Q = 2.75$	43% ($\delta = 1.16, Q = 2.25$) 37% ($\delta = 1.2, Q = 3.15$) 20% ($\delta = 1.16, Q = 3.65$)	
	$\langle Q \rangle$	1.02	2.75	2.97	
	% relatif	100	0	55.8%	43.5%
	δ		0.32	1.12	1.14
[Fe] _{u,1}	Q		-0.05	0	-0.95
	$\mu_0 H_{hyp}$		37,3	20	17.2
	% relatif	0	100	44.2%	56.5%
SQuID $M_S (Am^2.kg^{-1})$	ND	3	151	60	

Tableau II.3. Paramètres des deux contributions utilisées pour simuler les spectres expérimentaux. Les unités pour δ et Q sont en mm.s^{-1} , et $\mu_0 H_{hyp}$ en T. ND : non déterminé.

Bien que l'identification claire de ces espèces demanderait de plus amples travaux, la spectroscopie Mössbauer indique la présence de fer(II), sous forme PM Fe²⁺ et [Fe]_{u,1}, en présence d'environnements chimiques complexes combinant des carboxylates et des amines. Nous supposons que ces espèces sont principalement présentes dans les super-structures organiques observées par TEM à $t=0$ (cf Figure II.14), et nous y ferons désormais référence comme réservoir de fer (II).

2.2.2. Espèces présentes après décomposition sous hydrogène

Si nous nous intéressons maintenant à l'évolution de ces espèces lors de la réduction sous dihydrogène à 150°C, nous notons une nette évolution (cf Figure II.17). Le réservoir de fer (II) est lentement consommé, le spectre Mössbauer obtenu après 12h de réaction en présente en effet toujours la signature. Sa diminution s'accompagne d'une augmentation de la

contribution de Fe(0) ferromagnétique, notée $[\text{Fe}]_0$. Une phase intermédiaire, notée $[\text{Fe}]_{\text{u}_2}$, présentant des champs hyperfins jusqu'à 45 T (analogues à ceux observés pour des oxydes de fer) apparaît et augmente dans les premiers temps de la réaction pour ensuite disparaître complètement dans le spectre final. Les spectres sont simulés par des contributions dont seuls les rapports relatifs varient, les paramètres (déplacement isomérique, champ hyperfin et éclatement quadripolaire) étant gardés quasi constants (cf Tableau II.4).

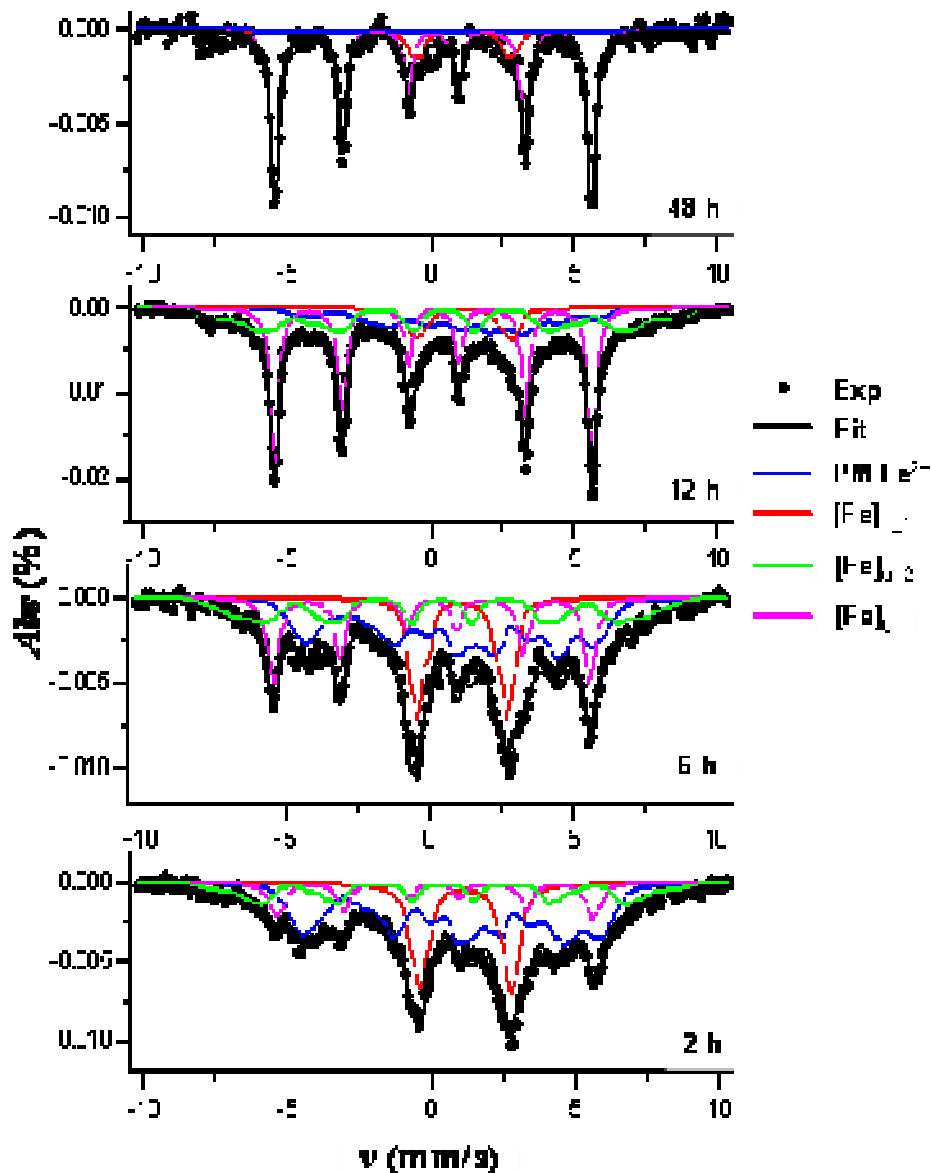


Figure II.20. Spectres Mössbauer obtenus après 2, 6, 12 et 48h de réaction. Les différentes contributions utilisées pour les ajuster sont également représentées.

Après 2h de réaction, les nuclei de Fe(0), clairement visibles par TEM (cf Figure II.15b) ne contribue qu'à 11.3% du spectre total (cf Tableau II.4). La majorité du fer est

toujours sous forme de Fe(II). Après 6h, la contribution en fer métallique augmente légèrement : les particules de Fe(0) contribuent cette fois à 22% du spectre total. Le réservoir de fer (II) reste cependant toujours majoritaire. Cette tendance est modifiée progressivement, la contribution de fer métallique $[Fe]_0$, représente 40% du fer total après 12h de réaction puis jusqu'à 86% après 48h. Le réservoir de fer(II) est largement consommé pour alimenter la croissance des particules. En fin de réaction, seul environ 13% de ce réservoir de fer (II) persiste (cf Tableau II.4). Il est possible que ce pourcentage soit représentatif de l'équilibre entre Fe(0) et Fe(II) dans ce système.

Temps		t = 0	2h	6h	12h	48h
PM Fe ²⁺	$\delta = 1.16, Q = 2.5$	18.7%	3.7%	2.5%	0.9%	0%
	$\delta = 1.2, Q = 3.15$	16.1%	12.9%	14.5%	0.9%	7.7%
	$\delta = 1.16, Q = 3.65$	8.7%	5.3%	3.7%	5.7%	4.9%
	$\langle Q \rangle$	2.97	-----3.16-----		3.45	3.34
	% relatif	43.5%	21.9%	20.7%	7.5%	12.6%
[Fe] _{u_1}	δ	1.14	1.21	1.16	-----1.14-----	
	Q	-0.95	-0.95	-0.75	----- -0.7-----	
	$\mu_0 H_{Hyp}$	17.2	24.9	24.5	-----20.2-----	
	% relatif	56.5%	51.6%	36.9%	21.5%	1.5%
[Fe] _{u_2}	δ		-----0.45-----			
	Q		-----0-----			
	$\mu_0 H_{Hyp}$		-----40 - 45-----			
	% relatif	0%	15.2%	20.8%	30.5%	0%
[Fe] ₀	δ		0.15	-----0.1-----		
	Q		-----0-----			
	$\mu_0 H_{Hyp}$		-----33 - 34-----			
	% relatif	0%	11.3%	21.6%	40.5%	85.9%
SQUID	$M_{Spont} (A.m^2.kg^{-1})$	0	33	53	119	187
	$M_{Spont} / M_S bulk$	0	15%	24%	54%	85%

Tableau II.4. Paramètres des quatre contributions utilisées pour ajuster les spectres expérimentaux. Les unités pour δ et Q sont en $mm.s^{-1}$, et $\mu_0 H_{Hyp}$ en T. Le % relatif correspond au poids relatif des contributions dans l'ajustement global, déterminé comme l'aire des pics

Pour conforter ces interprétations Mössbauer, nous avons mesuré par SQUID les propriétés magnétiques à basse température des particules obtenues lors du suivi cinétique (cf Figure II.21a). Nous observons une évolution globale des cycles d'aimantation d'un comportement réversible de type paramagnétique pour les temps de réduction courts (*i.e.* jusqu'à 6h), à des cycles d'hystérésis faiblement ouverts caractéristique d'un comportement ferromagnétique pour des temps longs. Afin de déterminer les propriétés dues aux seules particules ferromagnétiques, nous nous sommes intéressées à l'aimantation spontanée, *i.e.* à la valeur d'aimantation extrapolée pour $H=0$. Si nous comparons les aimantations spontanées relatives ainsi déterminées (*i.e.* après normalisation par rapport à l'aimantation du fer massif :

$220 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) aux pourcentages relatifs de Fe(0) déterminé par Mössbauer nous trouvons un bon accord (cf Tableau II.4 et Figure II.21b).

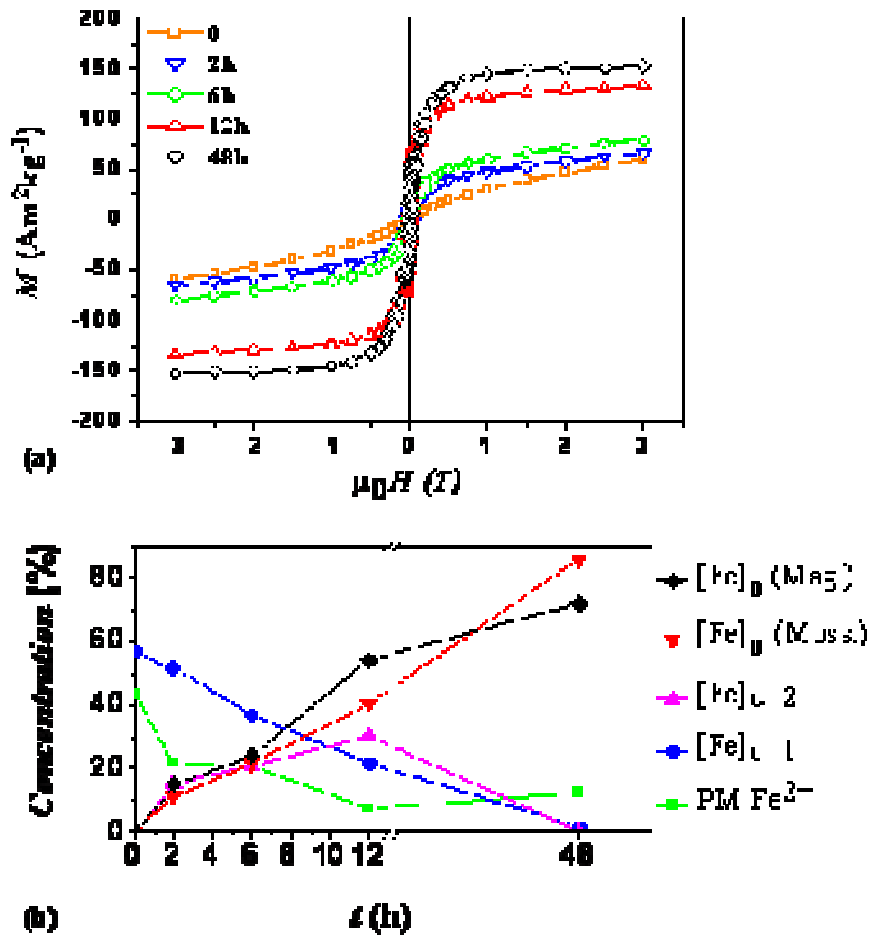


Figure II.21. (a) Cycles d'aimantations à 2K mesurés après 2, 6, 12 et 48h de réduction sous dihydrogène du mélange réactionnel. (b) Evolution de la concentration relative des différentes contributions utilisées pour ajuster les résultats expérimentaux. $[\text{Fe}]_0$ (Mag.) et $[\text{Fe}]_0$ (Möss.) correspondant respectivement aux contributions de fer (0) déterminées par SQuID et Mössbauer.

L'identification des contributions PM Fe^{2+} , $[\text{Fe}]_{u,1}$ et $[\text{Fe}]_{u,2}$ nécessiterait de plus amples travaux. Nous pouvons cependant noter que sous cette même appellation PM Fe^{2+} trois doublets sont présents, leur évolution respective s'accompagnant d'une augmentation de l'éclatement quadripolaire moyen résultant. Les espèces $[\text{Fe}]_{u,1}$ et $[\text{Fe}]_{u,2}$ semblent quant à elles liées, la somme de leurs pourcentages relatifs étant quasiment constante sur les 12 premières heures de réaction (cf Tableau II.4 et Figure II.21b).

Le suivi cinétique de la synthèse de nanocubes de fer, réalisé par TEM, SQuID et Mössbauer, a mis en évidence une série de réactions complexes. Trois phases semblent se succéder au sein des super-structures organiques pour obtenir des nanocubes organisés : (i) la nucléation, (ii) la croissance isotrope et la coalescence puis finalement (iii) la croissance orientée et un mécanisme de réparation.

3. Mécanisme proposé

Les résultats obtenus par microscopie électronique lors de l'étude sur le rapport acide/amine et le suivi cinétique de la réaction 1.5:2 laissent supposer un lien étroit entre la forme adoptée par les particules et leur environnement de croissance. Nous avons en effet pu remarquer que les cubes ne semblent croître que dans des super-structures organiques, alors que les sphères polycristallines sont présentes au dehors. Nous pourrions donc être en présence non pas d'un mais de deux modes de croissance dépendant de l'environnement des particules :

- (i) dans les super-structures organiques préformées pour les cubes,
- (ii) indépendamment de ces structures pour les sphères.

Le modèle que nous allons développer ici, d'un mécanisme global dépendant de l'environnement de croissance, repose sur l'hypothèse que les super-structures organiques sont effectivement présentes à 150°C. Bien que nous ne puissions pas prouver cette hypothèse par un suivi *in situ* de notre réaction, *i.e.* sous dihydrogène à 150°C, nous la confronterons tout au long de ce chapitre à de multiples résultats expérimentaux.

L'étude sur l'effet de la concentration d'acide nous avait mis sur la voie d'au moins deux précurseurs contrôlant la taille des particules. Le suivi cinétique pour le rapport 1.5:2 nous a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs précurseurs et de plusieurs étapes clé du mécanisme de croissance : à une courte étape de nucléation succèdent dans les super-structures : (a) une étape de croissance isotrope et de coalescence, puis (b) une étape de croissance orientée et de réparation des objets pour tendre vers les cubes. Hors de ces structures, le mécanisme est plus simple, consistant en une croissance isotrope des nuclei pour conduire aux sphères polycristallines.

La Figure II.22 est une représentation schématique de ces mécanismes en fonction de l'environnement de croissance. Nous détaillerons le rôle joué par l'acide sur le contrôle de ces mécanismes au travers de la nucléation mais également de la transition entre les étapes (a) et (b).

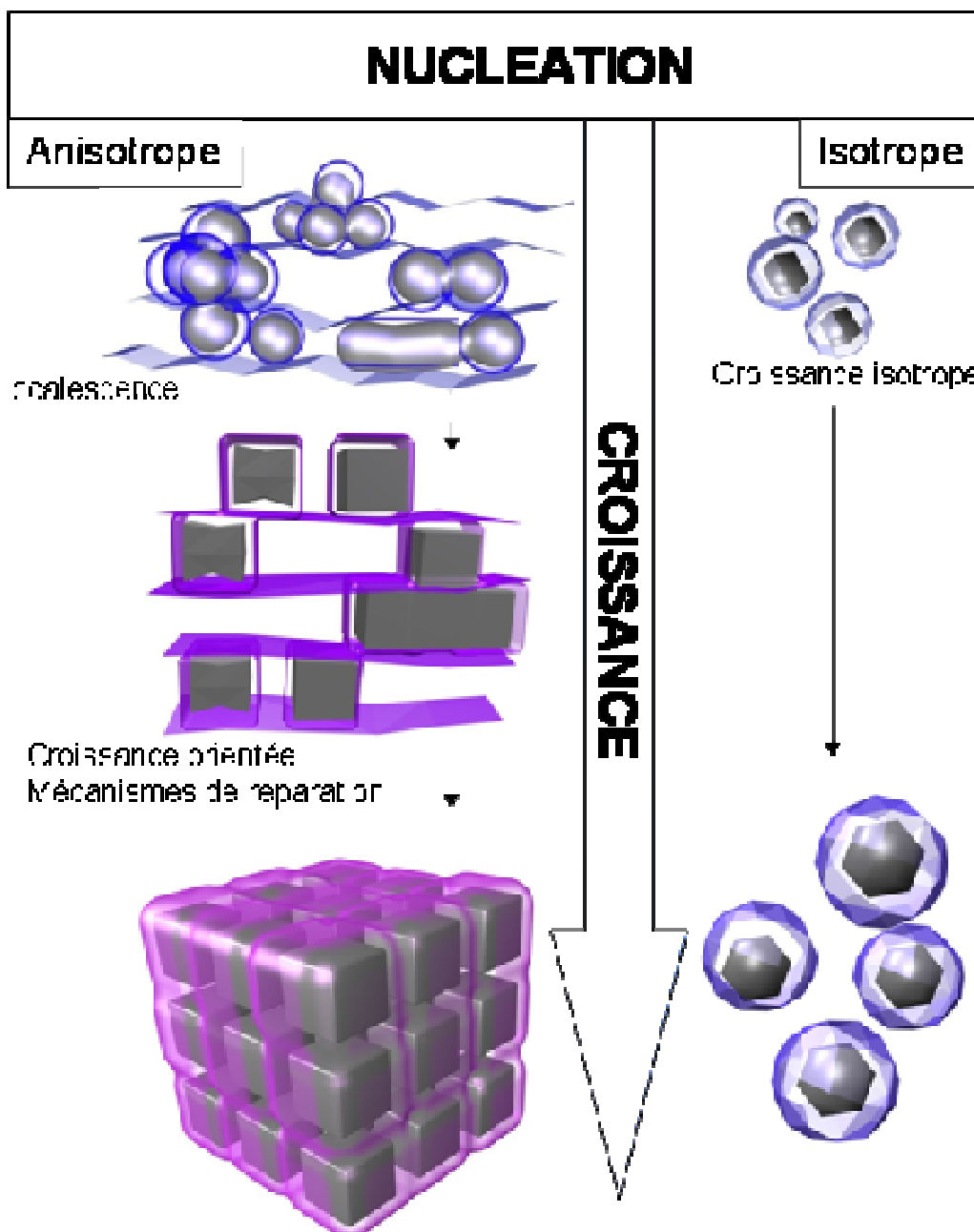


Figure II.22. Vue schématique du mécanisme de croissance proposé. Code couleur : bleu, couche organique riche en amine, violet : couche organique stabilisant les faces {100}.

3.1. Nucléation

Avant décomposition, le milieu réactionnel est composé de plusieurs complexes résultant de la réaction du dimère de fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ avec les ligands présents : AP, HDA ou les deux. L'étude Mössbauer menée pour un rapport acide/amine de 1.5:2 a indiqué la présence d'au moins deux espèces, l'une (PM Fe^{2+}), probablement similaire à un carboxylate de fer (II), est relativement stable, comme l'indique sa présence jusqu'au terme de

la réaction. L'autre, $[\text{Fe}]_{u_1}$, semble plus réactive et pourrait notamment évoluer en cours de réaction pour former l'autre espèce jusqu'alors non attribuée $[\text{Fe}]_{u_2}$.

La cinétique de décomposition est en conséquence probablement gouvernée par au moins deux réactions :

- (i) la décomposition rapide d'un complexe ou clusters de type $[\text{Fe}]_{u_1}$ qui alimenterait la nucléation
- (ii) la décomposition lente du complexe dérivé de carboxylate de fer (PM Fe^{2+}), qui, quant à lui, alimenterait la croissance des nuclei.

Cette hypothèse est appuyée par les résultats Mössbauer, et l'évolution de la taille des particules avec la concentration d'acide.

Les premiers temps de la réaction sont cruciaux pour la phase de nucléation mais également pour la structuration du système AP/HDA en organisations micrométriques. A notre connaissance, le diagramme de phase d'un tel système dans un solvant apolaire n'a jamais été reporté. Pourtant, les auto-organisations de ligands à longues chaînes sont loin d'être inédites en milieu aqueux.^{11,12,13} Zemb *et al.*¹⁴ ont montré que le système acide myristique (C_{14}) / cetyltriméthylammonium, pouvait former, après un court passage par une température supérieure à la température de fusion des ligands, des structures lamellaires :

- de type bicouche pour un rapport acide/amine 1:1
- de type monocouche pour un rapport acide/amine 1:2 (cf Figure II.23a)

Une déviation à ce rapport de référence entraîne, lors de la cristallisation, l'apparition de défauts dans les structures lamellaires, où l'un ou l'autre des amphiphiles s'accumulent. Le nombre de défauts, et plus particulièrement le nombre de pores N , conditionne ainsi la forme adoptée par la structure organique, *i.e.* plan pour N grand, icosaédrique pour $N = 12$ et discobole pour $N < 12$ (cf Figure II.23b).

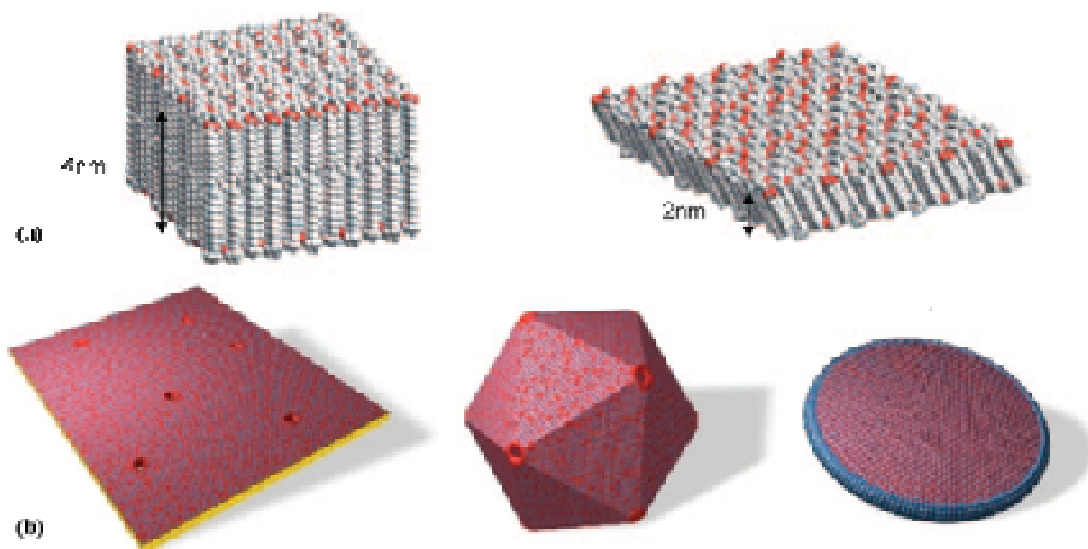
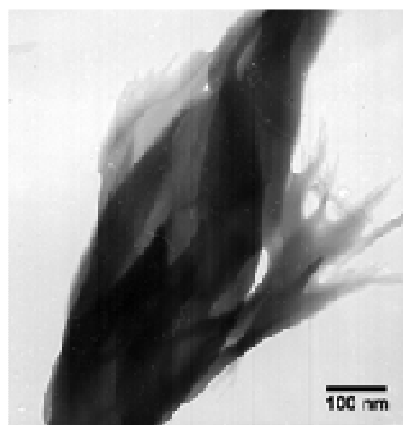


Figure II.23. Vue schématique (a) d'une bicouche et d'une monocouche obtenue pour des rapports respectivement de 1:1 et 1:2. (b) Différents objets stabilisés en fonction du nombre de défauts N . Image extraite de la référence [14].

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les super-structures organiques remplies de nanocubes que nous obtenons. Ces nanocubes présentent chacun 8 sommets (ou défauts) et sont distants les uns les autres de 2 nm, soit l'équivalent d'une monocouche. Le parallèle peut également se faire pour les sphères polycristallines observées en dehors des super-structures. Elles présentent en effet plus de 8 défauts dans la couche de ligands stabilisants. Au final, le rapport acide/amine introduit est bien le paramètre clé dans notre système pour contrôler la forme des particules. Ce parallèle avec la thermodynamique des catanioniques a apporté un éclairage particulier au mécanisme décrit ci-dessous, même si les deux systèmes, en milieux respectivement aqueux et apolaire, sont très différents.

Le contraste important des super-structures organiques observées par TEM semble indiquer la présence de fer en leur sein (cf Figure II.24). Les complexes de fer (II) et



notamment ceux dérivés de carboxylate, *i.e.* $PM Fe^{2+}$, pourraient y assurer le rôle d'agents structurants. Des résultats préalables ont en effet montré que des structures 1D de fer(II) stables pouvaient être obtenues à partir de ligands dicarboxylate¹⁵. Cette imbrication dans les structures organiques pourrait contribuer à la stabilité du réservoir de fer (II), qui, comme nous l'avons déterminé par Mössbauer, est présent jusqu'au terme de la réaction.

Figure II.24. Cliché TEM de structure organique obtenue après passage à 50°C, d'un mélange 1.5 éq d'AP, 2 éq. d'HDA et 0.25 mmol de dimère de fer dans 5 mL de mésitylène.

3.2. Croissance des nuclei

Après une courte étape de nucléation, la croissance pourrait donc intervenir dans une solution inhomogène où deux milieux doivent être considérés :

- les super-structures organiques, *i.e.* dans un milieu de croissance anisotrope,
- au dehors de ces organisations, *i.e.* dans un milieu de croissance homogène.

La croissance anisotrope dans des super-structures organiques a très récemment été rapportée pour des nanofils d'or par Xia *et al.*¹⁶ et Yang *et al.*¹⁷. Les auteurs présentent la formation de mésostructures à partir de la réaction d'oleylamine, amine à longue chaîne insaturée, sur un précurseur d'or. Ces mésostructures permettent de guider, à température ambiante, la croissance orientée de nanofils d'or par réduction du précurseur d'or modifié (cf Figure II.25).

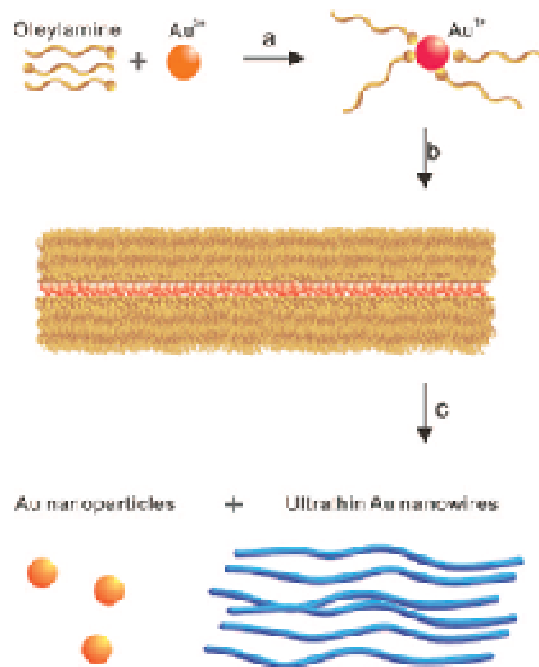


Figure II.25. Mécanisme proposé par Yang pour la croissance des fils d'or dans des mésostructures formées par le précurseur d'or et l'oleylamine

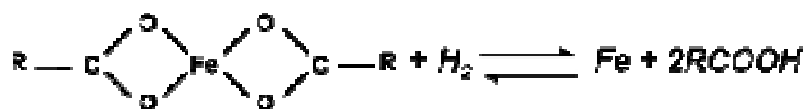
Nous pensons être face à un mécanisme analogue où les super-structures servent de matrice à la croissance des cubes de fer. Le réservoir de fer(II), *i.e.* des précurseurs enchâssés dans les super-structures organiques, est le point clé de ce mécanisme car il représente à la fois la source de Fe(0) et l'environnement de la nucléation et de la croissance des nanoparticules.

3.2.1. Croissance dans les super-structures : milieu anisotrope

Le mécanisme de croissance dans ces super-structures semble être une combinaison complexe de réactions simultanées. Nous avons pu identifier 2 principales étapes que nous détaillerons:

- (i) la croissance isotrope et la coalescence de nuclei quand le milieu est riche en amine,
- (ii) la croissance des faces de type {100} quand le milieu est plus riche en « acide libre », *i.e.* non impliqué dans une espèce moléculaire.

L'acide initialement introduit a en effet réagi quantitativement avec le précurseur pour former le réservoir de fer (II) stable, de type carboxylate de fer. Au fur et à mesure de la réaction, ce précurseur est réduit, alimentant la croissance des nuclei tout en libérant l'acide stocké.



L'évolution progressive de la quantité d'« acide libre » du milieu va permettre de contrôler la transition entre les étapes (i) de croissance / coalescence et (ii) de croissance / réparation.

Rq : Nous devrions donc en toute rigueur parler de « carboxylate libre » et non pas d'acide libre. Le milieu réactionnel apolaire étant en effet riche en amine, l'acide (R-COOH) va immédiatement réagir pour donner un carboxylate (i.e. perdre un proton et devenir R-COO⁻)

3.2.1.1. Coalescence de nuclei

Dans les premières phases de croissance, le milieu est riche en amine, seul 20% du réservoir de fer(II) s'est en effet décomposé après 6h de réaction (cf étude par Mössbauer). Or comme nous l'avons observé pour les résultats préliminaires, l'amine ne peut pas seule stabiliser des particules (cf Figure II.5b).

La première phase de croissance des nuclei s'accompagne donc également d'une phase de coalescence. Les super-structures lamellaires imposant un environnement de croissance anisotrope, les particules obtenues sont elles même anisotropes (cf Figure II.15b-c et Figure II.26).

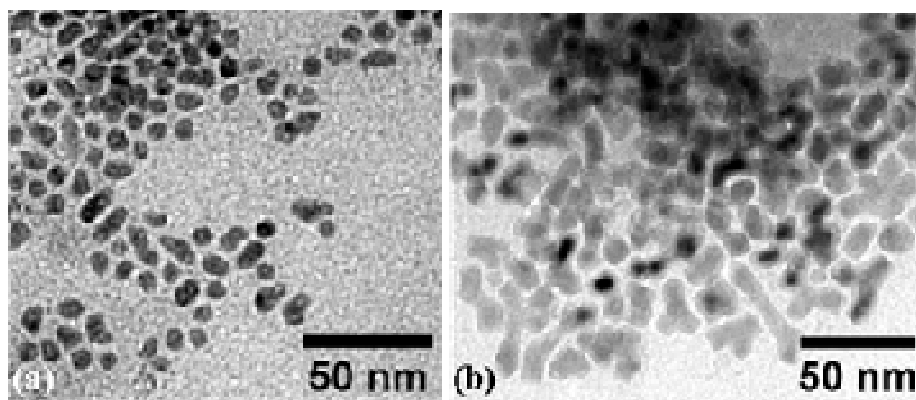


Figure II.26. Clichés TEM de nanoparticules anisotropes observées dans les super-structures organiques après (a) 2h (*S_Fe_M_1.5 :2_150°C_2h*) et (b) 6h de réaction (*S_Fe_M_1.5 :2_150°C_6h*).

Il est important de noter qu'à ce stade, certaines particules anisotropes présentent des dimensions supérieures à la taille finale des particules obtenues (entre 25 et 50 nm après 6h contre 20.7 nm en fin de réaction).

3.2.1.2. Croissance de faces {100}

Après 12h de réaction, près de la moitié de l'acide introduit a été relargué. En effet, d'après les résultats Mössbauer et SQUID, près de la moitié du réservoir de fer a alors été consommée. Cette augmentation notable de la concentration d'« acide libre » s'accompagne d'un facettage important des particules (cf Figure II.15d). L'« acide » semble favoriser la stabilisation de faces {100} au détriment des faces {110} et {111} (cf Figure II.16d). Cette stabilisation préférentielle de faces {100}, couplée à la structure lamellaire des super-structures organiques, dans lesquelles la croissance a lieu, permettrait donc de favoriser des faces {100} parallèles et donc des objets cubiques monocristallins.

La transition entre les étapes (i) de croissance isotrope / coalescence et (ii) de croissance orientée / réparation serait lente mais deviendrait effective lorsque la concentration d'« acide libre » est suffisante pour stabiliser les particules et plus particulièrement les faces de type {100}

Lors de l'étape de croissance des faces {100} pour conduire aux cubes, l'on observe à la fois (a) le remplissage d'objets (notamment des octapodes) et (b) la corrosion de particules anisotropes (qui présentent, après 6h, des dimensions supérieures à celles des cubes finaux). Deux mécanismes semblent donc sous jacents à cela :

- (a) une croissance orientée
- (b) un mécanisme de réparation / mûrissement

Le mécanisme (a) de croissance orientée est notamment mis en évidence par la présence après 25h de réaction, d'octapodes de structure monocristalline (cf Figure II.15e,

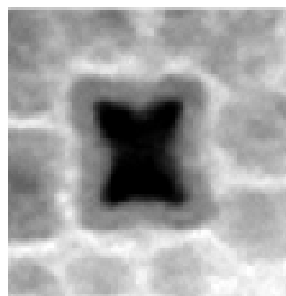


Figure II.16c et Figure II.27). Ces objets, mais surtout leur disparition après 48h de réaction, indiquent que la croissance est passée à un régime thermodynamique, gouverné par la minimisation de l'énergie du système {nanoparticules + phase lamellaire}. Cette minimisation conduit à des nanoparticules ne présentant que des faces {100} parallèles, donc à l'apparition de cubes.

Figure II.27. Cliché TEM d'octapode observé après 25h de réaction. (Image 30 nm x 32 nm)

Le mécanisme (b), de type *digestive ripening*¹⁸ est quant à lui révélé par l'absence, au terme de la réaction, des particules anisotropes observées après 6h de réaction (cf Figure II.28b). Nous pouvons donc supposer qu'un mécanisme de réparation / corrosion est survenu, conduisant aux seuls cubes. Ce mécanisme complexe pourrait être gouverné par la variation du rapport acide/amine à une échelle très locale. Zemb *et al.*¹⁴ ont en effet montré que ce rapport acide/amine pouvait varier au niveau des défauts dans les super-structures organiques qu'ils observaient (cf Figure II.23). Ainsi une arête, une facette ou un coin ne seront pas stabilisés par une structure de même composition, la courbure locale de l'objet gouvernant le rapport acide/amine. Certes les dimensions des objets étaient dans ce cas de l'ordre de plusieurs micromètres mais nous proposons de reprendre cette idée d'une variation locale de concentration d'acide ce, même à notre échelle nanométrique. Cette variation de rapport peut s'expliquer par les variations de courbure à l'échelle nanométrique (représentées schématiquement par la Figure II.28a-b) mais peut également se comprendre en termes de coordination spécifique et d'encombrement stérique sur certaines facettes. Dans le cas de notre système, nous proposons ainsi que les faces de type {110} et {111} et les courbures engendrées pourraient être responsables des variations locales de rapport acide/amine. La couche organique présenterait ainsi un excès d'amine, vis-à-vis du rapport acide/amine de référence des faces {100}, au niveau des coins de nanocubes alors qu'elle présenterait un excès d'acide pour une courbure opposée (cf Figure II.28a). Ces excès d'amine et d'acide favorisent respectivement la croissance ou la corrosion locale. Ces mécanismes de corrosion/réparation seraient donc responsable de la formation de cubes au dépend de particules anisotropes.

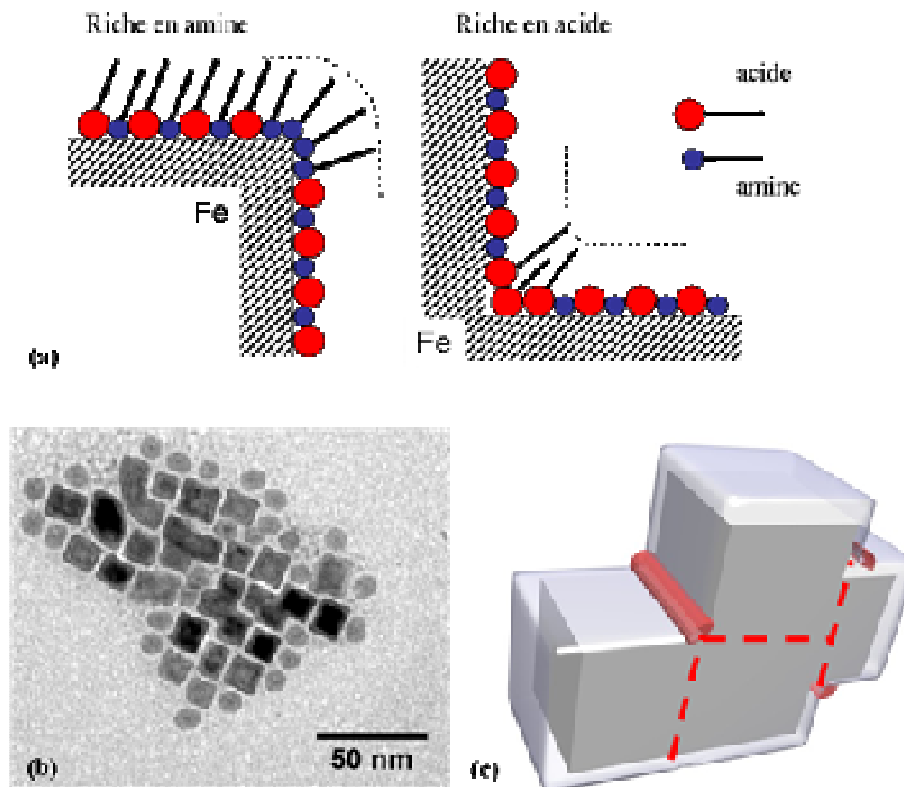
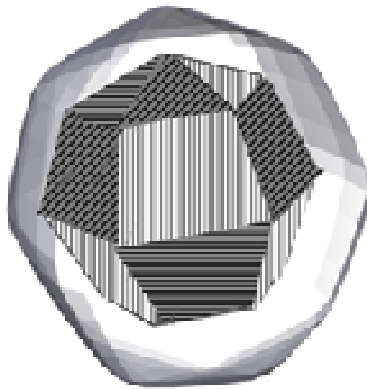


Figure II.28. (a) Vue schématique de la couche organique au niveau des faces et de deux types de coins. (b) Clichés TEM de nanoparticules anisotropes et (c) Vue schématique du phénomène de corrosion au niveau des courbures riche en acide.

3.2.2. Croissance hors des super-structures : milieu isotrope

Selon notre hypothèse, les super-structures organiques sont composées de la majorité de l'acide introduit (stocké sous la forme de carboxylate de fer (II)). Par ailleurs, la croissance des nuclei hors des super-structures conduit à des sphères monodisperses et polycristallines (cf. Figure II.16). Le milieu dans lequel elles croissent doit donc certainement être plus riche en amine que les super-structures, sans pour autant être dépourvu d'acide. En effet celui-ci est à priori indispensable pour :

- prévenir la coalescence
- favoriser des faces {100}



Cette structure polycristalline (cf Figure II.29), alors que tous les objets dans les organisations sont monocristallins, pourrait provenir d'un compromis entre : (i) des faces {100} préférentiellement stabilisées par le mélange acide/amine et (ii) la forme sphérique qui minimise la surface des particules. Contrairement au système {nanoparticules + super_structures lamellaire} qui conduisait à une forme stable cubique, aucune pression n'est ici exercée pour favoriser des faces parallèles.

Figure II.29. Schéma en 3D d'une nanoparticule polycristalline entourée de sa couche de ligands

On retrouve ce milieu plus riche en amine quand la quantité d'acide introduite est plus faible, *i.e.* pour moins de 1.3 éq ; aucune superstructure n'est alors observée. La taille finale des particules obtenues est alors simplement contrôlée par la concentration d'acide introduite. Comme nous l'avons montré notamment pour des concentrations comprises entre 1 et 1.3 éq., plus cette concentration est importante, plus la taille finale des particules augmente (cf Figure II.7 et Figure II.30).

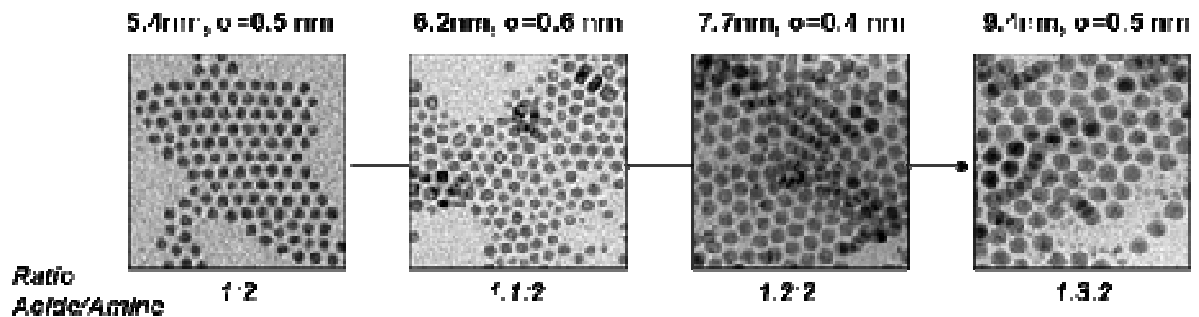


Figure II.30. Evolution de la taille des particules observées en dehors d'organisations de ligands en fonction du rapport acide/amine introduit.

La quantité d'acide introduite va en effet directement contrôler la quantité de réservoir de fer (II), *i.e.* de carboxylate de fer qui alimente la croissance, comme l'avait décrit H. Weller⁸. Plus ce réservoir est important (en augmentant la concentration d'acide introduit), plus faible est la quantité de précurseur à décomposition rapide (de type $[\text{Fe}]_{u-1}$) qui alimente la nucléation. Les germes sont donc moins nombreux, leur croissance conduit à des particules plus grosses (cf Figure II.31).

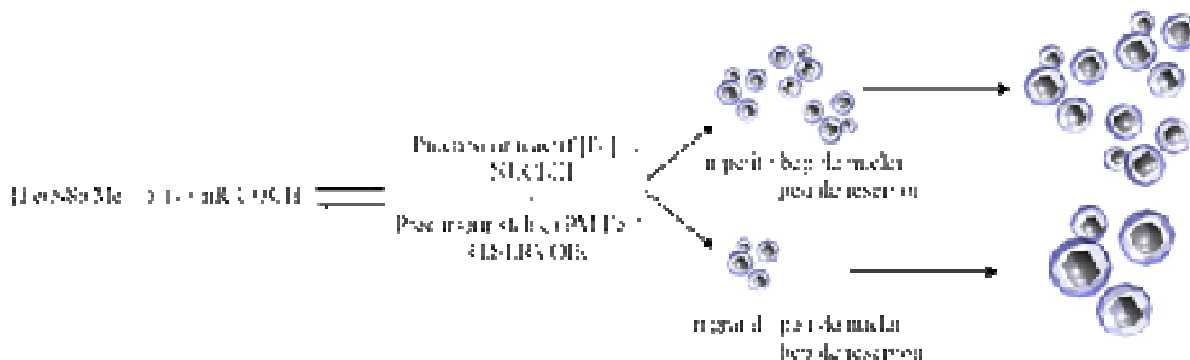


Figure II.31. Schéma réactionnel de l'effet de la concentration d'acide introduit sur la taille des particules sphériques obtenues.

3.3. Conclusion sur le mécanisme de croissance

La concentration locale d'acide est donc le facteur clé de la croissance des nanoparticules, que celle-ci intervienne dans ou en dehors des super-structures organiques. Pour des concentrations d'acide faibles (entre 1 et 1.3 éq.), la stabilisation de super-structures n'est pas favorisée. La nucléation et la croissance interviennent dans un environnement isotrope conduisant à des particules monodisperses dont la taille est gouvernée par la quantité de carboxylate de fer formé (tout comme H. Weller *et al.*⁸ l'avait observé). Dans ce cas, les particules sont polycristallines pour minimiser l'énergie totale du système, et particulièrement leur énergie de surface.

Pour des concentrations supérieures (au-delà de 1.4 éq.) des structures organiques lamellaires à longues distances sont formées grâce à une quantité significative de réservoir de fer (II). La croissance dans un milieu anisotrope, *i.e.* dans les super-structures organiques, s'accompagne de plusieurs phases que nous avons identifiées comme correspondant (i) à une nucléation, (ii) à une croissance isotrope et une coalescence puis (iii) à une croissance orientée accompagnée d'un mécanisme de réparation/mûrissement (cf. Figure II.22). L'augmentation de la concentration d'acide affecte clairement les cinétiques de certaines réactions (décomposition du réservoir, croissance orientée, mécanismes de réparation).

4. Effet de différents paramètres sur le rôle des super-structures organiques.

Le mécanisme de croissance des nanocubes monodisperses de fer proposé ici repose sur l'existence, à 150°C d'une matrice organique (appelée super-structure organique). Faute de suivi *in situ*, *i.e.* sans refroidissement de la réaction et évacuation de la surpression de dihydrogène, nous ne pouvons vérifier expérimentalement cette hypothèse centrale. Nous avons cependant essayé de moduler la stabilité de ces super-structures par le biais de paramètres expérimentaux tels que la température et la longueur des chaînes alkyles. Nous présenterons d'abord l'effet de la température sur le système AP/HDA (C₁₆) puis étudierons d'autres systèmes à plus courtes chaînes (C₁₂ : AL/DDA; C₈ : OcAc/OcAm).

4.1. Effet de la température sur le système AP/HDA de rapport 1.5 : 2

4.1.1. Etude par microscopie électronique

Nous avons choisi de focaliser l'étude en température sur le rapport acide/amine 1.5:2 favorable à la formation, à 150°C, de super-structures organiques. Les réactions, menées à 100, 120 et 135°C ont été suivies sur 2, 7, 21 et 28 jours, afin de permettre au système d'atteindre son équilibre malgré des cinétiques de réaction ralenties suite à la baisse de température.

Après 7j de réaction à 135°C, le phénomène de coalescence est clairement visible : de larges objets (46 nm, $\sigma = 4$ nm), composés de nanoparticules agglomérées mais clairement facettées (18.6 nm, $\sigma = 3.1$ nm) sont obtenus (cf Figure II.32 et Tableau II.5). Ces objets sont stables jusqu'à 28j de réaction, aucune modification notable de leur taille ou forme n'ayant été observée.

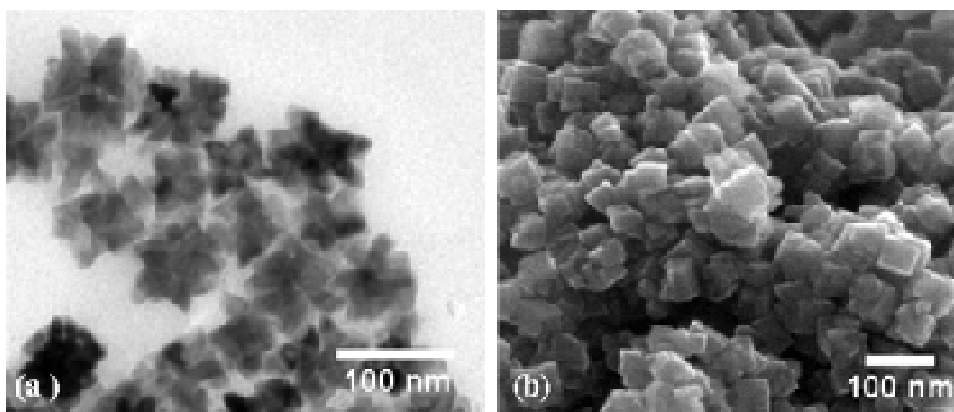


Figure II.32. Images (a) TEM et (b) SEM de nanoparticules obtenues après 7j de réaction à 135°C (S_Fe_M_1.5 :2_135°C_7j).

Après 7j de réaction à 120°C des particules anisotropes, sous forme d'étoiles dont les branches ont une longueur moyenne de 15 nm, sont obtenues (cf Figure II.33a et Tableau II.5). Cette solution n'a pas atteint son équilibre et évolue pour conduire, après 28j de réaction, à des étoiles plus grandes (branche d'environ 30 nm, cf Figure II.33b). La plupart des étoiles observées sont formées de 6 branches mais quelques particules en dénombrent moins (cf Figure II.33c).

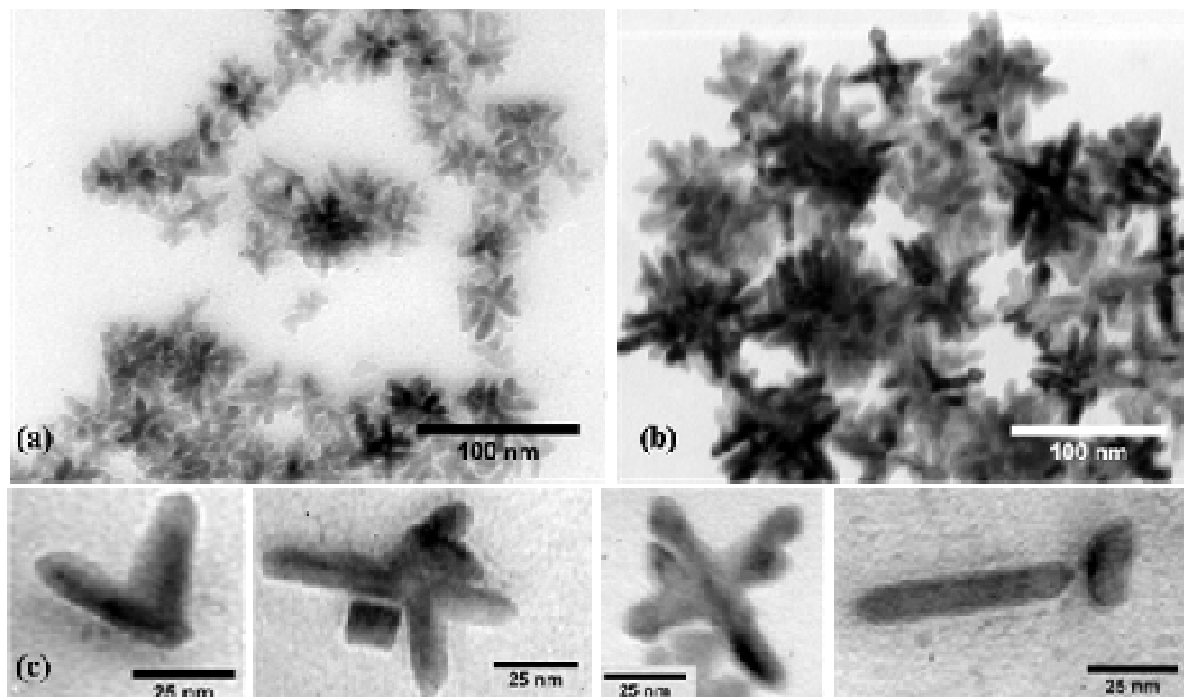


Figure II.33. Clichés TEM de nanoparticules anisotropes de fer obtenues à 120°C après (a) 7j et (b) 28j de réaction et (c) de différentes zoologies de particules : bâtonnets, papillon, tétrapode.

Seules quelques étoiles isolées sont visibles en périphérie d'agglomérats. La majorité des particules est contenue dans des amas où l'on dénote la présence d'une couche organique (cf

Figure II.34). Une étude structurale par microscopie à haute résolution a montré la monocristallinité de ces étoiles. De type bcc, elles exposent à leurs surfaces des plans {100}.

T (°C)	t (j)	Taille (nm)	Observations	Régime
100	28	< 2 60 (branches)	Germes Étoiles	Coalescence
	7	7-10	Anisotropes	
120	28	30 (branches)	Étoiles	
	7	15 (branches)		
135	7	46 ($\sigma = 4.0$)	Cubes coalescés	
150	7	21 ($\sigma = 1.8$)	Cubes	Réparation

Tableau II.5. Nanoparticules obtenues en fonction de la température de réaction, tous les autres paramètres étant gardés constants. La taille indiquée pour les étoiles correspond à la dimension de ses branches. (Référence des synthèses : *S_Fe_M_T°C_1.5 :2_C16_t*)

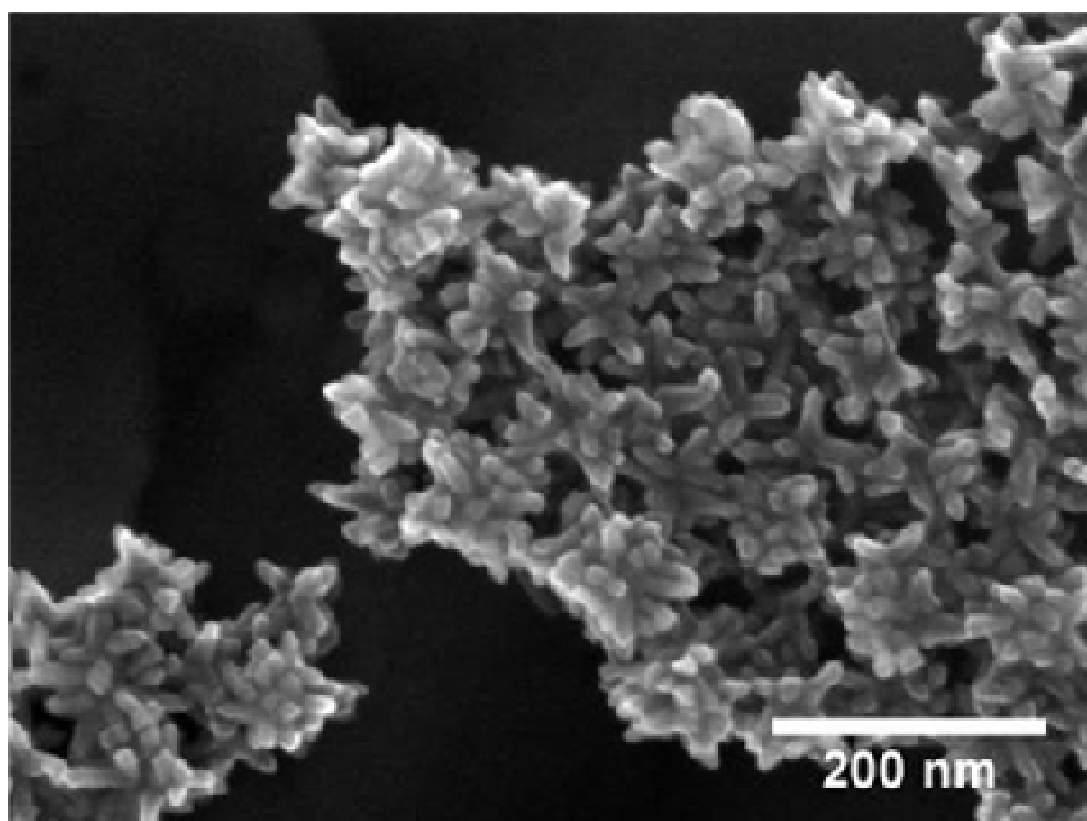


Figure II.34. Cliché SEM de nanoparticules anisotropes, sous forme d'étoiles, obtenues après 28j de réaction à 120°C. (*S_Fe_M_1.5 :2_120°C_28j*)

Après 7j de réaction à 100°C des particules coalescées sont obtenues (de 7 à 10 nm, cf Tableau II.5). Cette solution évolue lentement pour conduire, après 28j de réaction à une solution très inhomogène où de petits germes (< 2 nm) et des étoiles, présentant des branches de 60 nm de long, coexistent. Les particules obtenues sont plus grosses que celles observées à

120°C, on peut supposer que la nucléation a été fortement ralentie, conduisant à des germes moins nombreux.

4.1.2. Etude magnétique

Les particules coalescées obtenues après 7j de réaction à 135°C (S_Fe_M_1.5 :2_135°C_7j) semblent très proches des particules obtenues après 48h de réaction, à 150°C pour un rapport acide/amine supérieur (S_Fe_M_1.8 :2_150°C, cf Figure II.35). Pour déterminer si une telle similitude n'est que fortuite et imputable à la technique locale d'observation par microscopie électronique ou représentative de tout l'échantillon, nous avons étudié les propriétés magnétiques des objets issus de ces deux synthèses.

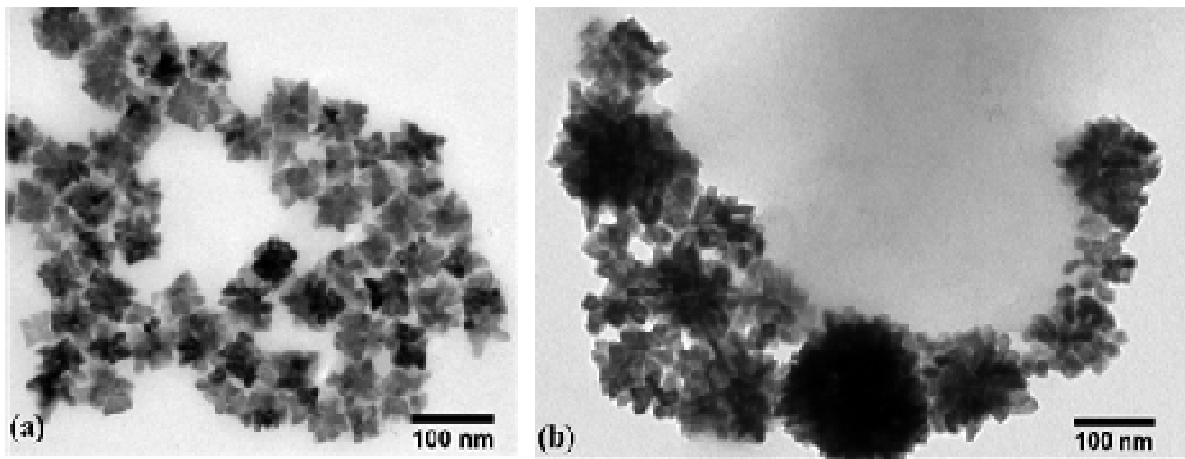


Figure II.35. Clichés TEM de nanoparticules obtenues pour un rapport de (a) 1.5AP/2HDA après 7j de réaction à 135°C (S_Fe_M_1.5 :2_135°C_7j) et (b) 1.8AP/2HDA après 48h de réaction à 150°C (S_Fe_M_1.8 :2_150°C).

Leurs cycles d'aimantation sont quasi-strictement superposables et présentent des comportements intermédiaires (aimantation spontanée, hystérésis et approche de saturation) aux cycles obtenues après 6h et 12h de réaction pour un rapport de AP/HDA de 1.5:2 à 150°C (respectivement S_Fe_M_1.5 :2_150°C_6h et S_Fe_M_1.5 :2_150°C_12h, cf Figure II.36).

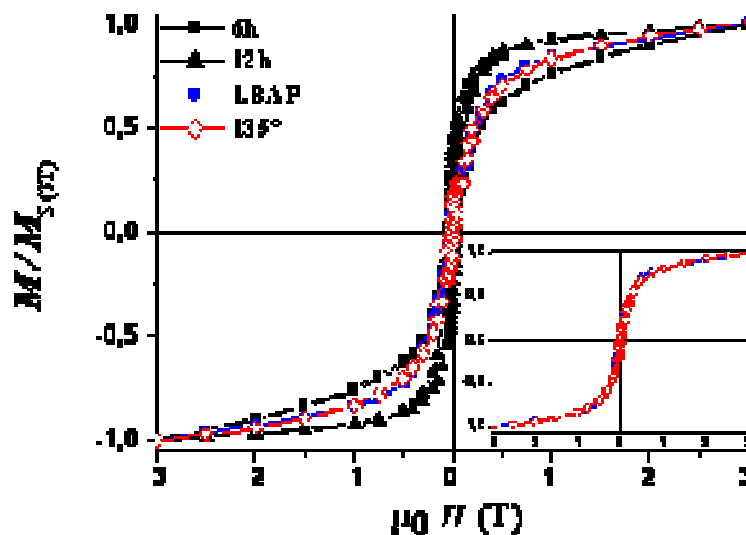


Figure II.36. Cycles d'aimantation normalisés mesurés à 2K pour des particules obtenues pour un rapport AP/HDA de 1.5:2 après 6h et 12h à 150°C, ou 7j à 135°C ou pour un rapport 1.8:2 après 48h. En insert seules les deux dernières courbes sont présentées.

Compte tenu de ces résultats magnétiques et des similitudes observées par microscopie, nous pouvons imaginer que les synthèses menées respectivement pendant 48h à 150°C pour un rapport de 1.8:2 et pendant 7j à 135°C pour un rapport de 1.5:2 conduisent à des états d'avancement très similaires, *i.e.* présentant des concentrations en $[\text{Fe}]_0$, réservoir de fer, et en « acide libre », proches.

Nous n'avons caractérisé par spectroscopie Mössbauer que la poudre obtenue après 7j de réaction à 135°C. Nous trouvons une signature intermédiaire entre les états obtenus à 6h et 12h de réaction (cf Figure II.37 et Tableau II.6) comme nous pouvions nous y attendre au vu des résultats SQUID. Le spectre confirme que les particules de fer métallique ne sont que minoritaires (34%, en accord avec les 39% déduits du cycle d'aimantation à 2K)) et que la majorité du fer, et de l'acide, est toujours stockée sous forme de réservoir. Le milieu de croissance est donc riche en amine ce qui corrobore les observations de coalescence faite d'après les clichés TEM.

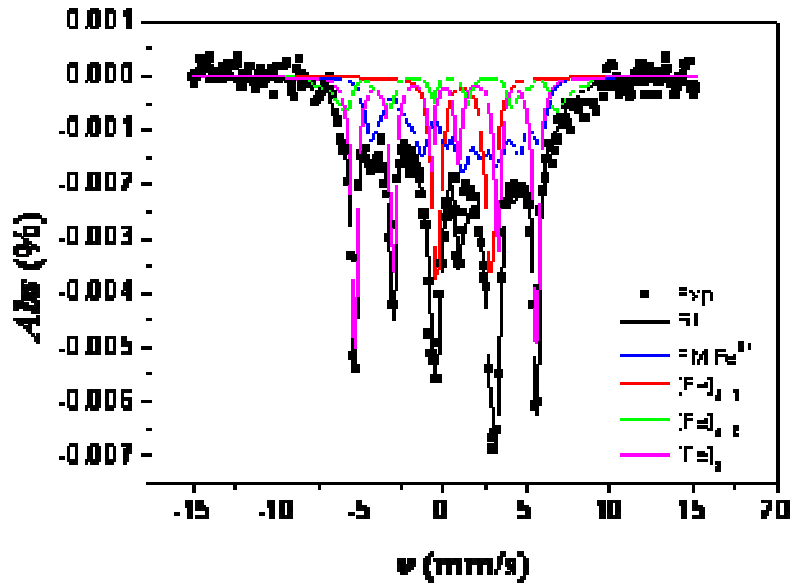


Figure II.37. Spectres Mössbauer de la poudre obtenue après 7j de réaction à 135°C pour le rapport 1.5:2. Les contributions associées aux différents précurseurs (PM Fe²⁺, [Fe]_{u,1}, [Fe]_{u,2}) et au fer métallique [Fe]₀ sont indiquées.

Expériences		150°C, 6h	135°, 7j	150°C, 12h
PM Fe ²⁺	$\delta = 1.16, Q = 2.5$	2.5%	2%	0.9%
	$\delta = 1.2, Q = 3.15$	14.5%	10.2%	0.9%
	$\delta = 1.16, Q = 3.65$	3.7%	7.3%	5.7%
	$\langle Q \rangle$	3.16	3.27	3.45
% relatif		20.7%	19.5%	7.5%
[Fe] _{u,1}	δ	1.16	1.21	1.14
	Q	-0.75	-0.95	-0.7
	$\mu_0 H_{Hyp}$	24.5	25.2	20.2
	% relatif	36.9%	35.2%	21.5%
[Fe] _{u,2}	δ	-----	-0.45-----	-----
	Q	-----	0-----	-----
	$\mu_0 H_{Hyp}$	-----	40-45-----	-----
	% relatif	20.8%	11.3%	30.5%
[Fe] ₀	δ	0.1	0.12	0.1
	Q	-----	0-----	-----
	$\mu_0 H_{Hyp}$	-----	-33-34-----	-----
	% relatif	21.6%	34%	40.5%
SQUID	$M_{spont} (A.m^2.kg^{-1})$	53	86	119
	$M_S / M_S \text{ bulk}$	24%	39%	54%

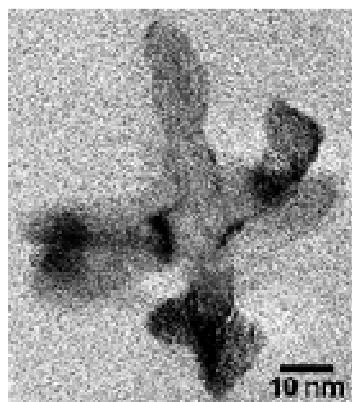
Tableau II.6. Paramètres des quatre contributions utilisées pour fitter les spectres expérimentaux. Les unités pour δ et Q sont en $mm.s^{-1}$, et $\mu_0 H_{Hyp}$ en T. Le % relatif correspond au poids relatif des contributions dans l'ajustement global. (Références des expériences : S_Fe_M_T°C_1.5:2_C16_t)

La réduction de température de 150 à 135°C a donc fortement ralenti la cinétique de réduction du dimère de fer. Bien que l'analyse Mössbauer n'ait pu être réalisée sur l'échantillon obtenu après 48h de réaction à 150°C pour le rapport 1.8:2, nous pouvons supposer qu'une conclusion analogue aurait pu être dressée sur l'effet de la concentration d'acide.

4.1.3. Lien avec le modèle de croissance

Nous venons de voir que la diminution de la température s'accompagnait d'un ralentissement important des cinétiques de réaction. Ainsi après 7j à 135°C, le réservoir de fer est toujours majoritaire, alors que cet état n'est observé que jusqu'à 12h à 150°C. La stabilité de ce réservoir de fer se traduit par une concentration en « acide libre » très faible, *i.e.* le milieu de croissance est toujours riche en amine après 7j. Or, comme nous l'avons vu dans le modèle de croissance, un milieu riche en amine favorise la phase (i) de croissance isotrope / coalescence au détriment de la phase (ii) de croissance orientée / réparation. La phase de coalescence étant donc plus longue que pour une réaction à 150°C, les objets finalement obtenus sont plus gros (cf Figure II.35a). Il est intéressant de noter que, même si la transition entre les phases (i) et (ii) n'est pas encore effective par manque d'« acide libre », les faces {100} semblent tout de même préférentiellement stabilisées.

L'analyse morphologique des étoiles obtenues à 100 et 120°C après 28j nous conforte



dans ces conclusions : une diminution de température s'accompagne d'une cinétique de réduction du réservoir de fer (II) plus lente. Les étoiles obtenues, bien que monocristallines, ne présentent pas de facettes clairement définies (cf Figure II.38). La phase de croissance orientée/réparation semble loin d'être effective, nous pouvons supposer que la concentration en « acide libre », même après 28j, est très faible.

Figure II.38. Cliché TEM d'une étoile de fer obtenue à 120°C après 28j de réaction pour un rapport 1.5:2

Le passage de particules isotropes (sphères ou cubes) à des étoiles a déjà été reportée pour des particules de Rh,¹⁹ CdS,²⁰ PbS et Pt.^{21,22} suite à une modification de température ou de cinétique de réduction. Les auteurs évoquent souvent des mécanismes de type croissance de germes²¹ ou un équilibre délicat entre croissance thermodynamique et cinétique.¹⁰ Dans notre cas, la diminution de température affecte drastiquement la réduction du réservoir de Fe(II) et donc la transition entre les phases (i) de croissance / coalescence et (ii) de croissance orientée / réparations. Les étoiles de fer proviendraient plus de la croissance / coalescence orientée de germes suivant des directions {100} plutôt que d'un équilibre entre régime cinétique et thermodynamique (cf Figure II.39).

Nous avons de plus mis en évidence une similitude entre les particules obtenues à forte concentration d'acide et celles obtenues à température réduite. Ces deux paramètres expérimentaux auraient donc des effets semblables sur les cinétiques de réaction. En présence de concentrations d'acide supérieures à 1.5 éq., les réactions ne sont pas achevées après 48h : des octapodes remplis ou des objets coalescés sont observés respectivement pour 1.6 éq. et 1.8 éq. Le réservoir de fer est donc plus important et stabilisé par une concentration d'acide supérieure, ce qui peut être rapproché des résultats obtenus en la seule présence d'acide (cf Figure II.5), *i.e.* un milieu longtemps riche en amine donc propice à la coalescence.

La température tout comme la concentration d'acide, modifie la durée de la phase de coalescence. Souffrant d'une plus faible activation thermique ou d'une stabilité accrue du fait de la plus grande concentration d'agents structurants, la réduction de ce réservoir est ralentie, retardant d'autant la libération d'« acide libre » dans le milieu réactionnel. Plus longtemps riche en amine, le milieu favorise donc une étape de coalescence prolongée, conduisant à des objets plus gros. Arrêtées avant le terme, ces réactions présentent des objets n'ayant pas encore été parfaitement réparés. Il serait intéressant de laisser évoluer les étoiles de fer et les particules coalescées sur une période suffisamment longue (de quelques mois) pour observer le réel équilibre de ces réactions, *i.e.* lorsque tout le réservoir de fer (II) a été réduit. Le mécanisme de réparation pourrait être affecté par cette diminution de température. Ces expériences nous permettraient de cerner les barrières énergétiques de ce mécanisme.

Température, concentration d'acide et temps de réaction, sont donc autant de paramètres expérimentaux couplés contrôlant les étapes clés du mécanisme de croissance, au travers de la stabilité du réservoir de fer (II), et donc la taille et la forme des particules résultantes (cf Figure II.39). Un compromis entre les ligands acide/amine ainsi qu'une température réactionnelle suffisante doivent être établis pour conduire à des particules monodisperses dans la gamme de 1 à 20 nm : une trop forte concentration d'acide ou une température trop basse conduisant à des particules polymorphes éloignées de notre objectif.

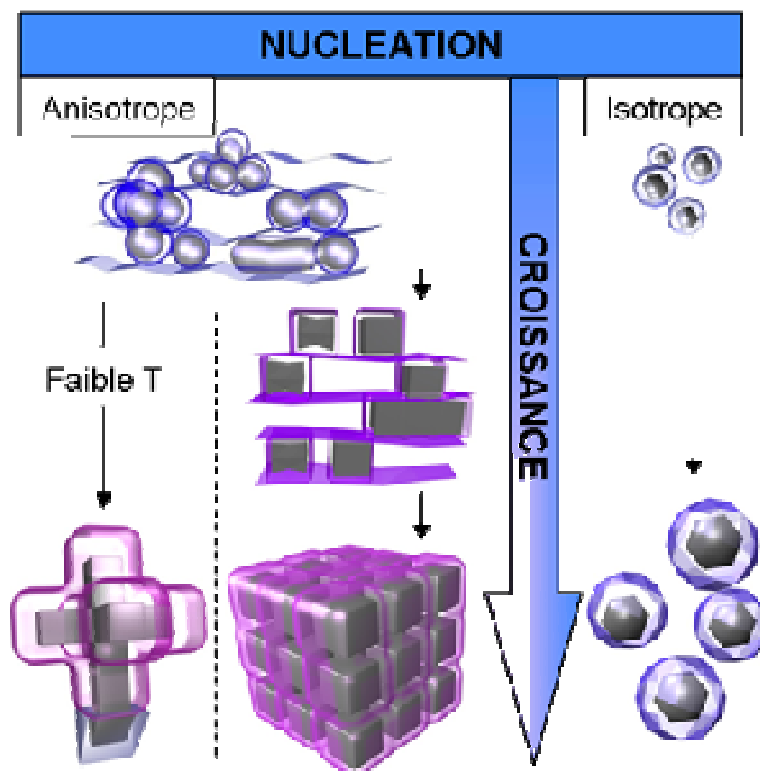


Figure II.39. Vue schématique du mécanisme de croissance, dépendant de l'environnement de nanoparticules de fer.

4.2. Effet des longueurs de chaînes aliphatiques.

Nous avons vu que le modèle de croissance proposé repose sur une libération progressive d'« acide libre » lors de la réduction du réservoir, cette concentration d'« acide libre » contrôlant les transitions entre les phases (i) de croissance isotrope et de coalescence, et (ii) de croissance orientée et de réparation/corrosion. Or, outre le rapport acide/amine local, la longueur des chaînes carbonées des ligands influence aussi ces propriétés au travers des interactions de Van der Waals inter chaînes. Nous avons donc essayé de comprendre comment et avec quel impact pour notre système.

4.2.1. Synthèse de nanoparticules avec un système de ligands en C₁₂.

Nous avons procédé à des décompositions en tout point similaires à celles présentées pour le système en C₁₆ mais cette fois en présence du système acide laurique (AL) / dodécylamine (DDA), dont les chaînes alkyles sont chacune composée de douze atomes de carbone.

4.2.1.1. Résultats préliminaires

La décomposition du dimère de fer en présence d'un mélange AL/DDA de rapport 1.5:2 conduit, après 48h de réaction, à de larges cubes, polydisperses en taille (44.2 nm, $\sigma = 22.8$ nm, cf Figure II.40). Le contraste observé aussi bien en TEM qu'en microscopie à haute résolution laisse supposer que certains des cubes formés sont creux.

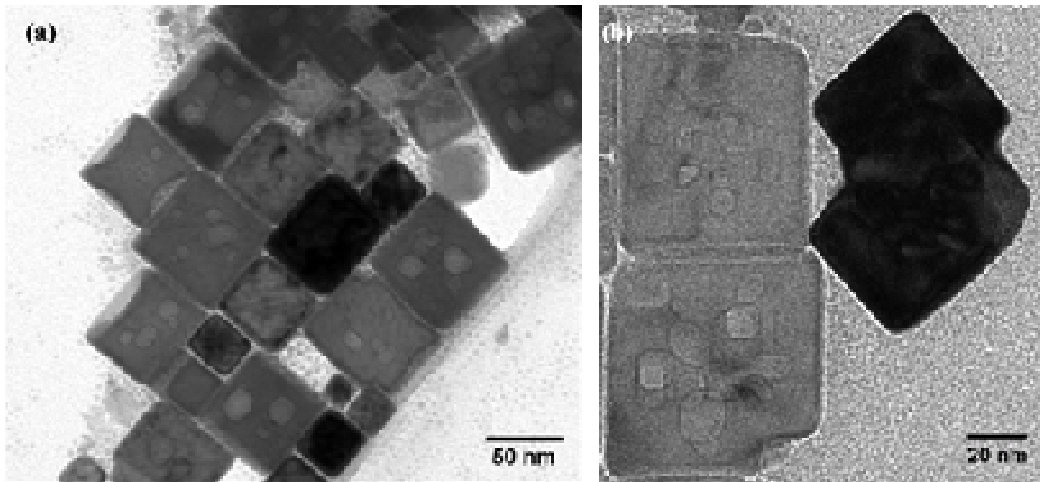


Figure II.40. Clichés TEM de nanocubes creux obtenus après 48h de décomposition du dimère de fer en présence d'un mélange AL/DDA de rapport 1.5:2.

De tels défauts de matière pourraient apparaître lors de coalescence de nanoparticules. Une étude par microscopie électronique à haute résolution laisse supposer que des poches de ligands pourraient se créer (cf Figure II.41a) au niveau des zones de coalescence. Ces poches finiraient enchâssées dans la matrice cristalline en adoptant une forme qui minimise leur énergie de surface en fonction de leur composition. Aucune discontinuité de plans atomiques n'est observée à leur niveau (cf Figure II.41b), ces poches présentent des interfaces de type $\{110\}$ et $\{100\}$ avec la matrice monocristalline de type cubique centré qui l'entoure.

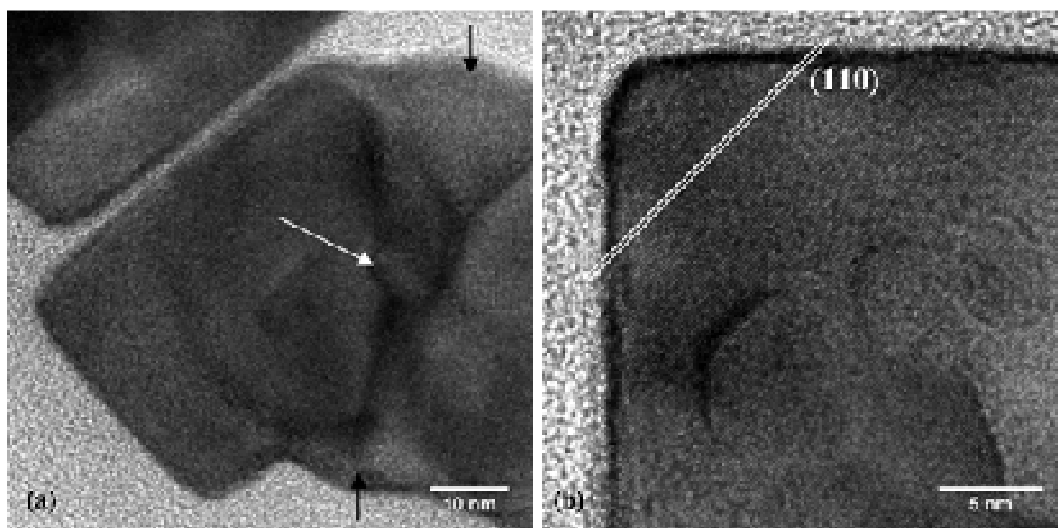


Figure II.41. Clichés HRTEM de (a) deux cubes en cours de coalescence via leur sommets et leurs arêtes. La réparation et les défauts sont respectivement indiqués par des flèches noires ou blanches. (b) d'un cube monocristallin de structure bcc. Aucune discontinuité de plans cristallins n'est observée au niveau des défauts. Les plans de type $\{110\}$ sont indiqués.

Ce résultat diffère fortement des cubes monodisperses obtenus en présence du système de ligands en C_{16} (AP/HDA). Les cubes sont en effet nettement plus gros (44.2 contre 20.9 nm) et polydisperses car ils résultent d'un phénomène de coalescence prononcé, dont les effets sont toujours visibles après 48h de réaction. La longueur des chaînes alkyles semblent donc jouer un rôle crucial dans le contrôle de la taille des objets.

4.2.1.2. Suivi cinétique

Pour déterminer si malgré ces différences évidentes le mécanisme de formation de cubes creux s'inscrit dans le modèle proposé (*i.e.* nucléation, coalescence, réparation dans un milieu anisotrope), nous avons réalisé un suivi cinétique de cette réaction. Suivant le même mode opératoire que pour l'étude en C_{16} , nous avons séparé un même mélange réactionnel entre 5 Fisher-Porter, placées à 150°C et arrêtées après respectivement 2h, 6h, 24h, 48h et 7j de réaction. Les résultats obtenus sont repris par la Figure II.42 et le Tableau II.7.

Après 2h de réaction, des particules anisotropes présentant un rapport d'aspect d'environ 1.5 (9.5 x 6.1 nm) sont obtenues. Après 6h de réaction, les particules ont coalescées, formant des particules anisotropes. Ces particules présentent cependant déjà des facettes clairement définies. Après 24h, des octapodes en cours de remplissage sont présents, accompagnés de quelques cubes creux (18.0 nm, $\sigma=5.5$ nm) et de sphères (4.0 nm, $\sigma=0.6$ nm). Après 48h les cubes creux de 41.8 nm sont obtenues, ils demeurent stables jusqu'à 7j à 150°C (cf Figure II.42 et Tableau II.7).

t(h)	Taille (nm)	Observations	Régime
2	9.7 ($\sigma=2.1$) (L) 6.1 ($\sigma=0.8$) (l)	Particules anisotropes	
6	7.0 ($\sigma=0.9$) 7.9*5.5 ($\sigma=0.7$)	Ovoïdes Pavés	Coalescence
24	18.0 ($\sigma=5.5$) 4.0 ($\sigma=0.6$)	Octapodes/ Cubes Sphères	
48	41.8 ($\sigma=24.8$)	Cubes creux germes	Réparation
7j	42.2 ($\sigma=20.0$) 3.5 ($w=0.29$)	Cubes creux germes	

Tableau II.7. Nanoparticules obtenues en fonction du temps de réaction, en présence d'un rapport AL/DDA de 1.5:2. L : Longueur, l : largeur. σ et w indiquent respectivement les largeurs de distribution gaussienne ou LogNormal. Ref: S_Fe_M_150°_1.5:2_C12_t

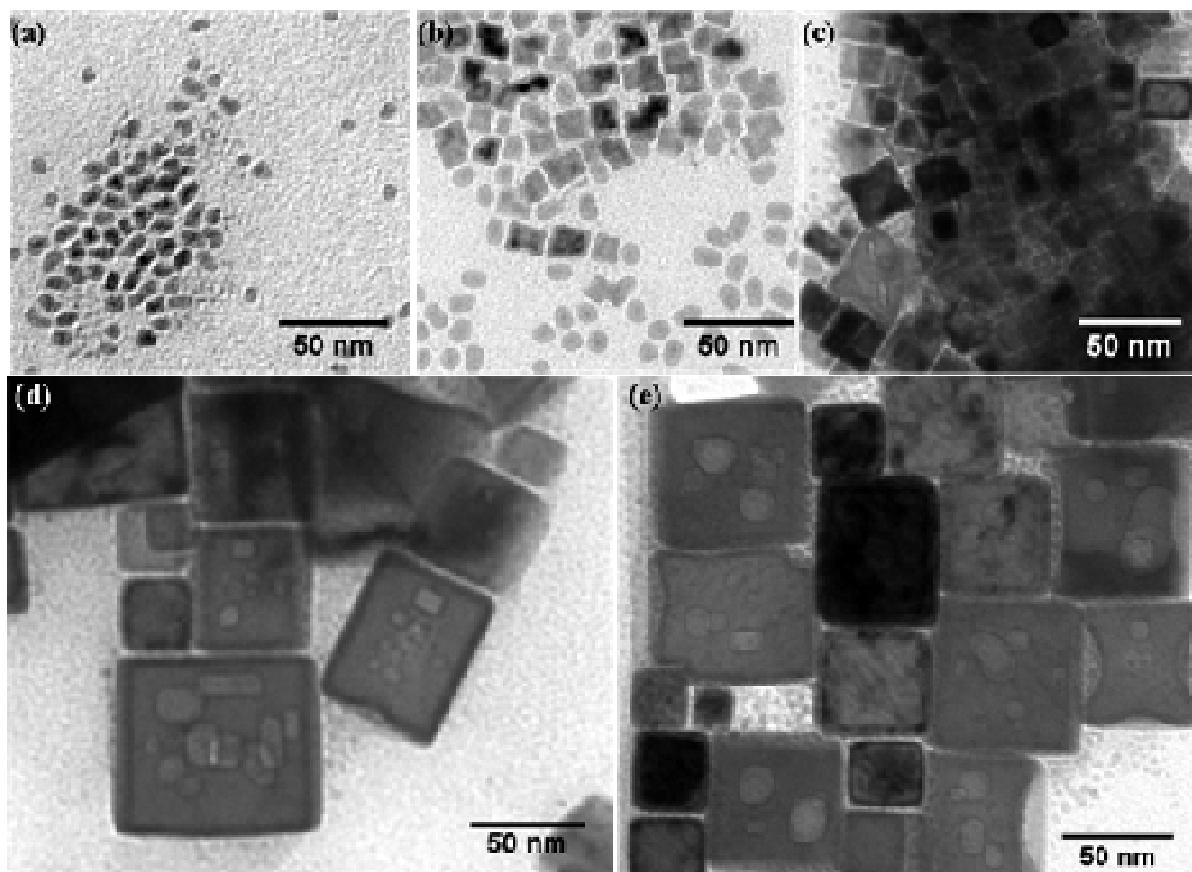


Figure II.42. Clichés TEM de nanoparticules obtenues après (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 48h et (f) 7j de réaction en présence d'un mélange de ligands AL/DDA de rapport 1.5:2

Certaines particules présentent après 7j de réaction des défauts grossiers vis-à-vis de la structure bcc (cf Figure II.40b et Figure II.43). Il ne faut cependant pas pour autant conclure en l'inefficacité du mécanisme de corrosion / réparation, mais simplement en la difficulté de combler de tels défauts dans ces conditions de réduction du réservoir. A ces tailles, un apport important d'atomes de fer est nécessaire ce qui requiert un temps de réaction très long.

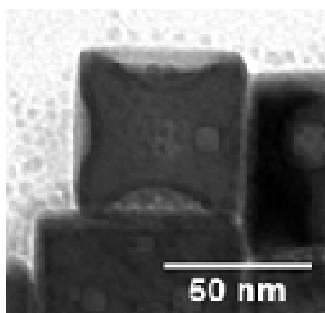


Figure II.43. Clichés TEM d'octapode observé après 7j de réaction à 150°C.

Le mécanisme de croissance semble donc analogue au mécanisme étudié pour des ligands en C₁₆ (AP/HDA). Si toutes les étapes clés de nucléation, coalescence, et réparations se succèdent, la phase de coalescence semble primer, des objets plus gros sont obtenus. Ceci peut être interprété comme les précédents résultats en C₁₆ à 135°C : le système en C₁₂ pourrait prolonger l'étape de coalescence en stabilisant plus le réservoir de fer(II). D'un autre côté, il est aussi possible de l'interpréter comme une stabilisation moins efficace des nanoparticules, notamment au niveau de leurs sommets et arêtes. Dans les deux cas (coalescence prolongée ou déstabilisation), nous manquons d'informations sur la stabilité de tels systèmes, en fonction de la longueur de la chaîne, pour conclure.

4.2.2. Etude comparative : C₈, C₁₂, C₁₆.

Pour élargir l'étude et gagner en information sur les points évoqués ci-dessus, nous allons comparer trois systèmes de ligands (C₈, C₁₂, C₁₆) et ce pour trois températures de réaction différentes (120, 135 et 150°C). Nous nous sommes pour cela placés dans des conditions à priori favorables à l'observation d'auto-organisations, *i.e.* pour un rapport acide/amine de 1.5:2.

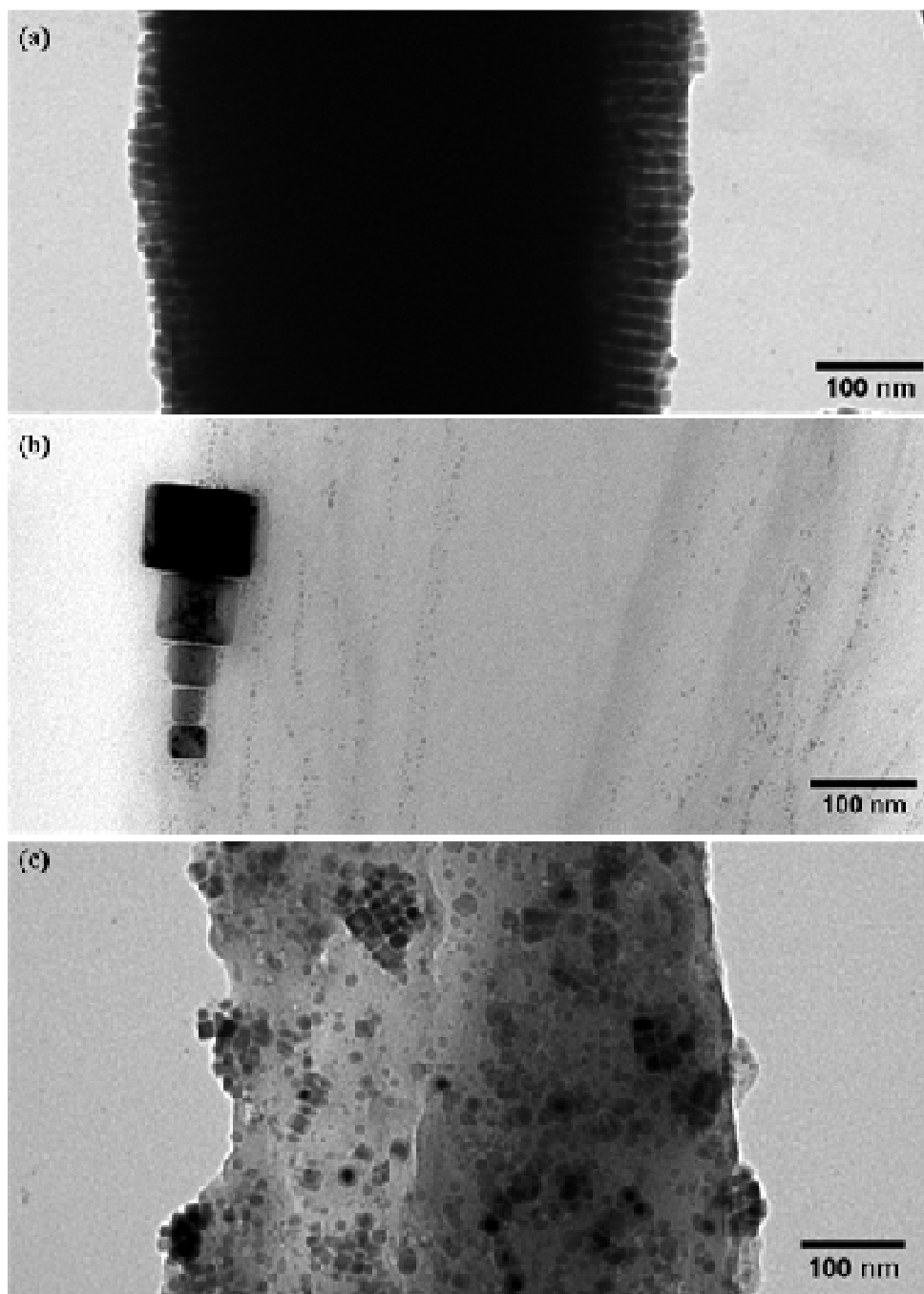


Figure II.44. Clichés TEM comparatifs de superstructures organiques remplies de particules après 48h de réaction à 150°C pour un mélange acide/amine de rapport 1.5:2 avec des longueurs de chaînes alkyles en (a) C_{16} (AP / HDA), (b) C_{12} (AL / DDA) ou (c) C_8 (OcAc / OcAm)

A 150°C, si les auto-organisations sont micrométriques et ne souffrent que d'un très faible nombre de défaut en C_{16} (cf Figure II.44a), leur taille est plus faible pour des longueurs de chaîne inférieures. En C_{12} , la structure lamellaire des organisations de ligands est révélée par les germes de quelques nanomètres qu'elles contiennent (cf Figure II.44b). Sur la Figure II.44b nous avons présenté une structure « vide », *i.e.* contenant peu d'objets, la présence de cubes de fer creux polydispersés en leur sein induit des longueurs de cohérence de quelques

centaines de nanomètres seulement (cf Figure II.45). Pour un système de ligands avec seulement 8 atomes de carbone (OcAc/OcAm), la présence là encore majoritaire des nanoparticules dans la structure organique semble appuyer ce rôle d'environnement de croissance. Cependant, la structure lamellaire est beaucoup moins perceptible (cf Figure II.44c). Les cubes obtenus sont assez homogènes en taille (23.6 nm, $\sigma = 2.9$ nm, Figure II.46) mais ne présentent d'organisations qu'à courte portée (de quelques centaines de nm).

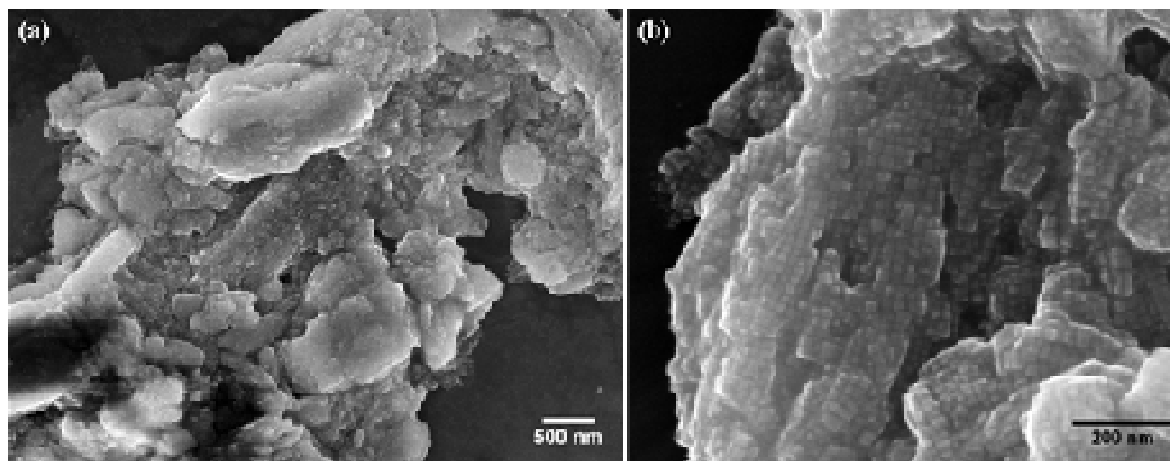


Figure II.45. Clichés SEM d'auto-organisation de cubes de fer dans la gangue organique formées par des ligands en C_{12} . Les distances caractéristiques sont de quelques centaines de nanomètres contre plusieurs microns pour des ligands en C_{16} .

Les particules obtenues à 150°C pour des systèmes de ligands à 8 ou 16 atomes de carbone sont donc assez similaires sans toutefois présenter les mêmes propriétés d'auto-organisations. La longueur des chaînes alkyles a, pour ces deux cas de figure, une influence non pas locale (sur quelques nanomètres), mais à longue distance (sur plusieurs centaines de nanomètres) sur la structuration des matrices organiques autour des nanoparticules.

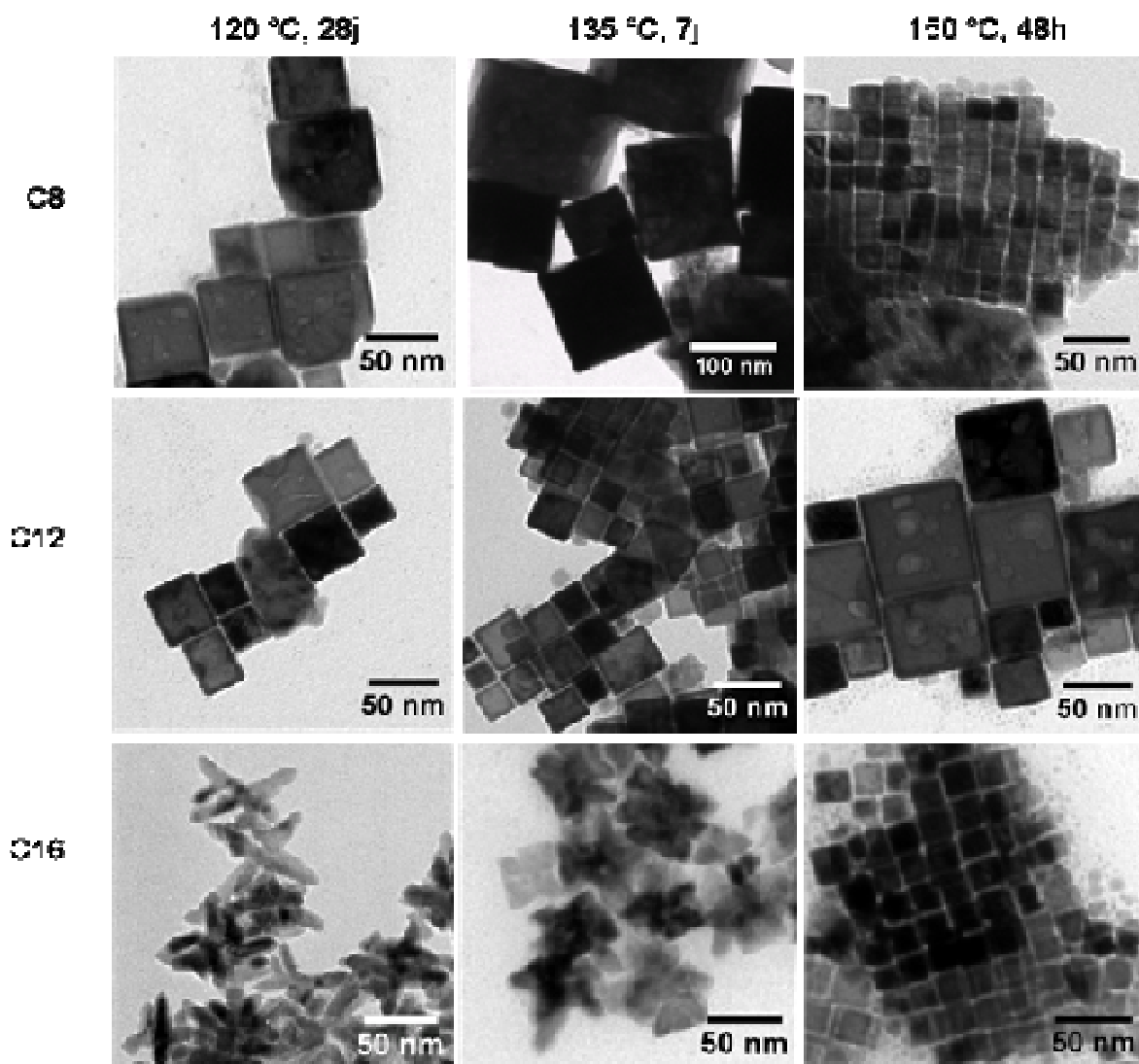


Figure II.46. Clichés TEM de nanoparticules obtenues pour un rapport acide/amine de 1.5:2 pour différentes conditions (longueur de chaînes, température, temps de réaction)

La Figure II.46 et le Tableau II.8 présentent les particules obtenues pour différents couples {température de réaction/longueurs de chaînes alkyles}. Nous pouvons voir une tendance générale se dégager concernant la taille des objets, exception faite des particules obtenues à 135°C en C₈ et à 150°C en C₁₂. Plus la température de réaction est basse, plus les objets obtenus sont gros. Cette remarque avait déjà été expliquée, pour l'étude en C₁₆, par une stabilité plus grande du réservoir de fer, se traduisant par un relargage d'« acide libre » ralenti et donc par une étape de coalescence prolongée.

	120°C, 28j	135°C, 7j	150°C, 48h
C ₈	Cubes creux 41.4 nm ($\sigma = 12.8$ nm)	Cubes 90.4 nm ($\sigma = 9.9$ nm)	Cubes 23.6 nm ($\sigma = 2.9$ nm)
C ₁₂	Cubes creux 29.1 nm ($\sigma = 12.8$ nm)	Cubes 24.2 nm ($\sigma = 5.5$ nm)	Cubes creux 41.8 nm ($\sigma = 24.8$ nm)
C ₁₆	Etoiles 30 nm	“Cubes” 46.0 nm ($\sigma = 4.0$ nm)	Cubes 21.0 nm ($\sigma = 1.8$ nm)

Tableau II.8. Nanoparticules obtenues pour différentes conditions de synthèses, notamment de température et de longueur de chaînes alkyles. Réf: S_Fe_M_T°C_1.5:2_Cn_t

Les exceptions soulevées (à 135°C en C₈ et 150°C en C₁₂) qui conduisent à des cubes très gros, de respectivement 90 et 42 nm, sont délicates à expliquer. Nous pouvons seulement dire que la coalescence est exaltée dans ces deux cas.

Le mécanisme global de croissance dépendant de l’environnement présenté en II.3 semble, au vu de ces derniers résultats, devoir être complété pour expliquer la formation de ces gros cubes creux.

4.2.3. Contrôle de l’auto-organisation de nanoparticules

Malgré le peu d’information et la manque de rationalisation sur l’influence des longueurs de chaînes, les résultats empiriques obtenus laissent supposer qu’un choix judicieux des paramètres réactionnels influents, que nous avons mis en évidence tels que la température, le rapport acide/amine, la longueur des chaînes alkyles, le temps de réaction, permet d’obtenir des organisations micrométriques de nanoparticules en solution. Trois exemples sont présentés ici :

(i) Pour le système en C₁₆, la synthèse en présence de 1.4 éq. d’AP et 2 éq. d’HDA pendant 48h à 150°C, conduit à des cubes monodisperses de 13.3 nm. Des organisations de plusieurs dizaines de microns sont obtenues directement en solution, résultat d’une superstructure organique associée à des particules de taille homogène et présentant des faces parallèles (cf Figure II.47a-b).

(ii) Pour un système croisé en C₈ et C₁₆, la synthèse en présence de 1.4 éq. d’OcAc (C₈) et 2 éq. d’HDA (C₁₆) pendant 48h à 150°C, conduit à des particules facettées monodisperses de 7.3 nm ($\sigma = 0.7$ nm). Des organisations de quelques microns sont là encore obtenues directement en solution. Cette dernière affirmation pourrait être contestée : on

pourrait en effet estimer que ces organisations apparaissent lors de l'évaporation du solvant. Cependant, la présence marquée d'une couche organique associée aux multiples enchevêtrements observés par TEM tendent plutôt à appuyer l'hypothèse de la présence de tels objets en solution (cf Figure II.47c-d). Nous ne pouvons par contre exclure que ces organisations proviennent non pas d'organisations présentes à 150°C mais plutôt d'une cristallisation en solution lors du refroidissement de la solution. La présence de deux longueurs de chaînes alkyles différentes ne semblent pas affecter fortement la stabilité de la matrice organique. On peut facilement imaginer une interpénétration des chaînes ou un recourbement des chaînes en C₁₆ pour former une bicouche.

(iii) Pour le système en C₈, la synthèse en présence de 1.5 éq. d'OcAc (C₈) et 2 éq. d'OcAm (C₈) pendant 7j à 135°C, conduit à de gros cubes relativement homogènes en taille (90.4 nm, $\sigma = 9.9$ nm) ferromagnétiques. Des organisations de quelques centaines de microns sont observées (cf Figure II.47e-f). Les cubes semblent cependant avoir été alignés en solution sous l'effet du champ magnétique (un barreau aimanté permet en effet l'agitation de la solution durant la synthèse) plutôt que par l'effet de la seule croissance dans les superstructures. Leurs faces ne sont en effet pas toutes parallèles entre elles comme dans le cas des auto-organisations observées en (i).

On voit bien avec ces trois exemples que la modification, même légère, de quelques paramètres de réaction affecte à plusieurs niveaux la réaction, et notamment au moins au travers de la taille des nanoparticules. Ceci montre bien la difficulté du contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules et de leurs organisations.

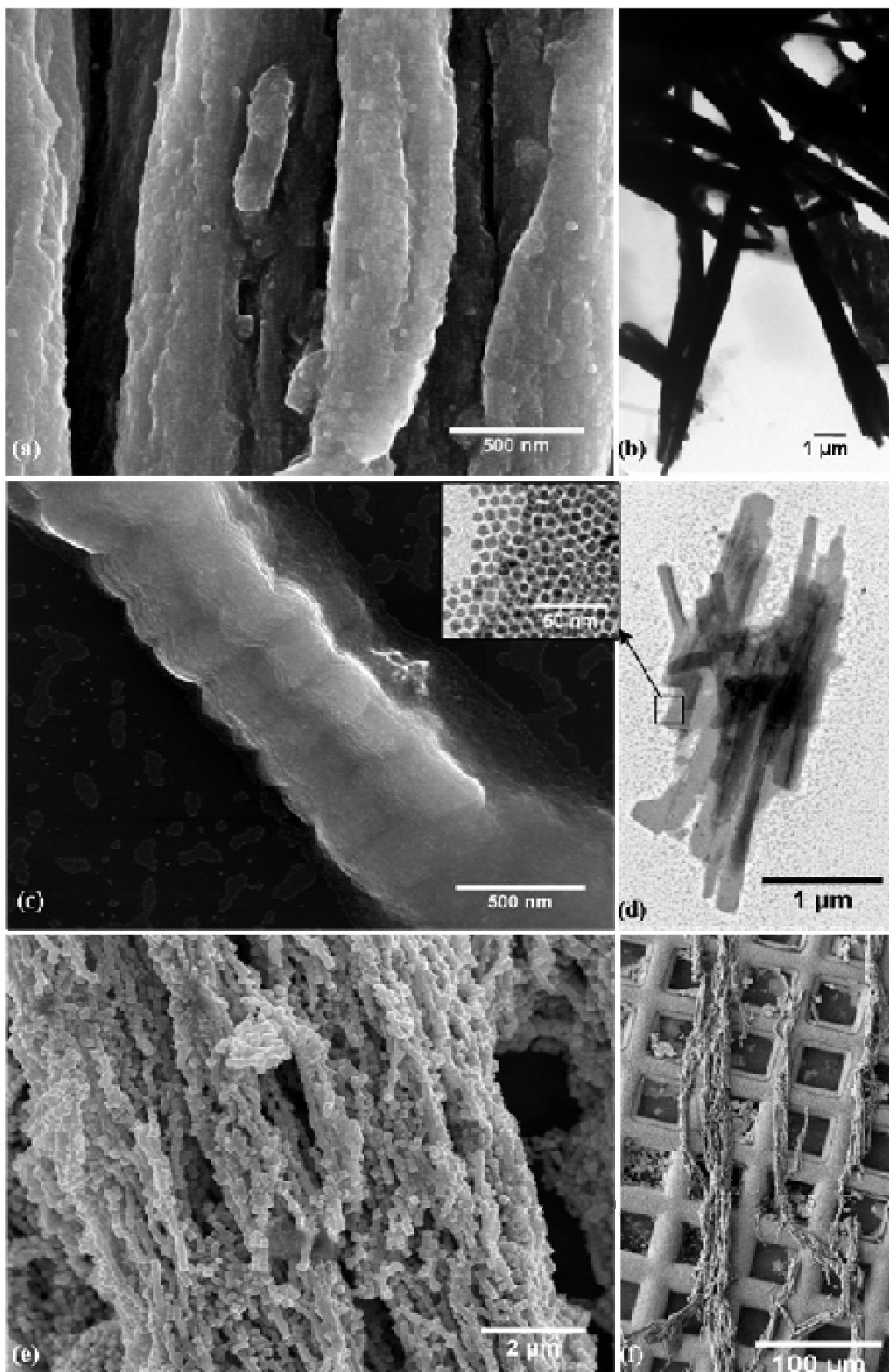


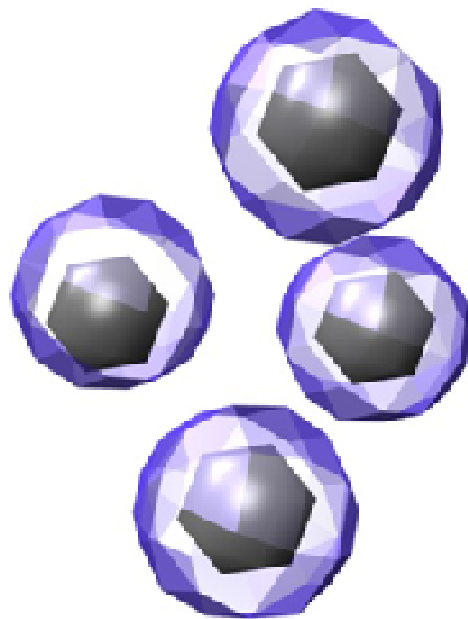
Figure II.47. Clichés SEM et TEM d'autoorganisations de particules observés (a-b) après 48h à 150°C pour 1.4 AP / 2 HDA, (c-d) après 48h à 150°C pour 1.4 OcAc / 2 HDA (e-f) après 7j à 135°C pour 1.5 OcAc / 2 OcAm.

Conclusion : La décomposition sous dihydrogène d'un dimère de fer en présence d'un mélange acide/amine à longue chaîne conduit à la synthèse de nanoparticules de fer de tailles et de formes modulables, la clé de voûte de ce système complexe étant la présence de superstructures organiques en solution. Cette étude nous a permis de dresser les bases d'un mécanisme dépendant de l'environnement de croissance. Son contrôle se révèle complexe et dépendant de certains paramètres croisés tels que la température, la concentration d'acide et le temps de réaction. La longueur des chaînes alkyles module aussi les propriétés des superstructures mais son influence n'est pas encore bien comprise. De plus amples études, menées *in situ* pour confirmer la présence à haute température de ces matrices, ou post-synthèse pour déterminer la nature des différentes espèces de fer présentes en solution, seront nécessaires pour apporter la preuve directe justifiant complètement ce modèle. Souhaitant obtenir des particules monodisperses et biodisponibles, *i.e.* sous forme de solution colloïdale stable, de taille ajustable, nous nous sommes dans un deuxième temps focalisés sur d'autres voies de synthèse afin de nous affranchir de ces matrices organiques. Ces super-structures organiques sont en effet souvent garantes de monodispersité mais complexifient aussi la redispersion des nanoparticules.

-
- ¹ [Dumestre 2004] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, *303*, 821-823
- ² [Margeat 2005] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Prog. Solid State Chem.*, **2005**, *33*, 71-79
- ³ [Olmstead 1991] M. M. Olmstead, P. P. Power, S.C. Shoner, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2547-2550?
- ⁴ [Andersen 1988] R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rydpal, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1782-1786
- ⁵ [Thèse Ciuculescu] D. Ciuculescu, Annexe WAXS, « Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille », Université Paul Sabatier, 2007, Toulouse, http://thesesups.ups-tlse.fr/155/1/Ciuculescu_Eliza-Diana.pdf
- ⁶ [Chaudret 2007] E. Ramirez, L. Erades, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219-2228.
- ⁷ [Dumestre 2003] F. Dumestre, Thèse "Synthèse par voie organométallique de nanoparticules magnétiques de forme contrôlée", **2003**, Université Paul Sabatier, Toulouse
- ⁸ [Weller 2003] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlinth, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9090-9101
- ⁹ [Tilley 2007] J. Ren, R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, *129*, 3287-3291
- ¹⁰ [Evans 1997] D. J. Evans, D. L. Hughes, J. Silver, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 747-748
- ¹¹ [Raghavan 2008] S.-H. Tong, H.-Y. Lee, S. R. Raghavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8813-8817.
- ¹² [Raghavan 2006] S.-H. Tong, Y.-E. Huang, S. R. Raghavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5751-5756.
- ¹³ [Backlund 2001] S. Karlsson, R. Friman, B. Lindström, S. Backlund, *J. Colloid. Inter. Sci.*, **2001**, *243*, 241-247
- ¹⁴ [Zemb 2004] M. Dubois, V. Lizunov, A. Meister, T. Gulik-Krzywicki, J. M. Verbavatz, E. Perez, J. Zimmerberg, T. Zemb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 15082-15087.
- ¹⁵ Sanselme, M.; Grenèche, J. M.; Riou-Cavellec, M.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2002**, 2172-2173.
- ¹⁶ [Xia 2008] X. Lu, M. S. Yavuz, H.-Y. Tuan, B. A. Korgel, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8900-8901.
- ¹⁷ [Yang 2008] Z. Huo, C. Tsung, X. Zhang, P. Yang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2041-2044.
- ¹⁸ [Peng 2003] X. Peng, *Adv. Mater.*, **2003**, *15* (5), 459-463
- ¹⁹ [Tilley 2005] J. D. Hoefelmeyer, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 435-438.

-
- ²⁰ [Cheon 2003] S.-M. Lee, S.-N. Cho, J. Cheon, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 441-444.
- ²¹ [Cheon 2002] S.-M. Lee, Y.-W. Jun, S.-N. Cho, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11244-11245.
- ²² [Chen 2005] J. Chen, T. Herricks, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2589-2592.

Chap. 3. Croissance contrôlée par mûrissement de germes



1. Système Acide carboxylique/ Amine	5
1.1. Croissance à partir de sphères de 5.4 nm	5
1.2. Mûrissement contrôlé de germes de 1.5 nm.....	7
1.2.1. Résultats préliminaires	8
1.2.1.1. Stabilité des germes.....	8
1.2.1.2. Mûrissement avec ajout seul d'amine.....	8
1.2.1.3. Mûrissement avec ajout seul d'acide.	8
1.2.2. Effet du rapport acide/amine.....	9
1.2.2.1. Etude morphologique.....	10
1.2.2.2. Etude magnétique	11
1.2.3. Effet du dihydrogène sur le mûrissement.....	13
1.2.4. Etude des espèces de fer présentes par spectroscopie Mössbauer.....	14
1.2.5. Mécanisme de mûrissement.....	16
2. Système Chlorure d'ammonium/ Amine.....	17
2.1. Etudes préliminaires.....	17
2.2. Système HDAHCl/HDA.....	18
2.2.1. Effet du rapport ammonium/amine.....	18
2.2.2. Suivi cinétique du mûrissement.....	20
2.2.3. Effet de la température sur le mûrissement.....	23
2.2.4. Conclusions et perspectives.....	24
2.3. Réduction de la quantité de matière organique	26
2.3.1. Réduction du rapport de ligands introduits.....	26
2.3.2. Réduction de la matière organique.....	28
3. Conclusions générales sur le mûrissement.....	29

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté le mécanisme de croissance de particules de fer au sein d'organisation de ligands. Si cette méthode s'avère fort intéressante pour la synthèse d'objets monodisperses en taille et autoorganisés, elle peut se révéler un frein à la synthèse de solution colloïdale de nanoparticules de 10 nm et plus. En effet, les particules obtenues sont alors soit (i) enchâssées dans des super-structures organiques et difficilement redispersables, soit (ii) stabilisées hors des organisations mais obtenues en faible rendement.

Pour obtenir des sphères de 10 nm et plus, la méthode de nucléation homogène (*seeded growth*), utilisée notamment par Hyeon *et al.*¹ et Sun *et al.*², consistant en l'ajout de précurseur sur des sphères préalablement formées a été envisagée. Les résultats préliminaires sur notre système ont cependant montré qu'une seconde nucléation intervenait. Notre investigation sur le rôle de paramètres tels que la température, la concentration de nanoparticules, le rapport précurseur/NPs et le solvant utilisé n'a pas permis, dans un délai raisonnable, de trouver les bonnes conditions pour éviter cette seconde nucléation (cf partie expérimentale).

La nucléation homogène a donc été abandonnée au profit d'une méthode moins conventionnelle de mûrissement de nanoparticules. L'étude du mécanisme de croissance ayant mis en lumière le rôle primordial des ligands sur le mécanisme de corrosion/réparation, nous avons imaginé pouvoir contrôler le mûrissement de particules en modifiant le milieu réactionnel, *i.e.* en ajoutant des ligands en cours de réaction. Nous avons en effet établi au chapitre précédent que la concentration d'acide carboxylique permettait de contrôler la taille des particules formées. Cependant au-delà de 1.3 éq. d'acide, des super-structures apparaissent, favorisant la croissance de cubes monodisperses. Grâce au mûrissement, nous espérons défavoriser ces organisations en partant non plus de Fe(II) qui pouvait stabiliser le réservoir mais de germes qui devraient présenter un plus faible effet structurant. Nous pensons donc pouvoir contrôler ainsi la taille des sphères sur une plus large gamme de concentration d'acide.

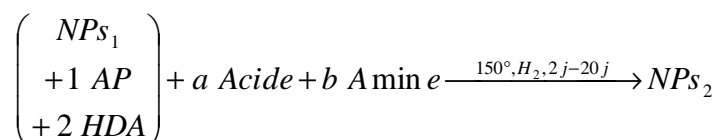
Nous avons débuté l'étude par le mûrissement en présence d'un système de ligands de type acide carboxylique / amine, analogue à ceux utilisés dans le chapitre précédent. Ces résultats préliminaires, prometteurs, ont ensuite été développés sur un autre système, de type chlorure d'ammonium / amine, qui devrait faciliter les traitements post-synthèse comme l'échange de ligands ou la fonctionnalisation de particules.

1. Système Acide carboxylique/ Amine

Le but présent du mûrissement étant de déstabiliser des particules préalablement formées pour les faire croître au-delà de 10 nm, nous avons dans un premier temps utilisé des solutions colloïdales de 5.4 nm ($\sigma = 1.1$ nm, réf S_Fe_M_150°_1:2_C16) puis finalement des germes de 1.5 nm (S_Fe_M_150°).

1.1. Croissance à partir de sphères de 5.4 nm

A la solution colloïdale stabilisée par 1 éq. d'AP et 2 éq. d'HDA est donc ajouté un mélange acide/amine, le tout étant ensuite placé sous dihydrogène à 150°C :



Nous avons réalisé quelques expériences préliminaires en modifiant le rapport acide/amine ajouté ainsi que la longueur des chaînes employés (C₈ ou C₁₆). Par souci de reproductibilité, nous avons préféré jouer sur l'ajout d'un mélange acide/amine (ex : 1.4:2) plutôt que de n'ajouter, aux ligands stabilisants déjà les particules (1 AP/2 HDA), que les quantités manquantes (ex : 0.4 éq. d'acide pour parvenir au rapport AP/HDA de 1.4:2). Les résultats ne peuvent donc pas être comparés directement avec le précédent chapitre. Ceux-ci, résumés dans le Tableau III.1, sont prometteurs.

Ref	Ligands	Rapport Acide/Amine	Taille (nm)	t	Observations
Mur_5_M_150°	-	-	5.4 ($\sigma=1.2$) 5.3 ($\sigma=1.2$)	7j 20j	Sphères
Mur_5_M_150°_1.4:2C ₁₆		1.4:2	6.4 ($\sigma=0.7$) 6.7 ($\sigma=0.7$)	7j 20j	Facettage + augmentation volume
Mur_5_M_150°_1.6:2C ₁₆	AP/HDA C ₁₆	1.6:2	5.8 ($\sigma=1.1$) 4.2 ($\sigma=0.5$)	7j 20j	Facettage + diminution volume
Mur_5_M_150°_1:6C ₁₆		1:6	6.9 ($\sigma=0.5$) 5.7 ($\sigma=1.0$)	10j 20j	Coalescence
Mur_5_M_150°_1.4:2C ₈	OcAc/OcAm	1.4:2	5.8 ($\sigma=1.2$) 5.8 ($\sigma=1.7$)	11j 20j	Coalescence
Mur_5_M_150°_1.75:2C ₈	C ₈	1.75:2	8.4 ($\sigma=1.1$) 6.9 ($\sigma=1.2$)	7j 20j	

Tableau III.1. Résultats obtenus par mûrissement de sphères de 5.4 nm ($\sigma=1.1$) par ajout d'un mélange acide/amine.

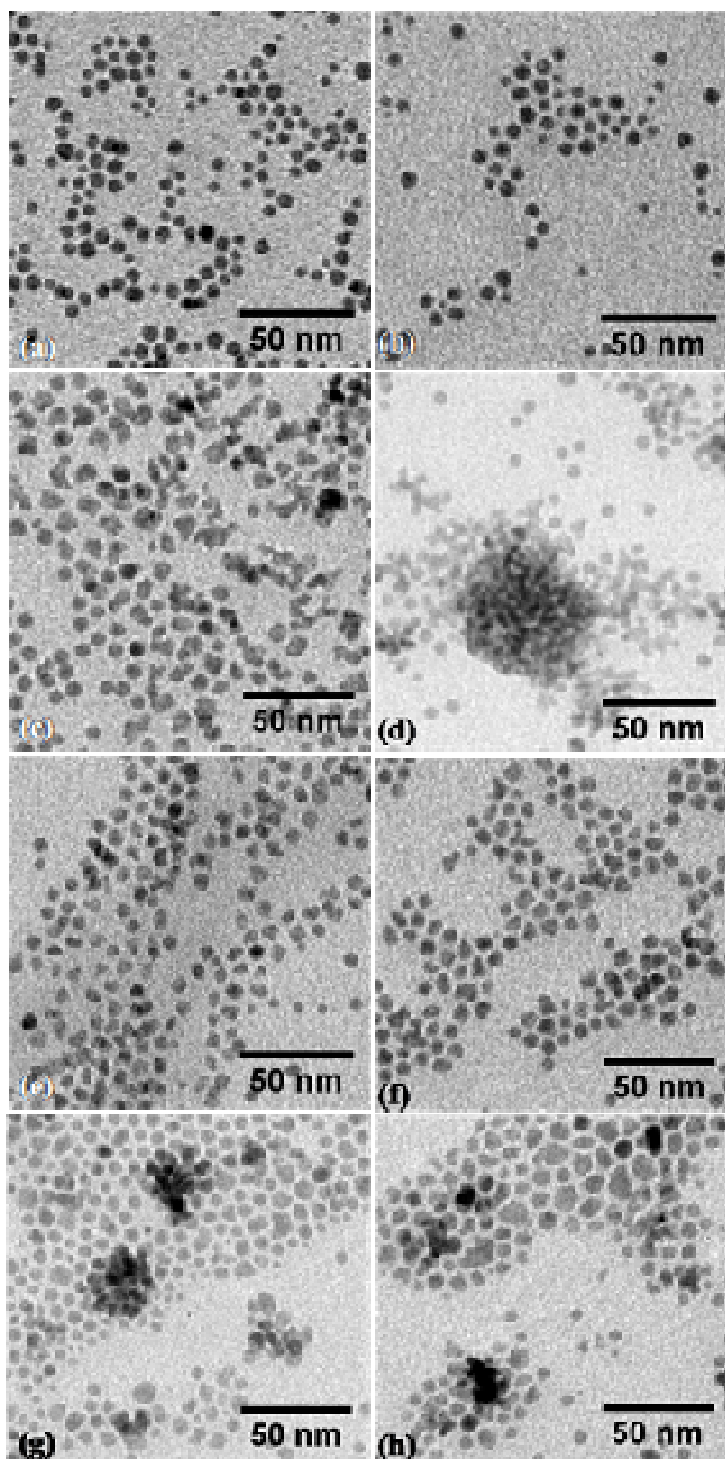


Figure III.1. Clichés TEM de nanoparticules obtenues par mûrissement en présence d'AP/HDA. (a-b) référence sans ligands à $t = 0$ et $t = 20j$. Les particules sont obtenues pour un rapport AP/HDA de (c-d) 1:6 et (e-f) 1.4:2 ou pour un rapport OcAc/OcAm de (g-h) 1.4:2 après 7 et 20j respectivement.

Deux tendances semblent se dégager : en présence d'un excès d'acide (par rapport au rapport stabilisant initialement les particules, *i.e.* 1:2) un facettage apparaît (cf Figure III.1e-h), alors qu'un excès d'amine semble favoriser un phénomène de coalescence (cf Figure III.1c-d). Ce premier résultat est en accord avec le modèle énoncé au chapitre précédent, à savoir qu'un

milieu riche en amine favorise la coalescence alors qu'un milieu riche en acide favorise des mécanismes de corrosion/réparation et la stabilisation préférentielle de faces {100}.

La longueur des chaînes alkyles employées semble également jouer un rôle : les ligands de type OcAc/OcAm déstabilisent la solution colloïdale quelque soit le rapport acide/amine introduit et conduisent à la coalescence des sphères (cf Figure III.1g-h). Un encombrement stérique minimum semble donc nécessaire pour stabiliser des particules isolées.

Ces résultats, bien qu'encourageants, ne nous ont permis d'obtenir des particules monodisperses de taille moyenne supérieure à 10 nm. Exception faite des particules issues de la coalescence, le volume des particules est finalement peu affecté par l'ajout supplémentaire de ligands contrairement à leur forme. Les freins possibles au mûrissement de type Ostwald de ces particules, pour atteindre des volumes conséquents, pourraient être leur trop grande stabilité et leur volume. Il apparaît donc difficile et long de dissoudre des particules de 5.4 nm de manière contrôlée pour en faire grossir d'autres.

1.2. Mûrissement contrôlé de germes de 1.5 nm

Pour réellement contrôler ce phénomène de mûrissement, l'utilisation de particules plus petites et facilement déstabilisées par l'ajout de certains ligands s'est révélée bien meilleure. Les germes de fer de 1.5 nm ($\sigma = 0.5$ nm), obtenus par simple décomposition du dimère de fer sous dihydrogène, sont des candidats intéressants :

- stabilisés par la seule HMDS, issue de la réduction du dimère de fer, ils sont facilement déstabilisés.
- de petite taille ils fournissent rapidement une source importante en fer réactif.

Cette source de fer de type moléculaire ou sous forme de clusters, permettra la croissance homogène atome par atome ou par coalescence des germes les plus stables.

La solution colloïdale de germes, après ajout d'un mélange acide/amine à longues chaînes alkyles, est placée à 150°C sous dihydrogène pendant plusieurs jours.



Nous avons restreint notre étude au cas des ligands en C₁₆ (AP/HDA) car les résultats préalablement établis sur les sphères de 5.4 nm montraient que seuls ces derniers ne

conduisaient pas inmanquablement à la coalescence de particules. Les concentrations de ligands seront exprimées en équivalents par rapport à la quantité de fer totale, *i.e.* la quantité introduite lors de la synthèse des germes.

1.2.1. Résultats préliminaires

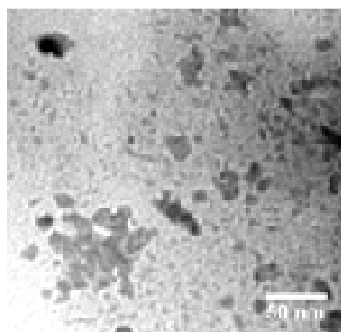
1.2.1.1. *Stabilité des germes*

Les germes ont été placés à 150°C sous 3 bars de dihydrogène jusqu'à 21 jours sans qu'aucune modification de leur taille et de leur forme n'ait été observée. Les germes sont donc stables sous ces conditions. Ce résultat ne concerne que la taille des particules, nous n'avons en effet pas vérifié si leur structure cristallographique restait inchangée après ce traitement. Les objets observés ayant de plus des dimensions proches de la limite de résolution du microscope électronique utilisé, nous ne pouvons évidemment pas exclure une légère variation de leur taille moyenne.

1.2.1.2. *Mûrissement avec ajout seul d'amine.*

Nous avons essayé de ne déstabiliser ces germes que par l'ajout d'amine (2 éq. d'HDA). Suite aux résultats observés lors de la réduction du dimère de fer en présence de HDA (cf chap. II), nous nous attendions à favoriser une coalescence des germes. Aucune modification notable n'a cependant été observée. La HMDS assure donc une bonne stabilisation des germes de fer.

1.2.1.3. *Mûrissement avec ajout seul d'acide.*



Nous avons cette fois ajouté uniquement de l'acide (1 éq. d'AP). Le résultat est peu probant : après 48h de réaction, les germes sont toujours présents et seules quelques particules de 10 nm sont visibles. Après 13 jours de réaction, la proportion de plus grosses particules augmente légèrement mais reste très minoritaire par rapport aux germes (cf Figure III.2). Un phénomène de coalescence est de plus observé.

Figure III.2. Cliché TEM des nanoparticules obtenues par mûrissement en présence d'1 éq. d'AP, après 13j de réaction

La réaction est donc lente et les nanoparticules obtenues mal stabilisées. Ce résultat rappelle celui de la réduction du dimère de fer en présence d'acide uniquement (cf chap. II), à savoir de rares particules, qui coalesçaient sous 7j. Nous avons attribué ce phénomène à un réservoir de fer trop stable se traduisant par peu de nuclei et une concentration en « acide libre » faible. Dans le cas présent, nous pouvons également envisager la présence d'un réservoir de fer stable formé par la dissolution d'une partie des germes au contact de l'acide introduit. La réaction de mûrissement en est ralentie car elle nécessite dès lors la réduction de ce réservoir par le dihydrogène. Cette hypothèse, de réservoir de fer formé par la dissolution des germes, sera plus amplement discutée par la suite.

1.2.2. Effet du rapport acide/amine

L'ajout d'un seul type de ligands, *i.e.* amine ou acide, s'est pour l'instant révélé insuffisant pour conduire à des particules monodisperses. Nous allons donc tenter de déstabiliser ces germes par un mélange de type acide/amine et étudier l'effet éventuel du rapport choisi. Pour cela, la concentration d'amine est gardée constante, seule la concentration d'acide est modulée. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.2 et la Figure III.3.

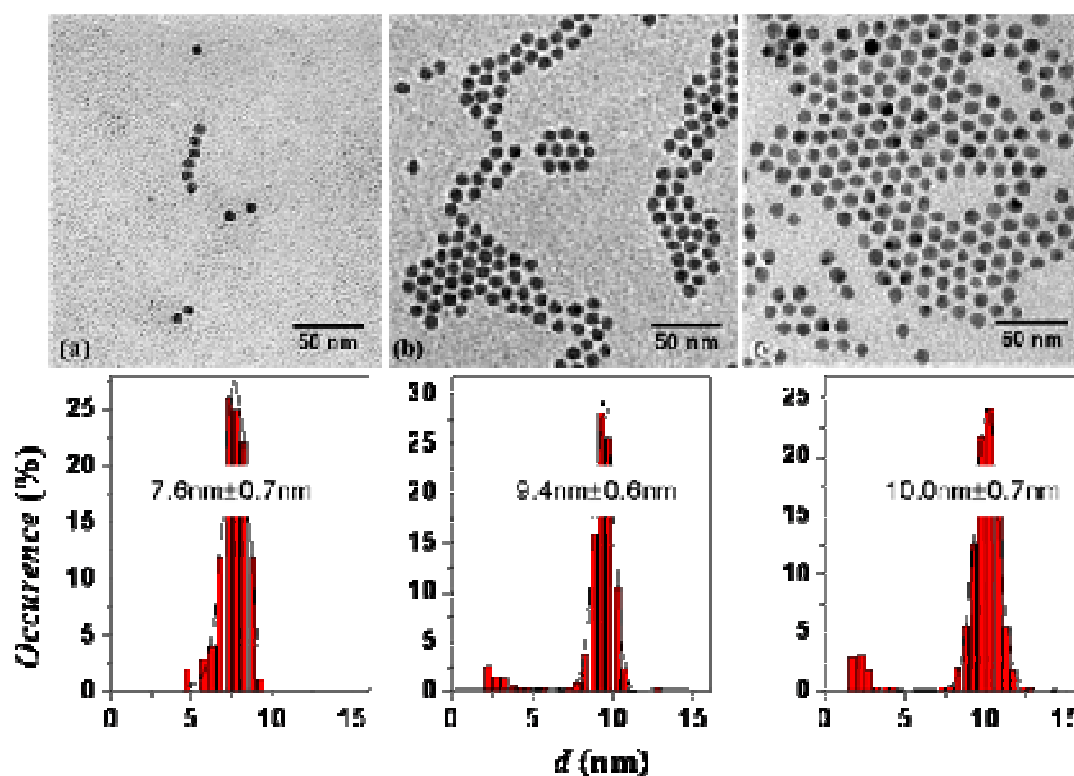


Figure III.3. Clichés TEM et histogrammes de taille associés de nanoparticules obtenues par mûrissement pour des rapports AP/HDA de (a) 1:2 et (b) 1.5:2 après 7j, et (c) 2:2 après 2j.

1.2.2.1. Etude morphologique

Pour un rapport de 1:2, des sphères de 7.6 nm ($\sigma = 0.7$ nm) sont obtenues après 7 jours de réaction. Le rendement est cependant faible, de nombreux germes sont toujours visibles par microscopie (cf Figure III.3a). Pour un rapport de 1.5:2, après 7j de réaction sous dihydrogène, des sphères de 9.4 nm ($\sigma = 0.6$ nm) sont obtenues. La réaction semble cette fois plus avancée, quelques germes sont cependant toujours visibles (cf Figure III.3b). Pour un rapport cette fois de 2:2, la réaction semble plus rapide, aboutissant après seulement 2j de réaction à des sphères monodisperses de 10.0 nm ($\sigma = 0.7$ nm) accompagnée de germes (cf Figure III.3c). Au-delà de 2 éq. d'acide, la réaction semble ralentie. Contrairement aux expériences précédentes, une coloration jaune apparaît dans les premiers instants de réaction, laissant supposer une redissolution quasi-totale des germes, certainement au profit d'espèces moléculaires. Après 2 et 7j de réaction, les particules obtenues sont polymorphes, très inhomogènes en taille. Des phénomènes de coalescence sont observés, laissant supposer un milieu finalement riche en amine autour des nanoparticules. Il est intéressant de dresser un parallèle entre ces résultats et ceux précédemment obtenus en présence d'acide seul. On remarque ainsi que le mûrissement de germes après ajout d'un rapport 3:2, conduit à des particules coalescées après 7j, proches de celles obtenues pour 1 éq. d'AP (cf Figure III.1). Tout semble donc se passer comme si les 2 éq. d'HDA avaient été « neutralisés » par 2 éq. d'AP et que seul 1 éq. d'acide restait formellement libre pour dissoudre les germes de fer. Cette hypothèse repose sur une importante inhomogénéité de notre milieu réactionnel dans les premiers temps de la réaction, que nous n'avons pas vérifié expérimentalement.

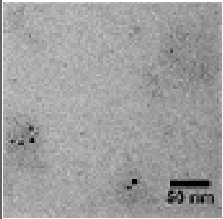
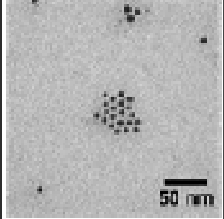
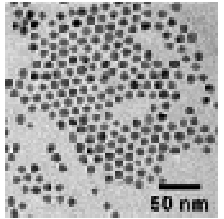
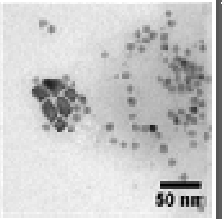
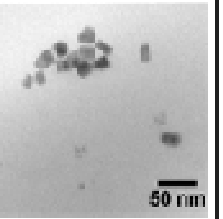
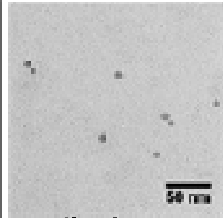
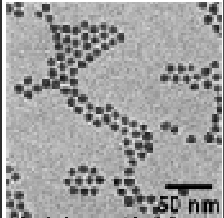
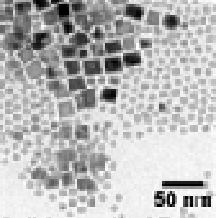
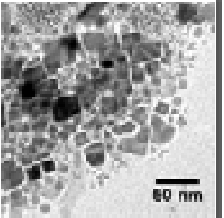
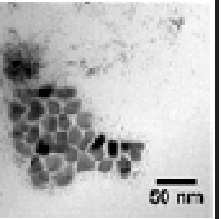
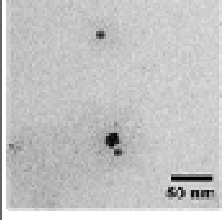
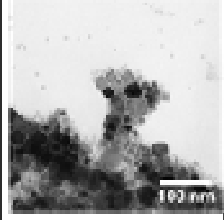
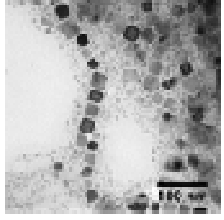
	1AP	1.5AP	2AP	2.3AP	3AP
2j	 S: 4.8 nm σ = 0.1 nm	 S: 8.3 nm σ = 1.0 nm	 S: 10.0 nm σ = 0.1 nm	 S: 10.0 nm σ = 0.1 nm	 S: 10.0 nm σ = 0.1 nm
7j	 S: 7.5 nm σ = 0.1 nm	 S: 9.4 nm; C: 14 nm σ = 0.5 nm; σ = 2 nm	 S: 9.1 nm; C: 17 nm σ = 0.7 nm; σ = 2.5 nm	 S: 9.1 nm; C: 17 nm σ = 0.7 nm; σ = 2.5 nm	 S: 9.1 nm; C: 17 nm σ = 0.7 nm; σ = 2.5 nm
21j	 S: 5.9 nm PF: 9-12 nm	 S: 8.0 nm; C: 17.6 nm σ = 0.8 nm; σ = 1.6 nm	 S: 8.3 nm; C: 24 nm σ = 1.5 nm; σ = 1.2 nm		

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des résultats obtenus par mûrissement de germes de 1.5 nm par ajout d'AP/HDA. La concentration d'HDA est fixée à 2ég. par rapport aux germes introduits et celle d'AP varie entre 1 et 3 ég. Les réactions sont suivies après 2, 7 et 21j. S : Sphères, C : Cubes, PF : polyfacettés

Si nous nous focalisons maintenant sur les super structures organiques, qui, nous l'avons introduit au chapitre précédent, jouent un rôle crucial dans la croissance des objets, nous observons leur présence après 48h de réaction pour des rapports acide/amine élevé, *i.e.* supérieurs à 2:2. En deçà, malgré des rapports analogues à ceux utilisés pour la décomposition du dimère de fer (*i.e.* 1.5:2), la structuration de gangues organiques n'apparaît que progressivement. Visibles après 7j, elles conservent, même après 21j, des longueurs caractéristiques bien inférieures à celles des super-structures observées par décomposition du dimère de fer. Ceci confirme l'hypothèse que les germes, et les espèces moléculaires provenant de leur dissolution, ont, sur ce système, un effet structurant moins important qu'une source moléculaire de Fe(II) de type dicarboxylate.

1.2.2.2. Etude magnétique

Nous avons précédemment évoqué un rendement faible pour le mûrissement de particules en présence d'un rapport AP/HDA de 1:2. Bien que nous ne l'ayons pas quantifié,

nous avons étudié les propriétés magnétiques de la solution colloïdale résultante après 21j. Nous nous sommes focalisés sur les courbes de susceptibilité de type ZFC/FC qui permettent de remonter à la température de blocage des particules, *i.e.* à la transition superparamagnétique/ferromagnétique (cf chap.I). Si nous comparons les propriétés des germes avant puis après mûrissement, les températures de blocage sont proches, respectivement de 8.0 et 10.9 K. Nous nous attendions, pour des particules de 7.5 nm à une température de blocage bien supérieure d'après la formule 6 du chapitre I :

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{\ln(\tau_M / \tau_0) k_B}$$

en supposant des particules sphériques de 7.5 nm présentant les propriétés du fer massif *i.e.* $K_{eff} = K_{fer} = 4.8 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$, $V = \pi d^3/6$, $\tau_0 = 10^{-10} \text{ s}$ et $\tau_M = 100 \text{ s}$, nous obtenons en effet une température de blocage $T_B = 31 \text{ K}$.

Cette évolution de 8 à 10.9 K semble plutôt s'expliquer par une augmentation générale du volume moyen des germes plutôt que par la présence, en nombre, de particules de 7.5 nm. Le mûrissement semble donc avoir profité à un grand nombre de germes, mais seule une faible minorité a atteint une taille intéressante pour nous de 7 nm et plus.

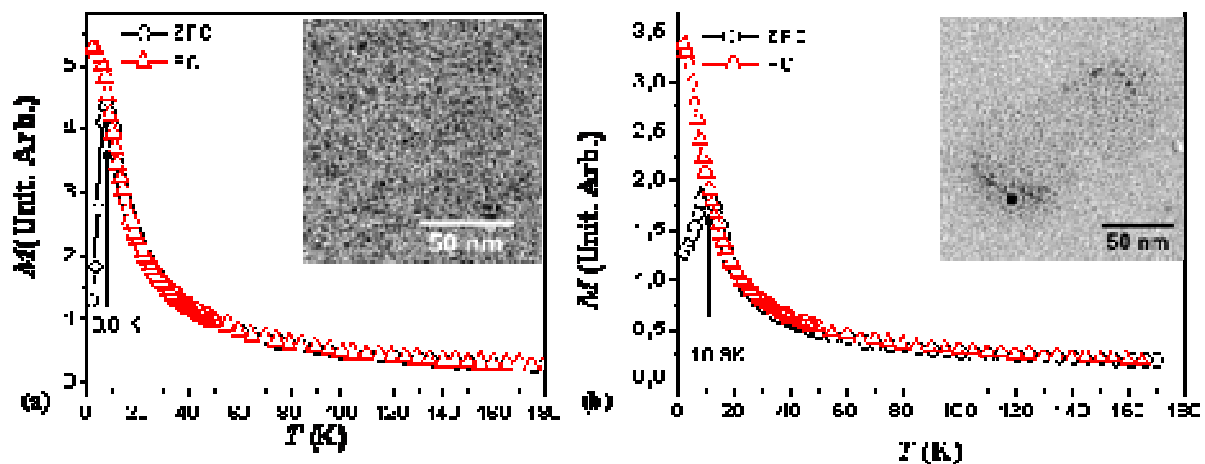


Figure III.4. Courbes de ZFC/FC et clichés TEM associées de germes de fer (a) après synthèse et (b) après 21j de mûrissement en présence de 1 AP et 2 HDA.

Les tailles de ces objets étant très différentes, *i.e.* environ 2 nm pour les germes contre 7 nm pour les particules, un traitement par centrifugation pourrait être envisagé pour ne récupérer que les plus grosses. Cette solution n'est cependant pas satisfaisante par rapport à l'objectif fixé d'obtenir des rendements importants. Il semble en revanche plus intéressant de

jouer sur la concentration d'acide introduite, permettant de dissoudre les germes, pour ainsi limiter le nombre de germes stables. La gamme de concentration d'acide avec laquelle travailler se limite cependant entre 1.5 et 2 éq. d'acide. Au-delà, la redissolution de tous les germes impose ensuite une nouvelle nucléation qui se révèle lente.

1.2.3. Effet du dihydrogène sur le mûrissement

Nous nous sommes interrogés sur la pertinence de l'utilisation du dihydrogène pour le mûrissement. Partant en effet cette fois de germes de fer métallique stables nous pourrions penser nous affranchir du réducteur qu'est le dihydrogène. En son absence, l'ajout de 2 éq. d'acide et 2 éq. d'amine conduit cependant, après 48h de réaction à 150°C, non pas à des sphères monodisperses mais à des particules coalescées, semblables à des étoiles (cf Figure III.5a).

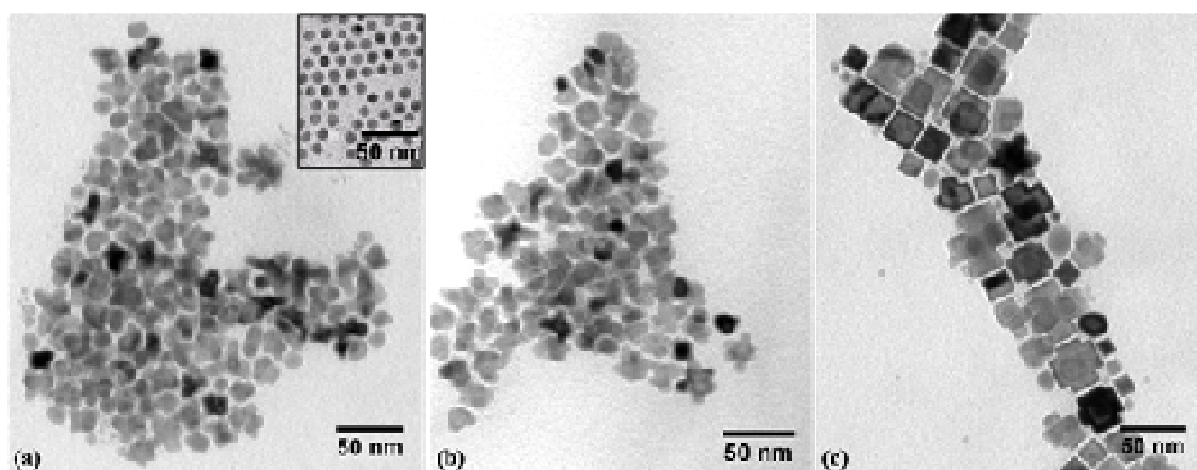


Figure III.5. Clichés TEM de nanoparticules obtenues par mûrissement de germes en présence d'un rapport AP/HDA de 2:2 (a) après 48h de réaction sans H_2 , en insert les particules obtenues en présence d' H_2 . Les particules (a) sont à nouveau placées pendant 48h à 150°C (b) sans H_2 ou (c) sous 3 bars d' H_2 .

Pour déterminer si ce résultat ne provenait que d'un effet cinétique, nous avons séparé la solution d' « étoiles » en deux réactions (A) et (B) que nous avons à nouveau placées à 150°C, la solution (A) contenant 3 bars de dihydrogène alors que la solution (B) en était toujours privée. Après 48h, la différence est saisissante, les étoiles sont toujours observées en l'absence d'hydrogène (expérience (B)) alors qu'un phénomène de réparation et de facettage est clairement visible pour l'expérience (A) (cf Figure III.5b-c). Quelques cubes sont d'ores et déjà obtenus. Le temps de réaction ne modifie en rien ces observations, après 7 jours les étoiles restent stables dans la solution (B) alors qu'en présence de dihydrogène (solution A) elles ont évolué pour donner majoritairement des cubes.

Ces objets nous rappellent les particules anisotropes observées après 6h de réduction du dimère de fer en présence d'un rapport 1.5:2 (cf chapitre II). Nous pourrions donc penser que le dihydrogène a un effet sur la cinétique du mécanisme de mûrissement. Des études sur des particules de ruthénium ont en effet montré que le dihydrogène pouvait jouer le rôle d'un ligand et permettre ainsi le « nettoyage des surfaces »³. La désorption d'acide ou d'amine de surface pourrait favoriser la croissance et ainsi jouer sur la cinétique de la réaction. D'autre part, ces résultats appuient également l'hypothèse de la formation d'un réservoir de fer, provenant de la dissolution des germes par l'acide introduit. Sans dihydrogène, ce réservoir est stable et stocke une importante quantité d'acide. Comme vu dans le paragraphe précédent, cette réduction ralentie favorise la coalescence en préservant plus longtemps un environnement riche en amine autour des nanoparticules. La coalescence, associée à un mûrissement ou une réparation moins efficace nous donne des débuts d'étoiles. Remises à 150°C, ces étoiles sont stables. L'ajout de dihydrogène, par contre, permet la réduction du réservoir et donc le relargage d'« acide libre » dans le milieu. Un mécanisme de réparation et de croissance orientée a donc lieu conduisant à des particules quasiment cubiques. Le dihydrogène joue donc un rôle crucial dans le mûrissement de germes : il réduit le réservoir de fer et permet le relargage d'« acide libre ».

1.2.4. Etude des espèces de fer présentes par spectroscopie Mössbauer.

Pour confirmer cette hypothèse, déjà bien étayée, d'espèces intermédiaires de type carboxylate qui conduisent au réservoir, nous avons comparé les signatures des germes de fer de 1.5 nm utilisés (résultant de la décomposition du précurseur de fer sous dihydrogène à 150°C pendant 12h) aux espèces présentes en solution après ajout d'un rapport 2:2 d'AP/HDA et 30 min de réaction à 150°C sous dihydrogène.

Les spectres Mössbauer obtenus sont très distincts (cf Figure III.6). Les germes semblent rapidement réagir avec le système de ligands acide/amine, un doublet caractéristique d'espèces moléculaires de fer (II), de type carboxylate (proche des paramètres de PM Fe²⁺), apparaît au détriment du sextuplet caractéristique de fer (0). L'ajustement des spectres étant en cours d'optimisation, le pourcentage relatif de chaque contribution indiquée sur la Figure III.6b peut évoluer. Nous pouvons cependant déjà conclure sur la présence :

- * de fer(II) paramagnétique PM Fe²⁺, associé aux carboxylates
- * de fer(II) entouré d'un environnement complexe de carboxylate et d'ammonium (type [Fe]_{u_1} et [Fe]_{u_2}).

* d'une faible quantité de fer métallique (< 20%).

La présence de fer (II) est appuyé par une mesure d'aimantation à 2K (cf. Figure III.7). Contrairement aux germes initiaux qui présentaient des aimantations spontanée et à saturation proches de celle du fer massif ($215 \pm 20 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$, cf chapitre IV), après 30 minutes de réaction le cycle d'hystérésis à 2K présente :

- * une aimantation spontanée faible ($90 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$, soit 40% de la valeur initiale)
- * une pente à fort champ caractéristique d'espèces paramagnétiques de type fer(II).

Les résultats SQUID et Mössbauer s'accordent sur l'interprétation, à savoir la redissolution d'une partie des germes de fer pour former des espèces relativement stables de fer (II). Ceci confirme la formation d'un « réservoir de fer » et le rôle nécessaire du dihydrogène pour le réduire. Cependant l'accord quantitatif entre la contribution de fer(0) du Mössbauer et l'aimantation spontanée déterminée par SQUID n'est pas trouvé, des études sont en cours pour éclaircir ce point.

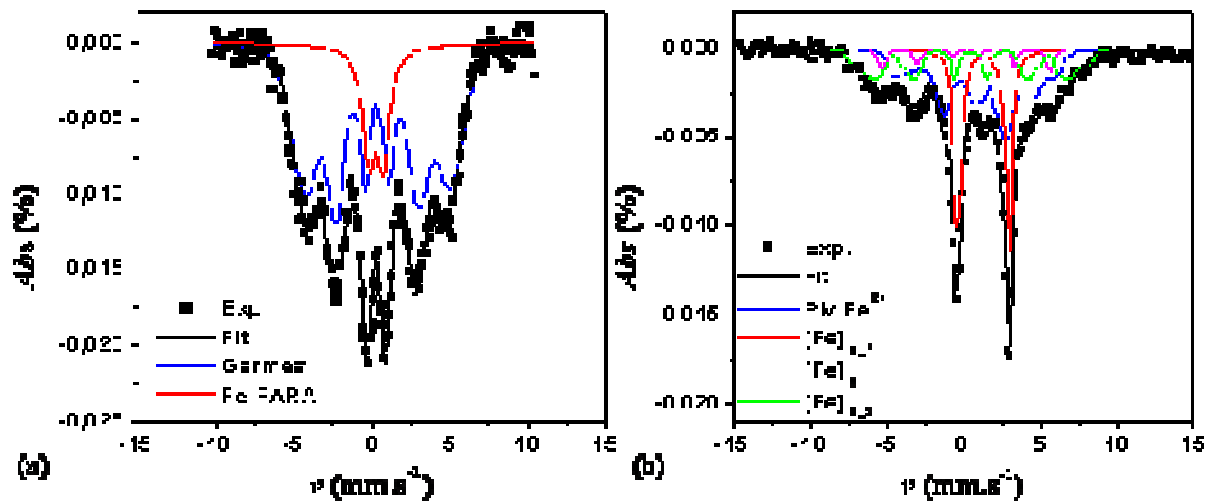


Figure III.6. Spectres Mössbauer des germes de fer (a) seuls ou (b) après 30 min de réactions sous H_2 en présence d'un mélange AP/HDA de rapport 2:2.

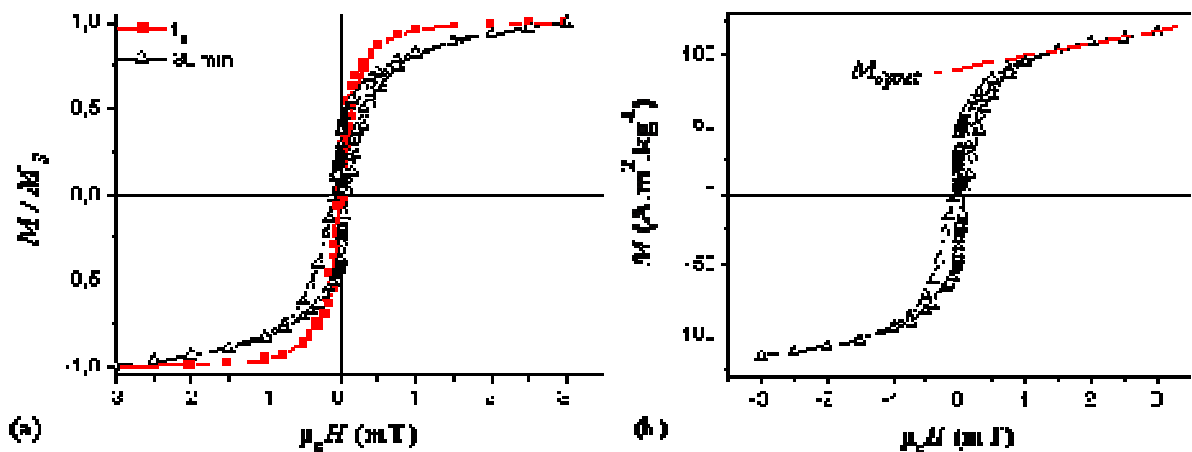


Figure III.7. Cycle d'aimantation à 2K mesuré sur les germes (a) avant et après mûrissement et (b) après mûrissement. Une aimantation spontanée de $90 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a été déterminée.

1.2.5. Mécanisme de mûrissement.

Ces résultats nous laissent supposer un mécanisme sous jacent proche du mécanisme détaillé au chapitre II. L'acide introduit réagit avec les germes de fer pour former des espèces intermédiaires de type carboxylate. En l'absence de dihydrogène, ce réservoir est stable, l'acide y reste stocké. Le milieu est donc plutôt riche en amine, donc propice à la coalescence, a priori orientée. Des étoiles sont ainsi observées après 48h de réaction. Sous l'effet du dihydrogène le réservoir se décompose progressivement, relargant à la fois des atomes de fer permettant la croissance des nuclei, et de l'acide assurant le facettage et la réparation des particules.

Nous avons insisté, dans le chapitre précédent, sur le rôle joué par les précurseurs de type carboxylate de fer (II) sur la stabilité des super-structures, formées avant même la mise sous hydrogène. Par mûrissement, le système réactionnel est quelque peu différent, la source de fer consistant cette fois en des germes préformés en équilibre avec des espèces de type carboxylate obtenues par corrosion. Pour un même rapport acide/amine introduit, la quantité de carboxylate de fer (II) formé est vraisemblablement inférieure par mûrissement à celle obtenue par synthèse « directe ». Les structures organiques ne seront donc observées par mûrissement que pour des concentrations d'acide élevées, bien supérieures à la gamme 1.4-1.5 éq. déterminée par synthèse directe. De plus, les germes n'ont a priori pas de raison de se retrouver à l'intérieur d'éventuelles super-structures organiques. Ceci nous permet d'avoir une croissance isotrope pour des concentrations d'acide > 1.5 éq., et donc des sphères plus grosses que par la synthèse « directe » (par réduction du dimère de fer).

La synthèse de particules de taille contrôlée est donc possible par mûrissement, en dehors de super-structures organiques. Des sphères de 7 à 10 nm peuvent être obtenues, mais les points critiques de ce système restent le rendement et la cinétique de réaction. De trop faibles concentrations d'acide ne permettent pas de déstabiliser suffisamment de germes pour atteindre des rendements élevés, alors que des concentrations supérieures à 2 éq. d'acide entraînent la dissolution de tous les germes, nécessitant alors une étape de nouvelle nucléation, lente. Seule une gamme relativement restreinte de rapport acide/amine, *i.e.* entre 1.5:2 et 2:2 nous a permis d'obtenir des particules sphériques monodisperses après des temps de réaction compris entre 2 et 7 jours.

2. Système Chlorure d'ammonium/ Amine

Pour nous affranchir de ces carboxylates de fer dont la stabilité est un frein à des cinétiques rapides (dans ces conditions de température relativement douces) et pouvoir ainsi plus facilement contrôler la taille des particules *via* le temps de réaction, nous avons choisi de moduler la stabilité des germes non pas par un acide carboxylique mais par de l'acide chlorhydrique sous forme de chlorure d'ammonium. Ce type de système stabilisant a déjà été utilisé pour la synthèse « directe », *i.e.* par décomposition d'un précurseur, de particules d'étain⁴ et de fer⁵. Nous présentons les résultats obtenus en fin de thèse dans le cadre, cette fois, d'un mûrissement à partir de germes de fer préformés de 1.5 nm.

2.1. Etudes préliminaires

Avant de nous atteler à l'étude du mûrissement pour le système chlorure d'ammonium/amine nous avons d'abord vérifié les résultats obtenus avec le seul ajout de chlorure d'ammonium. Nous avons utilisé un chlorure d'hexadécane ammonium (HDAHCl) en C₁₆, et exploré trois concentrations différentes : 0.5 éq. , 1.0 éq. et 1.5 éq.

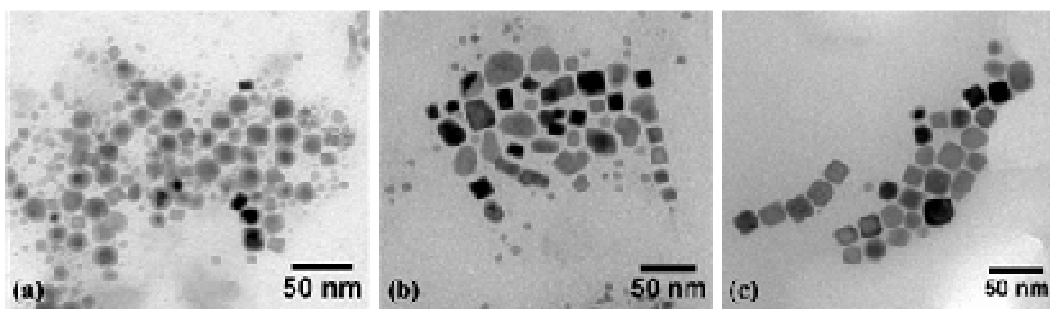


Figure III.8. Clichés TEM de nanoparticules obtenues par mûrissement en présence de (a) 0.5 éq, (b) 1.0 éq et (c) 1.5 éq d'HDAHCl après (b-c) 7j ou (a) 16j de réaction.

Nous observons des particules dont la taille et la forme évoluent progressivement avec la concentration d'acide (cf Figure III.8). La taille moyenne des particules passe ainsi de (13.9 ± 4.9) nm à (17.5 ± 5.2) nm et (19.4 ± 3.0) nm pour des concentrations d'HDAHCl respectivement de 0.5, 1,0 et 1.5 éq. Les particules présentent des facettes de mieux en mieux définies pour aboutir, pour 1.5éq. d'HDAHCl, à des cubes. Ces résultats sont encourageants, cependant les rendements semblent faibles et les cinétiques de réactions sont lentes (un minimum de 7j est nécessaire). Nous tombons à nouveau dans les travers reprochés au précédent système acide/amine. Nous notons de plus la présence de structures organiques enchâssant les particules qui pourrait peut être se révéler un futur problème vis-à-vis de notre objectif de particules dispersées.

2.2. Système HDAHCl/HDA

Dans le but d'accélérer les cinétiques et d'augmenter les rendements du mûrissement, nous avons étudié des systèmes chlorure d'ammonium / amine. Nous avons sondé, de manière empirique, l'impact de différents paramètres réactionnels, tels que le rapport ammonium/amine introduit, la dilution des germes, la température et le temps de réaction.

2.2.1. Effet du rapport ammonium/amine

Afin de vérifier si, comme nous le laissions entrevoir les études préliminaires, l'acidité introduite par le chlorure d'ammonium joue un rôle sur le contrôle de la taille et de la forme des particules finalement obtenues, nous avons d'abord travaillé à concentration d'amine fixe (à 2 éq. par rapport au fer contenu dans les germes), ne faisant varier que la concentration d'ammonium entre 0.5 et 2 éq. La Figure III.9 et le Tableau III.3 présentent les

résultats obtenus après 3j de réaction sous dihydrogène à 150°C, conditions permettant a priori d’aller au terme de chacune des réactions présentées.

Ref	Rapport HDAHCl/HDA	Taille (nm) (diamètre ou largeur)	Observations
Mur_M_150°_0.5:2_C16_HCl	0.5:2	6.3 ($\sigma = 0.8$)	Sphères
Mur_M_150°_0.75:2_C16_HCl	0.75:2	7.8 ($\sigma = 1.3$)	Sphères
Mur_M_150°_1:2_C16_HCl	1 :2	11.2 ($\sigma = 1.4$) 16.7 ($\sigma = 2.7$)	Sphères* Cubes
Mur_M_150°_1.2:2_C16_HCl	1.2:2	13.3 ($\sigma = 1.6$) 20.6 ($\sigma = 3.8$)	Sphères Cubes*
Mur_M_150°_1.3:2_C16_HCl	1.3:2	21.5 ($\sigma = 5.5$)	Cubes
Mur_M_150°_1.5:2_C16_HCl	1.5:2	31.6 ($\sigma=8.9$)	Cubes
Mur_M_150°_2:2_C16_HCl	2:2	31.2 ($\sigma=8.0$)	Cubes

Tableau III.3. Résultats obtenus pour différents rapports HDAHCl/HDA après 72h de réaction. La concentration d’amine est gardée constante à 2éq., celle de l’ammonium varie entre 0.5 et 2éq. Les astérisques indiquent les populations majoritaires en nombre, d’après une observation visuelle.

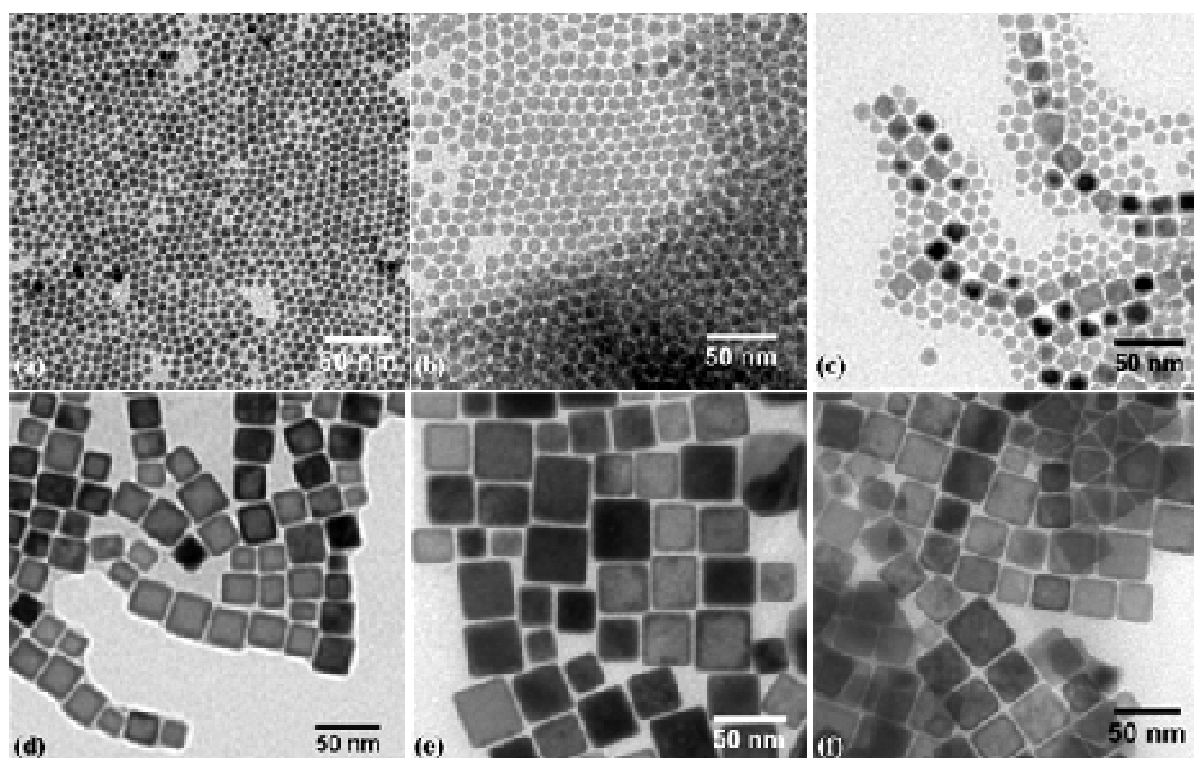


Figure III.9. Clichés TEM de nanoparticules obtenues après 3j de réaction à 150°C sous 3 bars de dihydrogène avec un rapport HDAHCl/HDA de (a) 0.5:2 (b et c) 1:2, (d) 1.3:2, (e) 1.5:2 et (f) 2:2.

Pour des concentrations d’HDAHCl de 0.5 et 0.75 éq., des sphères dispersées respectivement de 6.3 et 7.8 nm sont obtenues (cf Figure III.8a). Aucun cube n’est visible sur les clichés de microscopie. Pour un rapport de 1:2, deux populations sont cette fois présentes :

les sphères largement majoritaires (11.2 nm, $\sigma = 1.4$ nm, cf Figure III.8b) et quelques cubes (16.7 nm, $\sigma = 2.7$ nm, cf Figure III.8c). Cette tendance est ensuite inversée pour des rapports supérieurs, les sphères disparaissant au profit des cubes au-delà d'un rapport 1.3:2 (cf Figure III.8d). Pour des rapports de 1.5:2 et 2:2, des cubes polydisperses en taille de 31 nm sont obtenus (cf Figure III.8e-f). Toutes les particules présentées semblent stables, aucune modification notable de leur taille ou de leur forme n'ayant été observée lorsque la réaction est prolongée à 7 jours.

Il est intéressant de noter que le rapport 1:2 nous permet d'obtenir des particules de plus de 11.2 nm de diamètre, homogènes en taille et ce en quantité importante. Ces particules étant certes mélangées à des cubes plus gros, un travail de séparation reste à faire, cependant l'objectif d'obtenir des particules de plus de 10 nm de diamètre semble en bonne voie.

Quelque soit la morphologie des particules, nous pouvons dégager une première tendance de cette étude : plus l'ajout d'HDAHCl est important, plus les particules obtenues sont volumineuses (cf Tableau III.3). L'acidité introduite via HDAHCl permettrait donc de contrôler la taille des particules, tout comme nous le permettait précédemment l'ajout d'acide carboxylique. Cependant, contrairement aux expériences de mûrissement en présence du système acide/amine, ces réactions sont plus rapides et semblent totales. La solution surnageante présente, après quelques heures à 150°C, une nette décoloration de noir à brun clair, qui, pour des rapports élevés peut même être totale, toutes les particules étant agglomérées sur le barreau aimanté. Les germes semblent donc avoir été totalement consommés par mûrissement. Cette remarque n'est que visuelle, aussi sa portée est relativement limitée. Par faute de temps nous n'avons malheureusement pu étudier par spectroscopie les espèces de fer présentes en solution, nous avons par contre pu mener un premier suivi cinétique.

2.2.2. Suivi cinétique du mûrissement

Nous avons souhaité vérifier si l'observation visuelle de décoloration de la solution traduisait bien un appauvrissement en germes et une augmentation progressive de la taille des particules obtenues. Nous avons choisi à nouveau le rapport 1.5:2 qui permet d'obtenir de larges cubes de 31.6 nm après 3j de réaction. La solubilité à froid du chlorure d'ammonium C₁₆ étant faible dans le mésitylène, nous avons préféré cette fois préparer individuellement chacune des réactions suivantes plutôt que de séparer un même mélange réactionnel en 6

synthèses. La concentration de ligands introduits dans chacune des synthèses est ainsi parfaitement connue et reproductible.

Des particules sont très rapidement obtenues : ainsi dès 30 min de réaction, des cubes de 13.4 nm et des sphères de 11.3 nm sont visibles, entourés de matrices organiques contenant les germes. Après 2h les cubes de 16.1 nm deviennent majoritaires, les particules sont toujours enchâssées dans ces matrices organiques mais aucun ordre à longue distance n'est visible. Les particules croissent ensuite progressivement pour finalement atteindre les 31.6 nm après 72h de réaction (cf Figure III.10 et Tableau III.4).

Ref	t(h)	Taille (nm) (diamètre ou largeur)	Observations
Mur_M_150°_1.5:2_C16_HCl_30min	30min	11.3 ($\sigma=0.9$) 13.4 ($\sigma=1.5$)	Sphères Cubes
Mur_M_150°_1:2_C16_HCl_2h	2	8.5 ($\sigma=1.5$) 16.4 ($\sigma=2.8$)	Sphères Cubes*
Mur_M_150°_1:2_C16_HCl_6h	6	16.1 ($\sigma=4.9$)	Cubes
Mur_M_150°_1.5:2_C16_HCl_24h	24	26.1 ($\sigma=7.2$)	Cubes
Mur_M_150°_1.5:2_C16_HCl_3j	72	31.6 ($\sigma=8.9$)	Cubes

Tableau III.4. Résultats du suivi cinétique du mûrissement de germes en présence d'un rapport HDAHCl/HDA de 1.5:2. Les astérisques indiquent les populations majoritaires en nombre, d'après une observation visuelle.

Les cinétiques de réaction sont fortement accélérées par rapport aux réactions de mûrissement en présence du système acide/amine mais également par rapport aux décompositions directes du précurseur de fer. En 2h, des cubes relativement homogènes sont obtenus, de rares germes sont visibles et la solution est presque incolore, ce qui laisse supposer une faible concentration en espèces moléculaires. Il est à noter que les nanocubes sont toujours entourés d'une gangue organique (cf Figure III.10). D'après nos précédents résultats, on comprend ainsi l'obtention de cubes monocristallins pour ce rapport ammonium/amine de 1.5:2. L'inconvénient d'avoir une réaction rapide (de dissolution de germes, ou de décomposition d'un éventuel réservoir) est la large dispersion en taille obtenue. Associée à une certaine inhomogénéité de l'environnement de croissance et à un mûrissement, qui peut induire un phénomène de « défocalisation » en taille, celle-ci modifie un peu les stratégies de contrôle de la réaction à adopter.

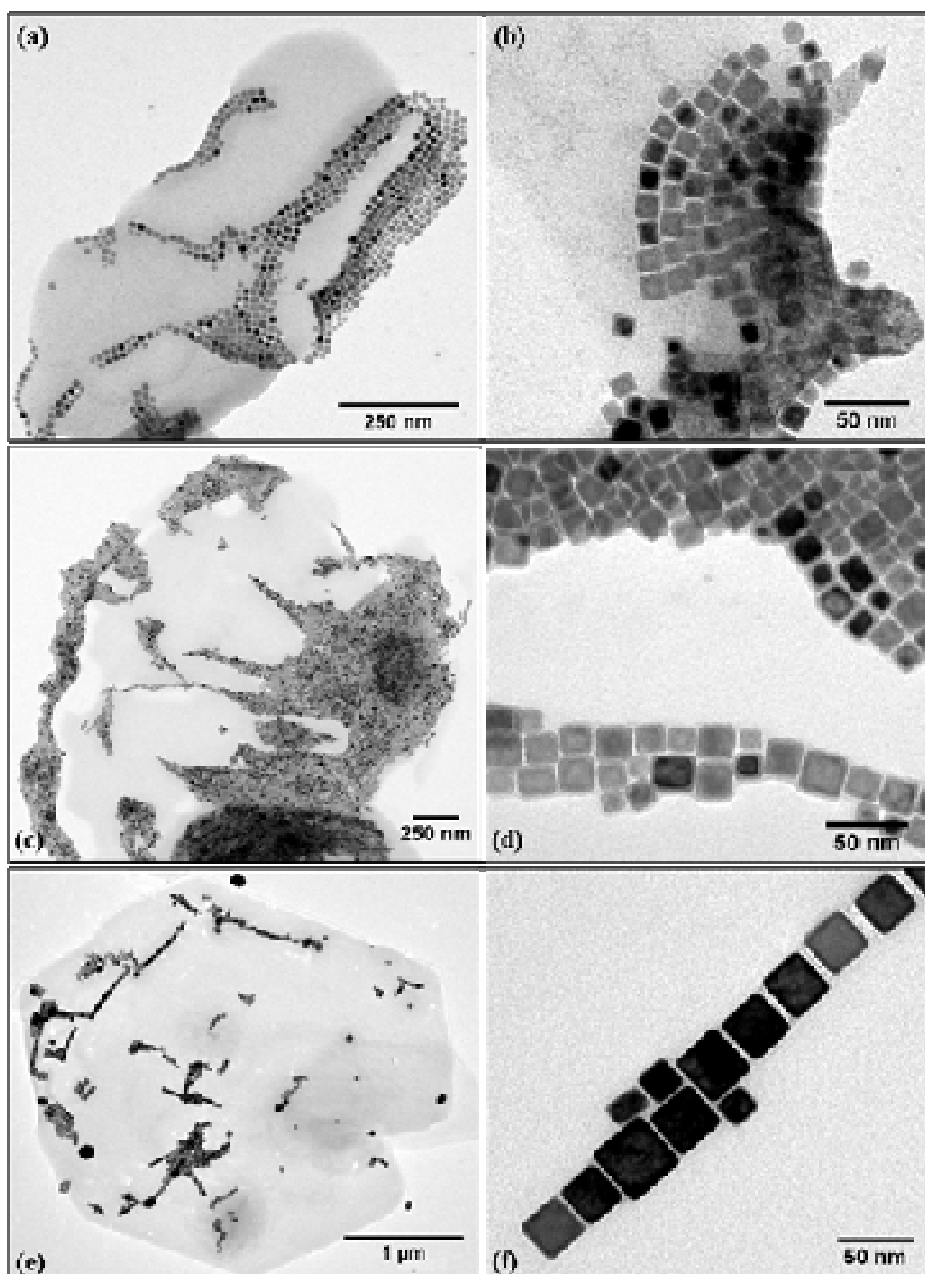


Figure III.10. Clichés TEM de nanoparticules obtenues par mûrissement avec un rapport HDAHCl/HDA de 1.5:2 après (a-b) 30min, (c-d) 2h et (e-f) 3j de réaction.

La méthode de mûrissement en présence du système ammonium/amine pourrait donc être un choix payant pour l'obtention de particules monodisperses à condition de jouer sur le rapport introduit et le temps de réaction. Pour essayer d'obtenir quelques informations sur les équilibres régissant cette synthèse, nous avons étudié l'impact de la température sur la morphologie des particules obtenues.

2.2.3. Effet de la température sur le mûrissement

Face à une cinétique si rapide, nous nous sommes aussi intéressés au contrôle de la taille des particules par la température. Après seulement 24h à 100°C, des cubes de 19.8 nm sont obtenus. La réaction n'est certes pas totale, des germes ainsi que des ovoïdes de 26.3 nm sont présents, mais ce résultat laisse présager un contrôle possible *via* la température (cf Tableau III.5 et Figure III.11a).

Nous avons mené trois réactions à 110°, 120° et 150°C jusqu'à leur terme, *i.e.* la solution surnageante est visuellement incolore. Seules des particules cubiques sont obtenues, plus aucun ovoïde ou germe n'est observé sur les clichés TEM. La taille des cubes augmente avec la température passant de 20.4 à 22.5 et 31.6 nm (cf Tableau III.5 et Figure III.11b-d).

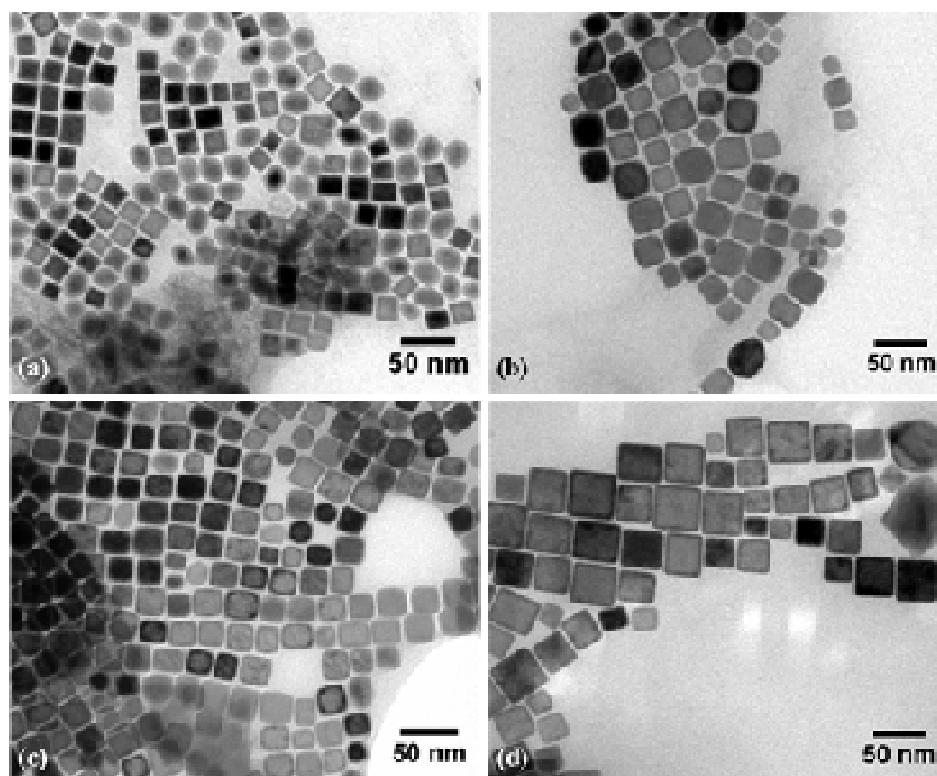


Figure III.11. Clichés TEM de particules obtenues par mûrissement en présence d'un rapport HDAHCl/HDA de 1.5:2 pour (a) 100°C 1j, (b) 110°C 3j, (c) 120°C 4j et (d) 150°C 3j.

Des similitudes entre cet effet de la température et le suivi cinétique précédemment décrit peuvent être notées. La présence de particules anisotropes et de germes à 100°C évoque un état réactionnel proche de celui atteint après 30 min à 150°C, bien que les objets obtenus soient plus gros. Les cubes obtenus à 110 et 120°C après respectivement 3 et 4 jours de réaction présentent des tailles intermédiaires entre les cubes obtenus après 6 et 24h de réaction à 150°C. La température semble donc effectivement n'affecter que la cinétique de la réaction

et ne pas modifier la forme des particules obtenues. Un contrôle de la taille des cubes *via* la température est donc envisageable, et repose sur la simple constatation qu'une élévation de température augmente la taille des nanoparticules.

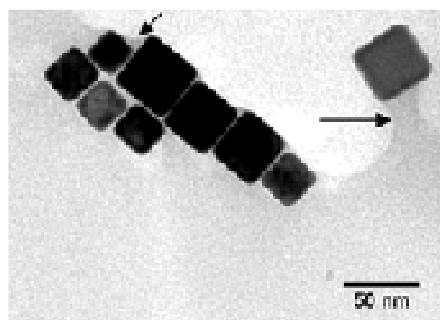
Ref	t (j)	T (°C)	Taille (nm)	Observations
Mur_M_100°_1.5:2_C ₁₆ _HCl	1	100	26.3 (σ=2.4)* 19.8 (σ=1.8)	Ovoïdes Cubes
Mur_M_110°_1.5:2_C ₁₆ _HCl	3	110	20.4 (σ=3.1)	Cubes
Mur_M_120°_1.5:2_C ₁₆ _HCl	4	120	22.5 (σ=2.6)	Cubes
Mur_M_150°_1.5:2_C ₁₆ _HCl	3	150	31.6 (σ=8.9)	Cubes

Tableau III.5. Résultats du mûrissement de germes en présence d'un rapport HDAHCl/HDA de 1.5:2 après 3j de réaction sous dihydrogène pour différentes températures de réaction. *Pour les particules ovoïdes la taille indiquée correspond à leur grand axe.

2.2.4. Conclusions et perspectives

Le mûrissement de germes de 1.5 nm en présence du système ammonium/amine est prometteur. Les cinétiques de réaction et les rendements semblent en effet plus intéressants que ceux obtenus pour le système amine/acide. Des sphères monodisperses de 6.3 à 11.2 nm ainsi que des cubes de 16.7 à 31.6 nm sont accessibles. Des études complémentaires doivent être menées pour comprendre la nature du mécanisme réactionnel. Contrairement au mûrissement en présence du système acide/amine, la passage par des espèce moléculaire stables de Fe(II) paraît peu probable au vu de la cinétique rapide de la réaction. Nous pouvons plutôt imaginer des espèces de Fe(0) sous forme de clusters ou de germes « nettoyés », *i.e.* propices à la coalescence, ou de Fe(II) réactifs. Des études par spectroscopie Mössbauer sont nécessaires pour définitivement trancher entre ces deux hypothèses de Fe(II) ou Fe(0).

En perspectives de ce travail, nous nous sommes interrogés, pour ce système, sur le



lien entre l'obtention de cubes et la présence de gangues organiques. Fort de notre expérience sur la réduction du dimère de fer, nous avons été sensibles à la présence de gangues organiques formées par le système ammonium/amine pour des rapports supérieurs à 1.5:2 (cf Figure III.10 et Figure III.12).

Figure III.12. Clichés TEM de cubes enchâssés dans la gangue organique (visualisée par les flèches).

Bien que présentant des tailles caractéristiques bien inférieures à celles des super-structures organiques du système acide/amine, elles semblent favoriser la croissance de cubes bcc en leur sein. Nous allons essayer de contrôler la présence de ces gangues afin de favoriser la croissance de cubes ou de sphères. D'après les études menées sur des systèmes aqueux, les structures organiques ne sont obtenues que dans une zone particulière du diagramme de phase solvant / ligands,⁶ *i.e.* dans des conditions de températures et de concentration données. Nous allons donc jouer sur la concentration de la solution pour voir si nous pouvons maîtriser la présence des gangues à certains rapports.

Travaillant habituellement à des concentrations en fer de 50 mM, nous avons modulé la concentration en germes pour :

- (i) favoriser des gangues là où nous n'en avons jusqu'alors pas observées, *i.e.* pour des rapports inférieurs à 1.5:2, en concentrant la solution de germes
- (ii) défavoriser ces gangues pour des rapports supérieurs, en diluant la solution de germes.

Une solution dix fois plus concentrée en germes (soit à 500 mM) a permis d'obtenir des structures organiques pour un rapport HDAHCl/HDA de 0.5:2. Ces structures organiques contiennent des cubes de 18.7 nm ($\sigma = 2.3$ nm), là où seules des sphères de 6.3 nm ($\sigma = 0.8$ nm) n'étaient jusqu'alors obtenues (cf Figure III.13a-b)

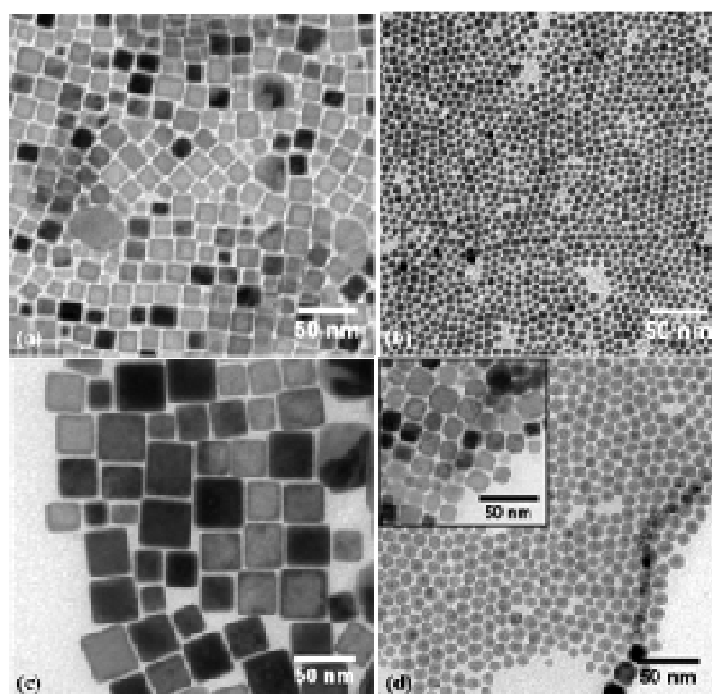


Figure III.13. Clichés TEM de nanoparticules obtenues par mûrissement en présence d'HDAHCl/HDA, illustrant l'impact de la concentration en fer. (a-b) Pour un rapport 0.5 :2 à (a) 500 mM et (b) 50 mM. (c-d) Pour un rapport 1.5 :2 à (c) 50 mM et (d) 10 mM. En insert les cubes minoritaires obtenus.

Une solution cinq fois plus diluée (soit 10 mM) pour un rapport de 1.5:2 conduit quant à elle à un mélange de sphères très facettées de 9.6 nm ($\sigma = 0.9$ nm) et de cubes de petites tailles (16.1 nm, $\sigma = 2.1$ nm) alors que seuls des cubes de 31.6 nm ($\sigma = 8.9$ nm) étaient jusqu'alors obtenus (cf Figure III.13c-d). Le contrôle de la forme des particules semble donc possible outre par le rapport ammonium/amine employé mais également par la concentration de la solution, au travers de la présence des matrices organiques. Bien sûr la concentration va aussi affecter la stabilité du système. Il est donc délicat, au vu des quelques réactions que nous avons menées pour l'instant, d'établir un modèle prédictif pour la formation de sphères ou de cubes de taille donnée.

2.3. Réduction de la quantité de matière organique

Nous avons rapidement étudié la réduction de la quantité de matière organique employée pour le mûrissement, ceci dans le but d'augmenter la concentration volumique en fer de nos solutions colloïdales. Des solutions à forte teneur en fer sont en effet préconisées pour la mesure des échauffements par hyperthermie, comme nous le détaillerons au chapitre V. Pour ce faire deux options sont envisageables : réduire drastiquement le rapport de ligands introduits ou réduire la longueur de leurs chaînes alkyles. Quelques résultats préliminaires sont présentés pour ces deux approches.

2.3.1. Réduction du rapport de ligands introduits

Nous avons jusqu'alors toujours travaillé en présence de 2 éq. d'HDA. Afin de réduire la quantité de matière organique contenue dans nos solutions colloïdales, nous avons essayé des réactions de mûrissement contenant moins de 2 éq.

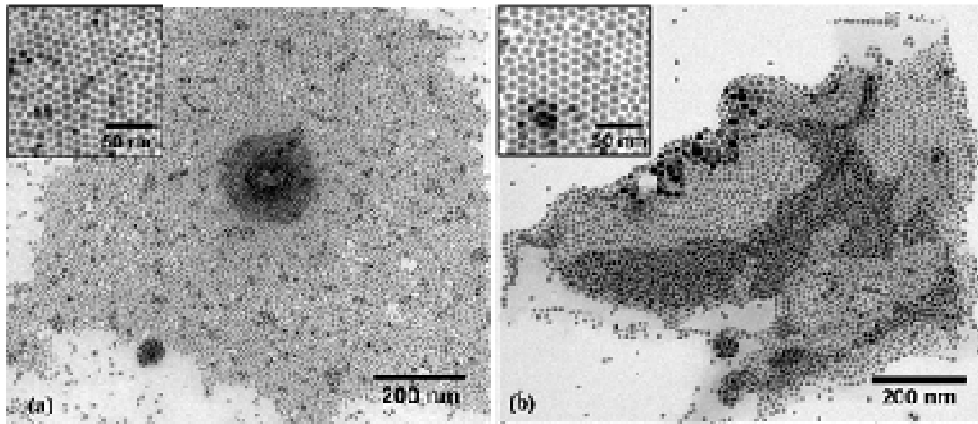


Figure III.14. Clichés TEM de nanoparticules obtenues par mûrissement après 7j de réaction à 150°C sous dihydrogène en présence du système HDAHCl/HDA de rapport (a) 0.5:0.75 et (b) 0.75:1.

Pour des conditions de réactions optimisées, *i.e.* à 150°C pendant 7j de réaction, nous avons obtenu des particules sphériques monodisperses de 7.9 nm ($\sigma = 1.1$ nm) et de 10.3 nm ($\sigma = 0.5$ nm) pour des rapports HDAHCl/HDA respectivement de 0.5:0.75 (réaction A) et 0.75:1 (réaction B, cf Figure III.14). Les particules sont dans les deux cas plus grosses que celles obtenues pour une même concentration en ammonium mais en présence de 2 éq. d'HDA (cf Tableau III.6). La réduction de la concentration en amine semble donc être à la fois profitable pour une augmentation de la teneur en fer mais également pour la synthèse de sphères de 10 nm et plus, objectif de taille fixée pour une utilisation optimale en hyperthermie

Ref	Quantités (éq.) HDAHCl/HDA	Taille (nm) (diamètre ou largeur)	Observations
Mur_M_150°_0.5:0.75_C16_HCl	0.5:0.75	7.9 ($\sigma = 1.1$)	Sphères
Mur_M_150°_0.5:2_C16_HCl	0.5:2	6.3 ($\sigma = 0.8$)	Sphères
Mur_M_150°_1.3:2_C16_HCl	1.3:2	21.5 ($\sigma = 5.5$)	Cubes
Mur_M_150°_0.75:1_C16_HCl	0.75:1	10.3 ($\sigma = 0.5$)	Sphères
Mur_M_150°_0.75:2_C16_HCl	0.75:2	7.8 ($\sigma = 1.3$)	Sphères
Mur_M_150°_1.5:2_C16_HCl	1.5:2	31.6 ($\sigma=8.9$)	Cubes

Tableau III.6. Résultats comparatifs de sphères obtenues en diminuant la concentration de ligands introduits.

La diminution de la quantité de ligands influence également la présence ou non de structures organiques. En effet bien que les proportions ammonium / amine introduites soient identiques pour des quantités 0.5:0.75 et 1.3:2, aucune gangue n'est visible dans le premier cas alors que des cubes enchâssés dans des matrices organiques sont obtenus dans le deuxième (Figure III.8d). Dans le cas par contre des quantités 0.75:1 et 1.5:2, la dilution des ligands par deux ne semble cette fois pas influencer la présence des structures organiques (cf

Figure III.14b). L'étude complète de ce système pour établir l'équivalent d'un diagramme de phase permettrait de former des nanoparticules de manière prédictive, mais cela nécessitera de nombreuses expériences à venir.

En conclusion, la diminution du rapport de ligands introduit permet d'obtenir des sphères monodisperses, de diamètre contrôlé par la quantité d'ammonium et pourrait permettre de nous affranchir de structures organiques lorsque celles-ci ne sont pas souhaitables, *i.e.* lorsque seules des sphères sont recherchées.

2.3.2. Réduction de la matière organique

Une autre piste possible pour obtenir des solutions colloïdales présentant une concentration volumique en fer importante est de modifier la longueur des chaînes alkyles des ligands employés. Des essais peu concluants ont été menés sur un système de ligands en C₈, *i.e.* OcAmHCl/OcAm. Tout comme pour le système acide carboxylique/amine ces longueurs de chaînes ne permettent pas la stabilisation des particules vis-à-vis de la coalescence.

L'utilisation d'un système croisé en revanche, où l'acide est porté par NH₄Cl et la stabilité stérique assurée par une amine en C₁₆, permet d'obtenir des particules relativement homogènes en taille après 24h de réaction (cf Figure III.15 et Tableau III.7).

Ref	Rapport NH ₄ Cl/HDA	Taille (nm) Diamètre ou largeur	Observations
Mur_M_150°_0.5:2_HCl	0.5:2	7.6 (σ=1.1) 14.2 (σ=2.7)	Sphères* Cubes
Mur_M_150°_1:2_HCl	1:2	8.9 (σ=1.4) 13.2 (σ=2.0)	Sphères Cubes
Mur_M_150°_1.5:2_HCl	1.5:2	8.5 (σ=1.1) 14.2 (σ=2.0)	Sphères Cubes*

Tableau III.7. Résultats du mûrissement à partir de germes en présence de NH₄HCl/HDA. Les astérisques indiquent les populations visuellement majoritaires en nombre.

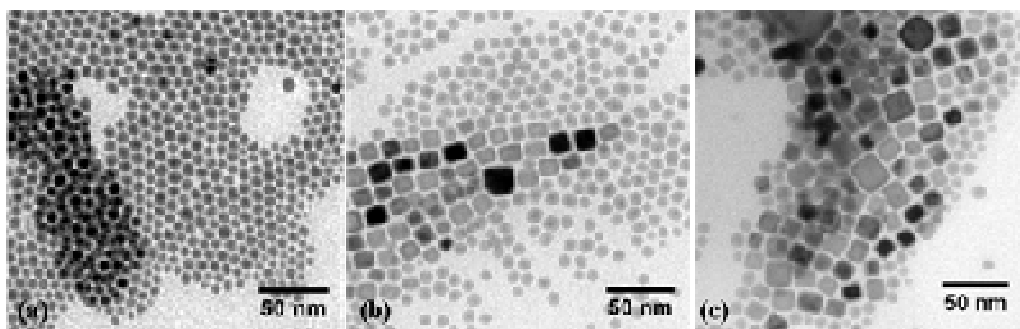


Figure III.15. Clichés TEM de nanoparticules obtenues par mûrissement après 48h de réaction à 150°C en présence du système de ligands NH₄Cl/HDA de rapport (a) 0.5:2, (b) 1:2, (c) 1.5:2.

Ce système de ligands croisés permet la stabilisation de particules sphériques de 7.6 nm à 8.8 nm et cubiques de 13.2 à 14.2 nm. Les particules obtenues présentent une plus large dispersion en taille que celles obtenues en présence du système HDAHCl/HDA. Il n'est donc pas possible de dégager une tendance nette quant à l'évolution. En effet des cubes de 14.2 nm sont à la fois obtenus pour des concentrations de 0.5 et 1.5 NH₄Cl. L'utilisation de NH₄Cl ne permet pas pour l'instant d'envisager un contrôle de la taille. Il semble qu'il y ait une nécessité d'avoir assez de surfactants amphiphiles pour maîtriser la morphologie des nanoparticules.

3. Conclusions générales sur le mûrissement

Nous avons démontré dans ce chapitre qu'il était possible d'utiliser des nanoparticules préformées comme source de fer à la place du dimère, l'introduction de ligands supplémentaires permettant la déstabilisation de ces nanoparticules pour former des précurseurs moléculaires, encore non identifiés. Ce choix nous permet, par un mode opératoire simple, d'obtenir des particules monodisperses sphériques de 7.0 à 10.0 nm en présence d'un système de ligands de type amine/acide, à partir de germes de 1.5 nm. La dissolution des germes par l'acide introduit forme des carboxylates intermédiaires stables qui ralentissent fortement la cinétique de la réaction et perturbe le rendement.

En présence de ligands de type ammonium/amine, les cinétiques et rendements sont nettement améliorés. Des particules monodisperses de 6.3 à 11.2 nm et des cubes de 16.7 à 31.6 nm sont obtenus. L'obtention de tels cubes par une méthode ne nécessitant pas l'injection successive de précurseurs est, à notre connaissance, une première. Concernant les particules sphériques, la gamme de taille jusqu'à 11.2 nm est plus large que celle obtenue par synthèse directe et mûrissement avec le système acide/amine. Le mécanisme sous-jacent à ce mûrissement est cependant loin d'être compris, des études complémentaires, notamment par spectroscopies Mössbauer et UV-visible, sont nécessaires, pour appréhender les paramètres clés, a priori nombreux et croisés.

L'obtention de solutions colloïdales présentant une concentration volumique en fer importante (5%) serait envisageable pour le système HDAHCl/HDA par une réduction drastique des quantités de stabilisant utilisées. Là encore de nombreuses expériences sont à mener pour augmenter les concentrations massiques en fer. Néanmoins nous avons obtenu pour les deux voies de synthèses par réduction du dimère ou par mûrissement de germes des

protocoles reproductibles qui conduisent à des particules homogènes en taille de : 1.5 nm, 5.4 nm, 6.2 nm, 7.7 nm, 8.3 nm, 9.4 nm, 10.3 nm et 11.2 nm. Une étude physique complète de l'effet de taille sur les propriétés magnétiques et d'hyperthermie est donc envisageable. Quelques premiers résultats seront détaillés dans les chapitres suivants.

¹ [Hyeon 2005] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park; H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2872-2877

² [Sun 2002] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8204; S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 273

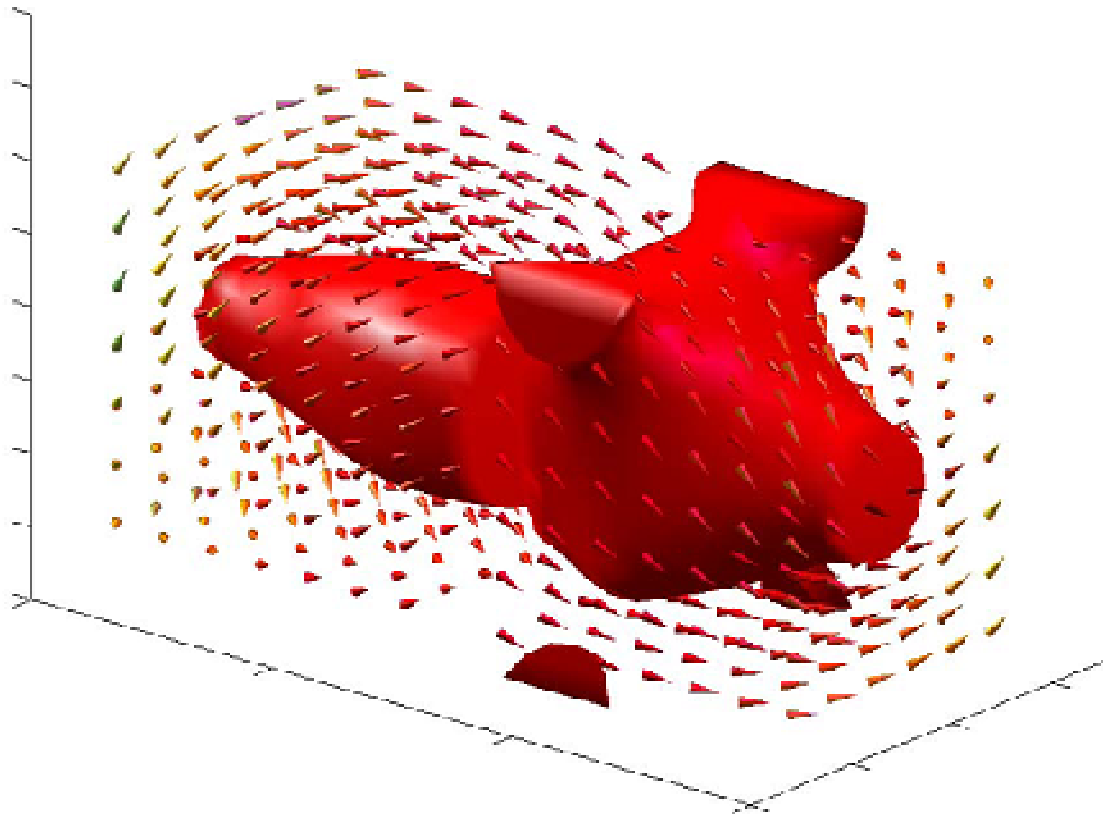
³ [Chaudret 2005] T. Pery, K. Pelzer, G. Buntkowsky, K. Philippot, H.-H. Limbach, B. Chaudret *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, *6*, 605

⁴ [Soulantika 2003] K. Soulantika, A. Maisonnat, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1945.

⁵ [Dumestre 2004] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, *303*, 821-823

⁶ [Backlund 2001] S. Karlsson, R. Friman, B. Lindström, S. Backlund, *J. Colloid. Inter. Sci.*, **2001**, *243*, 241-247

Chap. 4. Caractérisation des propriétés magnétiques



1.	Etude sur des germes de fer : effet de la réduction en taille.....	4
1.1.	<i>Mesures dynamiques par spectroscopie Mössbauer</i>	5
1.2.	<i>Mesures quasi-statiques (SQUID)</i>	7
1.2.1.	Mesures ZFC/FC	7
1.2.2.	Cycle d'aimantation à 2 K.....	10
1.2.3.	Courbes de première aimantation	12
2.	Etude des propriétés de particules de 6 à 10 nm.....	16
2.1.	<i>Effet des ligands sur les propriétés magnétiques de nanoparticules</i>	16
2.1.1.	Système Amine/Acide.....	16
2.1.2.	Système de ligands Ammonium/Amine	19
2.2.	<i>Etude de particules superparamagnétiques: détermination de la constante d'anisotropie effective.</i>	19
2.2.1.	Obtention d'une solution colloïdale de nanoparticules dispersées.....	20
2.2.2.	Etude de particules de 5.5 nm ($\sigma = 1.0$ nm) dispersées	23
2.2.3.	Conséquence de cette étude pour les propriétés d'hyperthermie.....	33
3.	<i>Etude des propriétés de cubes ferromagnétiques</i>	37
3.1.	<i>Protocole expérimental</i>	38
3.1.1.	Holographie électronique	38
3.1.2.	Simulations micromagnétiques.....	39
3.1.3.	Configurations magnétiques théoriques de cubes de fer	40
3.2.	Configuration dans un cube unique de 30 nm : état vortex.....	41
3.2.1.	Résultats expérimentaux.....	42
3.2.2.	Influence des paramètres de simulation.....	44
3.2.3.	Etude quantitative du vortex	45
3.3.	<i>Effet des interactions magnétiques sur les configurations stables</i>	46
3.3.1.	Cubes alignés en interaction	46
3.3.2.	Quatre cubes en empilement compact.....	49
	Conclusion générale.....	51

Les deux méthodes de synthèses de nanoparticules de fer développées ici, par décomposition du dimère ou par mûrissement de germes, nous ont permis d'obtenir des particules monodisperses en taille dans une gamme allant de 1.5 à 30 nm. Nous allons étudier les propriétés magnétiques de ces objets en nous focalisant notamment sur leur aimantation à saturation et leur constante d'anisotropie qui, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, sont des paramètres clés pour une utilisation ultérieure en hyperthermie.

Après avoir présenté une étude complète sur les germes de fer, nous nous attarderons sur les propriétés superparamagnétiques de particules obtenues par décomposition du dimère. Nous présenterons enfin une étude menée par holographie magnétique sur les configurations magnétiques adoptées par des particules de 30 nm obtenues par mûrissement.

1. Etude sur des germes de fer : effet de la réduction en taille

Les nanoparticules de petite taille, *i.e.* présentant un ratio atome de surface / atome de cœur élevé, sont des objets modèles pour étudier l'influence des conditions de synthèse (précurseur, stabilisant...) sur les propriétés magnétiques. En effet, la présence d'éventuels sous-produits ou de certains ligands de surface peut affecter drastiquement leurs propriétés (aimantation à saturation,¹ anisotropie, ...). Des études préalables menées sur le précurseur $\text{Fe}(\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2)_2(\text{THF})$ ont montré que les propriétés magnétiques d'objets de 1.8 nm, synthétisées en présence d'un polymère (PPO Poly(p-phenylene oxyde)), étaient préservées voire exaltées.² Afin de valider notre choix de précurseur ($\{\text{Fe}(\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2)_2\}_2$) et de mode opératoire nous allons étudier les propriétés magnétiques de particules dispersées de diamètre moyen 1.5 ± 0.2 nm ($\sigma = 0.5$ nm), obtenues par simple décomposition du dimère sous dihydrogène (cf Chap II.1.2.a et Figure IV.1a-b).

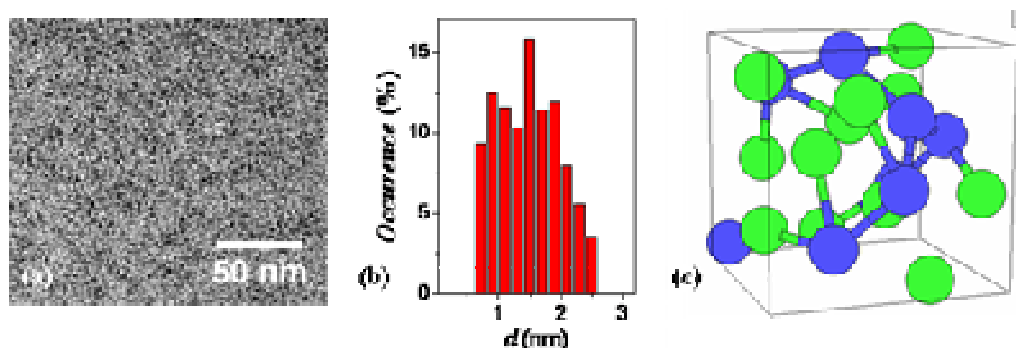


Figure IV.1. (a) Cliché TEM des germes de fer et (b) distribution en taille correspondante. (c) Représentation schématique de la structure cristallographique Mn- β .

Ces particules, tout comme celles obtenues par O. Margeat, présentent une structure cristallographique particulière, de type Mn- β (cf Figure IV.1c). Cette structure est complexe et de faible symétrie, apparentée à une structure polytétraédrique (*i.e.* correspondant à l'assemblage de tétraèdres sur un cœur icosaédrique). Elle est caractérisée par une forte présence de sites inéquivalents. Comme nous le détaillerons par la suite, cette structure va jouer un rôle sur certaines propriétés magnétiques.

Les mesures magnétiques par spectroscopie Mössbauer et SQUID présentées ci-après ont été réalisées sur une poudre sèche obtenue après évaporation du solvant. Les gélules ont été préparées en boîte à gant et leur étanchéité assurée par un film de graisse à vide afin de prévenir toute oxydation lors du transfert des échantillons.

1.1. Mesures dynamiques par spectroscopie Mössbauer

Le spectre enregistré à 5 K indique clairement la présence d'un sextuplet caractéristique d'un état ferromagnétique^{3,4} (cf Figure IV.2). La largeur des pics de ce sextuplet peut être simulée en utilisant deux distributions de champs hyperfins caractérisées par :

- (i) leur champ moyen $\mu_0 H_{hyp}$
- (ii) leur déplacement isomérique, fonction du champ hyperfin (cf Fig. IV.2b).
- (iii) une aire relative des pics du sextuplet répondant au ratio 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

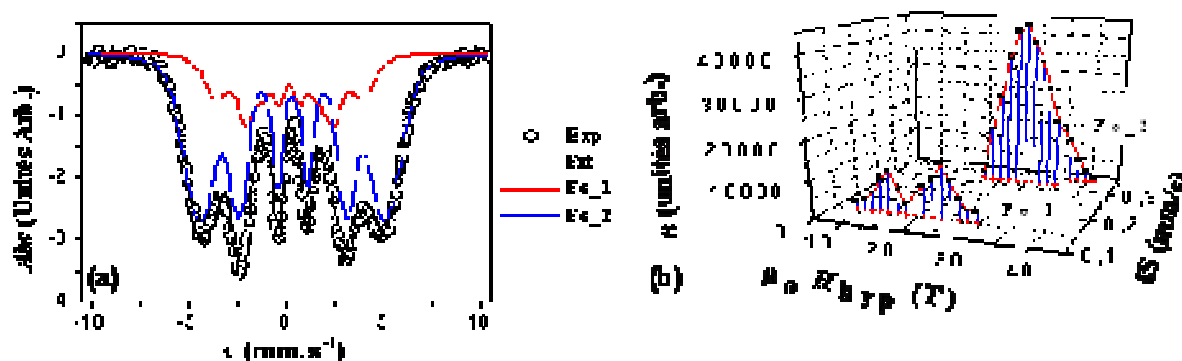


Figure IV.2. (a) Spectre Mössbauer de germes de fer mesuré à 5K. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles. Les résultats sont simulés avec deux contributions de fer indiquées en rouge et bleue. (b) Distributions en champ hyperfin correspondantes.

La première distribution est associée à un déplacement isomérique (IS) de 0.15 mm/s pour des champs hyperfins ($\mu_0 H_{hyp}$) inférieures à 30 T (2 maxima situés à 15 et 23 T sont visibles). La contribution majoritaire est, quant à elle, centrée sur un IS de 0.32 mm/s et

associée à des champs $\mu_0 H_{hyp}$ entre 22 et 42 T, le déplacement isomérique augmentant avec le champ hyperfin.

Ces paramètres sont en accord avec des résultats expérimentaux obtenus par Bødker⁵ et Margeat⁶ sur des nanoparticules métalliques de tailles comprises entre 1.8 et 3.5 nm (cf Tableau IV.1). Ces deux contributions, correspondant à deux environnements électroniques différents, sont attribuées respectivement à des atomes de fer situés au cœur et en surface des nanoparticules.

Diamètre (nm)	1° contribution		2° contribution		Référence
	IS (mm/s)	$\mu_0 H_{hyp}$ (T)	IS (mm/s)	$\mu_0 H_{hyp}$ (T)	
1.5	0.15	<30	0.32	22-42	Notre étude
1.8	0.05	24	0.35	20-50	Margeat ⁶
2			0.25	34-38	Furubayashi ⁷
2.4±0.3				36-40	Bodker 1994 ⁴
3.5		5-20	0.5	45	Bodker ⁵

Tableau IV.1. Tableau récapitulatif des contributions utilisées pour simuler des spectres Mössbauer à 5K de nanoparticules métalliques de fer.

Afin de déterminer si cette attribution atomes de surface / atomes de cœur est également valide dans notre cas, nous devons comparer le poids relatif des deux contributions (25 % et 75 % respectivement) déterminé à partir de l'aire des pics, aux pourcentages estimés d'atomes de cœur et de surface. L'estimation de ces pourcentages est cependant toujours délicat. Si nous assimilons la structure Mn- β à une structure icosaédrique, bien documentée,⁶ et suivons l'hypothèse de Iglesias *et al.*⁸ et Coey *et al.*⁹, qui ne considèrent comme atome de surface que les atomes situés sur la première couche atomique, nous pouvons estimer le poids relatif des atomes de cœur et de surface à respectivement 38 % et 62 % pour une particule de 1.5 nm (*i.e.* 4 couches atomiques). L'accord entre description structurale et Mössbauer n'est pas quantitatif. Cependant, cette différence pourrait être imputée au choix de nos hypothèses quant au calcul structural : (i) la surface pourrait affecter l'environnement électronique d'atomes de fer situé au-delà de la première couche,¹⁰ (ii) le volume moyen de 1.5 nm est sujet à incertitude. Une autre explication pourrait provenir de la forte présence de sites inéquivalents de fer dans la structure Mn- β comparée à la structure cubique Fe- α . Les atomes de fer en position inéquivalente ayant une coordination plus faible, leur distribution en champ hyperfin augmente, comme le montre des calculs de structure de bandes.¹¹ Des atomes de cœur, sur des sites inéquivalents, pourraient donc apparaître proches, du point de vue de leur environnement électronique, de certains atomes de surface et ainsi participer à la contribution majoritaire.

En conclusion, le spectre Mössbauer à basse température (5 K) a mis en évidence deux contributions dont les paramètres sont proches de ceux référencés pour des particules de fer métalliques de taille comparable. Malgré des poids relatifs sous-estimés par notre approche structurale, nous pouvons attribuer ces contributions aux atomes respectivement de cœur et de surface (de faible coordination). Aucune trace d'oxydation n'ayant été détectée, les choix de mode opératoire et de précurseurs ($\{\text{Fe}(\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2)_2\}_2$) semblent payants.

1.2. Mesures quasi-statiques (SQuID)

1.2.1. Mesures ZFC/FC

Des mesures de susceptibilité (χ) de type zero-field cooling (ZFC) / field cooling (FC) effectuées sur les mêmes NPs sont présentées sur la Figure IV.3a. L'aimantation a été mesurée sous un champ appliqué constant de 1 mT entre 2 et 300 K (cf chap.I). On peut déduire de ces deux courbes :

- (i) une température de blocage (T_B) à 7.9 ± 0.5 K.
- (ii) une température d'irréversibilité (T_{irr}) à 8.0 ± 0.5 K

L'étroitesse du maximum de la courbe ZFC ainsi que la température d'irréversibilité proche de la température de blocage confirme l'étroite gamme de taille des particules observées en TEM (cf Figure IV.1).

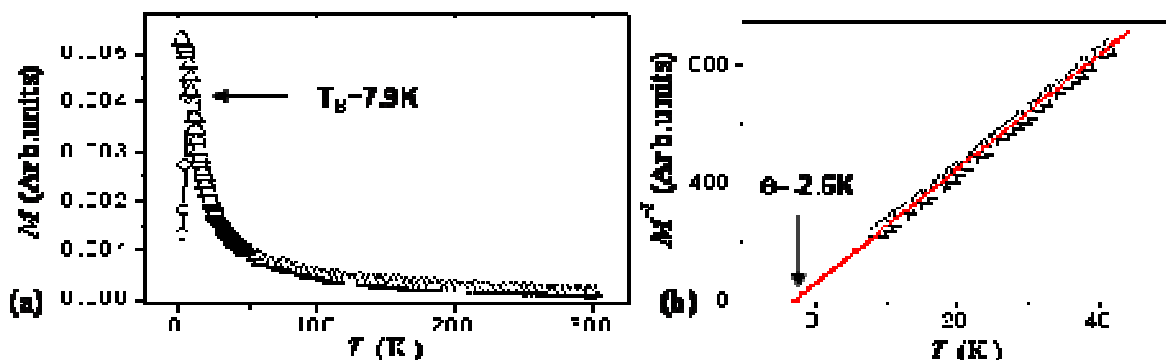


Figure IV.3. (a) Mesure SQuID ZFC (cercles)/FC (triangles) pour $\mu_0H = 1$ mT. $T_B = 7.9 \pm 0.5$ K. (b) L'inverse de l'aimantation est présenté en fonction de la température.

1.2.1.1. Température d'interactions magnétiques.

Comme nous l'avons présenté au chapitre I, les courbes de ZFC/FC permettent de quantifier l'énergie de couplage dipolaire au travers d'une température d'interaction. Pour des températures supérieures à la température de blocage ($T > T_B$), la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss (cf relation 18 du chapitre I) :

$$\chi(T) = \frac{M(T)}{H} = \frac{\mu_0 M_{spont}^2(T) \cdot V}{3k_B(T - \theta)} \quad (1)$$

L'inverse de l'aimantation suit donc une dépendance linéaire avec la température :

$$\chi^{-1}(T) = H \cdot M^{-1}(T) \propto (T - \theta) \quad (2)$$

En appliquant la relation (2), *i.e.* en traçant la dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité, nous pouvons donc remonter à la température d'interaction θ , ou énergie de couplage dipolaire (cf Figure IV.3b). θ étant déterminée comme l'abscisse pour laquelle la susceptibilité s'annule, nous trouvons ici $\theta = -2.6$ K. Cette température étant nulle pour des particules parfaitement diluées, les particules sont donc en interaction.

La présence d'interaction magnétique pourrait surprendre au vu de clichés TEM présentant des particules dispersées (cf Figure IV.1). Cependant la microscopie et les études magnétiques sont menées respectivement sur une solution colloïdale diluée dans du toluène, et sur une poudre sèche obtenue après évaporation du solvant. La concentration volumique métallique entre solution et poudre étant fortement augmentée (de 3.5×10^{-4} % à 6.3 %), et la HMDS ne permettant pas un espacement suffisant, des interactions apparaissent.

1.2.1.2. Constante d'anisotropie effective.

La valeur de la température de blocage, $T_B = 7.9 \pm 0.5$ K, permet une première approximation de la constante d'anisotropie des particules K_{eff} à partir de la relation (5) du chapitre I.

$$K_{eff} = \frac{\ln(\tau_m/\tau_0) \cdot k_B \cdot T_B}{V} \quad (3)$$

avec $\tau_0 = 10^{-9}$ s, $\tau_m = 100$ s, et V le volume moyen calculé à partir de la distribution de taille déterminée par TEM ($d_{moy} = 1.5$ nm), nous pouvons déduire une constante d'anisotropie $K_{eff} = (1.5 \pm 0.1) \times 10^6$ J.m⁻³. Cette valeur d'anisotropie paraît relativement élevée, même si il

est difficile de la comparer aux valeurs obtenues dans la littérature, la structure de type Mn- β étant très spécifique. Seul O. Margeat⁶ a étudié des particules de 1.8 nm de fer de structure comparable et a estimé cette constante entre 3.7 et $5.5 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$. Un tel écart pourrait s'expliquer par :

(i) l'incertitude sur le temps de relaxation critique τ_0 .

Luis *et al.*¹² ont en effet montré que pour des particules de cobalt, cette valeur était comprise entre 10^{-13} et 10^{-9} s. Cette indétermination est source d'incertitude sur la valeur de l'anisotropie effective, qui est comprise entre (1.5 ± 0.1) et $(2.1 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ pour respectivement $\tau_0 = 10^{-9}$ s et $\tau_0 = 10^{-13}$ s. Elle ne permet cependant pas d'expliquer ici l'écart observé.

(ii) l'incertitude sur le volume moyen.

Un simple calcul d'erreur montre en effet que l'incertitude sur K_{eff} est trois fois supérieure à l'incertitude sur le diamètre moyen, qui provient d'un traitement d'image sur un cliché TEM. Or le diamètre moyen des particules est proche de la limite de résolution du microscope utilisé, une erreur est donc envisageable. Un volume moyen correspondant à $d=(1.5 \pm 0.2)$ nm conduit ainsi à une anisotropie effective $K_{eff} = (1.5 \pm 0.8) \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$.

(iii) la présence d'interactions magnétiques,

Contrairement aux particules étudiées par O. Margeat, les particules sont en interactions, ce qui, d'après le modèle Dormann-Bessais-Fiorani¹³ induit une augmentation de l'énergie de barrière ($\Delta = K_{eff}V$) et donc de K_{eff} .

En conclusion, cette valeur de K_{eff} , trois fois supérieure à celle déterminée par Margeat,⁶ est sujette à discussion. Elle doit être confrontée à d'autres méthodes de détermination comme notamment les ajustements des courbes de susceptibilité ou de première aimantation à différentes températures. Les modèles récents de calcul de courbes ZFC/FC pour des particules en interaction sont complexes¹⁴ et nous n'avons pu, à ce jour, les intégrer de manière satisfaisante ; nous nous focaliserons donc plutôt sur l'ajustement de courbes de première aimantation décrit au paragraphe 1.2.3.

1.2.2. Cycle d'aimantation à 2 K

Le cycle d'aimantation mesuré à 2 K présente une hystérésis caractéristique d'un échantillon ferromagnétique (cf Figure IV.4). L'aimantation à saturation peut être déterminée à $215 \pm 20 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$. Cette aimantation correspond à celle du fer massif ($220 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$) aux incertitudes de mesure près, incertitudes inhérentes à la mesure par microanalyse de la composition en fer de l'échantillon. Aucune trace d'oxydation n'est détectée, en accord avec les conclusions tirées du spectre Mössbauer à basse température. La coordination en surface des particules du ligand HMDS, provenant de la décomposition du dimère de fer, ne semble donc pas affecter drastiquement les propriétés magnétiques.

Sur la Figure IV.4 nous avons normalisé l'aimantation par l'aimantation du fer massif et pouvons déterminer :

- (i) l'aimantation rémanente $M_R = 0.19 M_S$.
- (ii) le champ coercitif $\mu_0 H_C = 35.4 (\pm 0.5) \text{ mT}$, qui est proche de celui mesuré par O. Margeat (31 mT).

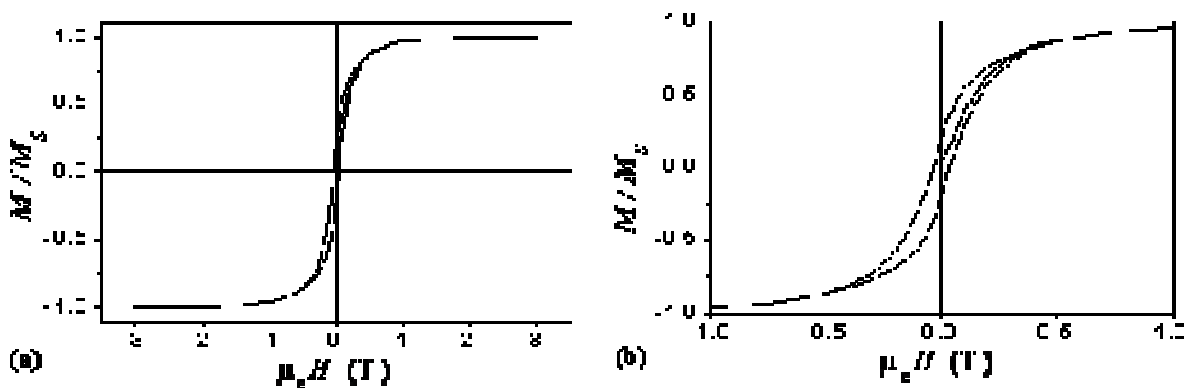


Figure IV.4. (a) Cycle d'aimantation normalisé mesuré à 2K entre -3 et +3 T. (b) Zoom entre -1 et +1 T.

La valeur de l'aimantation rémanente est très en deçà de celle prédite par le modèle Stoner-Wohlfarth¹⁵ (cf I.1.2.1), qui prédit une valeur égale à 50 % de M_S . Ce modèle décrit le comportement de particules uniaxiales dont les moments sont répartis aléatoirement, sans interactions magnétiques et à température nulle. Nous discutons maintenant la possibilité qu'une ou plusieurs de ces hypothèses ne soient pas vérifiées dans notre système.

1.2.2.1. Anisotropie uniaxiale.

Contrairement aux cubes de 13 nm et plus, les germes ne présentent pas une structure cristalline de type cubique centré mais de type polytétraédrique (Mn-β), de faible symétrie. On peut supposer que la composante magnétocristalline de ces particules est faible et uniaxiale.

1.2.2.2. Température non nulle.

La température de mesure de 2 K étant du même ordre de grandeur que la température de blocage des particules (7.9 K), elle ne peut être rigoureusement négligée dans la description du comportement magnétique des particules. Le calcul de la constante de temps de relaxation de Néel : $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right)$ avec $K_{eff} = 1.5 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$, $d_{moy} = 1.5 \text{ nm}$, $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$, $T = 2 \text{ K}$ conduit à $\tau_N = 3 \times 10^{32} \text{ s}$. Ce temps de relaxation étant très supérieur au temps de mesure (ce qui est presque un euphémisme $\tau_N \sim 10^{25}$ années !), le comportement des particules peut être assimilé à un comportement ferromagnétique, malgré cette température de mesure non nulle.

1.2.2.3. Interactions magnétiques.

La présence d'interactions magnétiques a en effet été mise en lumière par la mesure de susceptibilité ZFC / FC. Le rôle des interactions magnétiques sur l'aimantation rémanente n'est cependant pas simple. Si Mørup *et al.*¹⁶ observent une augmentation de M_R avec les interactions pour des particules de Fe_2O_3 , ce cas reste assez isolé. Dans la plupart des cas, la présence d'interactions magnétiques s'accompagne d'une diminution de l'aimantation rémanente.¹⁷ Le modèle Monte-Carlo développé par Kechrakos *et al.*¹⁸ sur l'effet des interactions, bien qu'il ne soit pas directement applicable pour nos particules (de volume trop faible), semble pouvoir être étendu à notre diminution de M_R observée.

En conclusion, l'écart au modèle théorique de Stoner-Wohlfarth, *i.e.* la diminution de l'aimantation rémanente, semble être imputable aux interactions magnétiques entre particules.

1.2.3. Courbes de première aimantation

Nous allons désormais nous focaliser sur le comportement superparamagnétique de ces particules, pour des températures supérieures à la température de blocage T_B . Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique obtenues à 25, 50, 100 et 200 K ne présentent pas d'hystérésis conformément à l'étude ZFC-FC, à partir de laquelle nous avons déterminé une température de blocage de 7.9 K (cf. Figure IV.5a). Dans le régime superparamagnétique, les courbes d'aimantation tracées en fonction de $\mu_0 H/T$ doivent converger en une courbe universelle de type Langevin¹⁹.

$$M(H) = M_{Spont} L\left(\frac{M_{Spont} \mu_0 H}{k_B T}\right) \text{ où } L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \text{ est la fonction de Langevin} \quad (4)$$

L'effet des interactions magnétiques est ici négligé pour ajuster ces courbes.

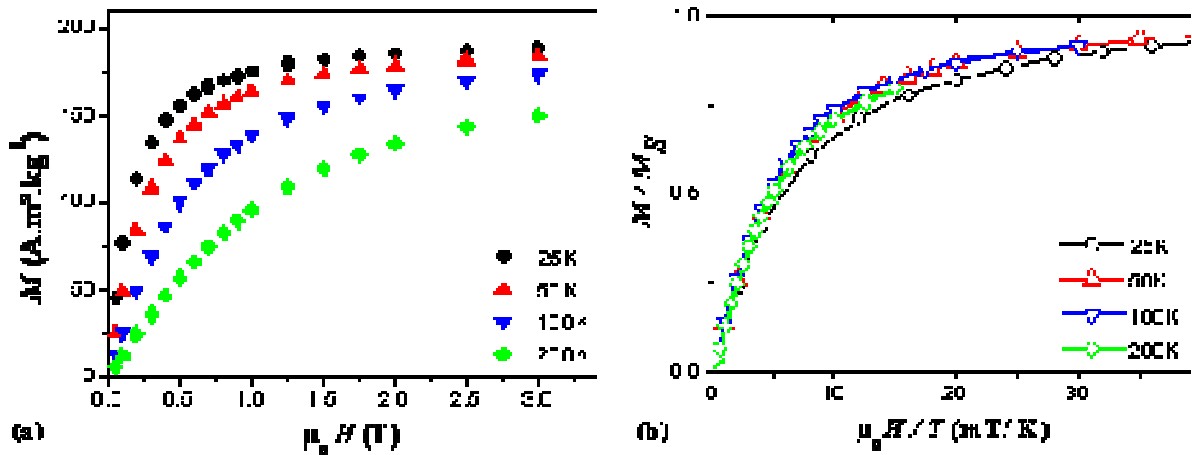


Figure IV.5. Courbes de première aimantation (a) en fonction du champ appliqué ou (b) en fonction de H/T , pour différentes températures (entre 25 et 200K)

Les courbes ne sont pas parfaitement superposées, comme le montre la Figure IV.5b. Le modèle de Langevin utilisé doit être complété afin de prendre en compte :

- (i) la dépendance de l'aimantation spontanée M_{Spont} en fonction de la température
- (ii) l'effet de l'anisotropie à basse température.

Remarque : M_{Spont} est définie comme l'aimantation mesurée sans champ magnétique appliqué. Pour une particule monodomaine unique, cette aimantation est donc théoriquement identique à l'aimantation à saturation M_S .

1.2.3.1. Décroissance de l'aimantation spontanée

La dépendance de l'aimantation avec la température peut être déterminée à partir des courbes ZFC / FC. Comme nous l'avons rappelé, la susceptibilité suit en effet une loi de Curie-Weiss dans le régime superparamagnétique (cf relation (1)):

$$\chi(T) = \frac{M(T)}{H} = \frac{\mu_0 M_{Spont}^2(T) \cdot V}{3k_B(T - \theta)} \text{ avec } M_{Spont} \text{ l'aimantation spontanée, soit}$$

$$M_{Spont}(T) \propto \sqrt{\chi(T) \times (T - \theta)} \quad (5)$$

Etant enregistrées pour un champ magnétique H constant, les courbes d'aimantation ZFC/FC sont assimilées à des courbes de susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$. En appliquant la relation (5) nous pouvons donc remonter à la dépendance de l'aimantation spontanée avec la température $M_{Spont}(T)$ (cf points expérimentaux de la Figure IV.6a).

D'après la théorie de Bloch basée sur l'existence d'ondes de spin²⁰, appelé magnons, les variations thermiques de l'aimantation spontanée suivent une loi en T^n :

$$M_{Spont}(T) = M_{Spont}(0) \times (1 - bT^n) \quad (6)$$

En ajustant nos résultats expérimentaux avec une telle fonction de Bloch, nous pouvons déterminer $n = 1.9$, $b = 1.91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1.9}$ ($n = 2$ et $b = 2.25 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ pour le fer α massif^{21,22}). L'aimantation spontanée décroît plus rapidement avec la température que dans le cas du massif (cf Figure IV.6a). Cet effet est directement lié à la réduction en taille, comme l'a montré par calculs Hendrisken sur des clusters de fer²³.

1.2.3.2. Détermination de la constante d'anisotropie

En prenant en compte cette variation de l'aimantation spontanée dans un modèle de Langevin comprenant l'effet des interactions développé par M. Respaud,²⁴ nous pouvons simuler les courbes de premières aimantations obtenues en ajustant le volume moyen des nanoparticules et la constante d'anisotropie effective (cf Figure IV.6b).

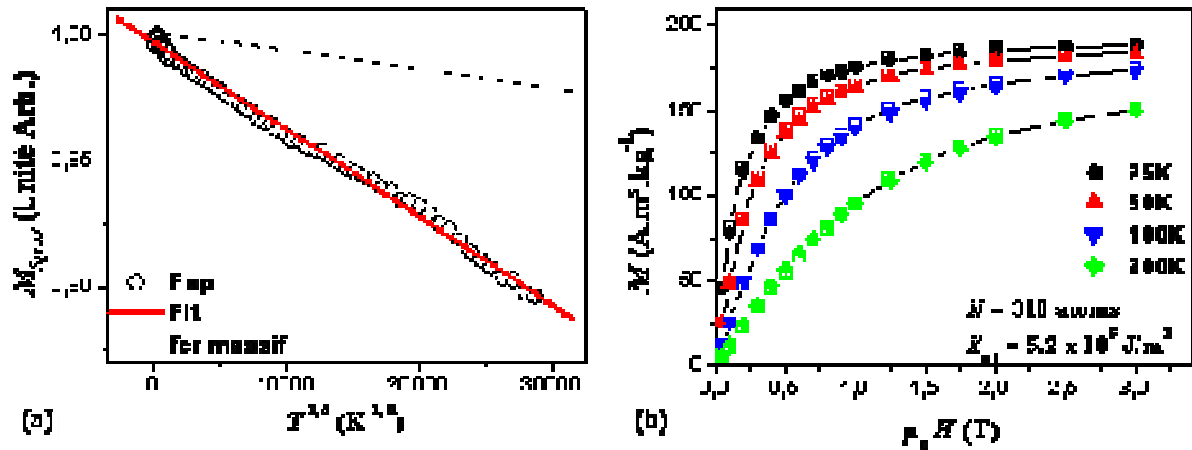


Figure IV.6. (a) Dépendance en température de l'aimantation spontanée à partir des courbes ZFC/FC et l'ajustement par la fonction de Bloch. (b) Les courbes de premières aimantations simulées par une loi de Langevin comprenant les effets d'anisotropie. Les points expérimentaux sont représentés par les symboles pleins, les courbes théoriques par les lignes et symboles creux.

Le meilleur accord entre courbes de première aimantation et modèle de Langevin complété est obtenu pour des nanoparticules de 310 atomes (correspondant à un diamètre de 1.9 ± 0.1 nm, légèrement supérieur au 1.5 ± 0.2 nm déterminé par TEM) et une constante d'anisotropie effective $K_{eff} = 5.2 \times 10^5$ J.m⁻³. Aucune distribution en taille n'a été nécessaire pour ajuster les courbes ce qui révèle l'étroite gamme de taille des nanoparticules dans cet échantillon.

Cette constante d'anisotropie effective (5.2×10^5 J.m⁻³), est plus faible que celle déterminée d'après la température de blocage des nanoparticules ($(1.5 \pm 0.1) \times 10^6$ J.m⁻³). Le mode de détermination, basée sur la simulation des courbes $M(H)$ à partir d'un modèle de Langevin, est moins entachée d'incertitudes, le volume étant cette fois un paramètre d'ajustement. Cette valeur d'anisotropie est de plus cohérente avec des valeurs déjà mesurées par Bødker et al.⁴ sur des particules de fer bcc de 2 nm (3×10^5 J.m⁻³), et celles de O. Margeat⁶ pour des particules de 1.8 nm de structure Mn-β (entre 3.7 et 5.5×10^5 J.m⁻³). Ces deux auteurs expliquent ces fortes valeurs d'anisotropie, comparé à l'anisotropie du fer massif bcc, par la réduction en taille des objets et par le rôle croissant de l'anisotropie de surface⁴ :

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{d} K_s \quad (7)$$

avec K_v l'anisotropie de volume, comprenant les contributions magnétocristalline, de forme et d'interaction, K_s l'anisotropie de surface et d le diamètre de la particule

N'ayant aucune donnée sur l'anisotropie de volume pour des particules de fer de structure Mn- β , nous ne nous risquons pas à une interprétation poussée de nos résultats.

Conclusion :

Les caractérisations magnétiques menées, par SQuID et spectroscopie Mössbauer, sur les particules de petites tailles ($d_{moy} = 1.5 \pm 0.2$ nm par TEM, $d_{moy} = 1.9 \pm 0.1$ nm par SQuID) semblent plaider en la faveur de nos choix expérimentaux. Le dimère de fer $\{\text{Fe}(\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2)_2\}_2$ et le protocole suivi conduisent à la synthèse de nanoparticules stables de fer aux propriétés magnétiques conservées. Nous avons ainsi déterminé :

- Des environnements électroniques exempts de toute oxydation pour les atomes de cœur et de surface
- Une aimantation à saturation proche de celle du fer massif (215 ± 20 A.m².kg⁻¹_{Fe}).
- Une constante d'anisotropie effective ($K_{eff} = 5.2 \times 10^5$ J.m⁻³) comparable à celle déterminée par O. Margeat pour des particules de 1.8 nm.
- Une température d'interactions $\theta = -2.6$ K.

Les ligands $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ou tout autre dérivé issu de la décomposition du dimère permettent une stabilisation efficace des particules en solution sans affecter leurs propriétés magnétiques. Contrairement au polymère PPO utilisé par O. Margeat, ils ne peuvent cependant prévenir des interactions magnétiques entre particules pour une concentration volumique de métal élevée.

2. Etude des propriétés de particules de 6 à 10 nm

Nous venons d'établir que le protocole suivi, ainsi que le choix du précurseur organométallique, se révélait judicieux pour la conservation des propriétés magnétiques de germes de fer inférieurs à 2 nm. En vue d'obtenir des particules de tailles optimales pour une utilisation en hyperthermie, nous avons étudié deux méthodes de synthèse distinctes, l'une reposant sur la décomposition du dimère de fer en présence d'un système de ligands de type amine/acide à longues chaînes, l'autre sur le mûrissement des germes de fer préalablement décrits en présence de ligands de type acide/amine ou ammonium/amine.

Nous allons dans un premier temps étudier l'impact de ces systèmes de ligands sur l'aimantation à saturation des nanoparticules obtenues. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement aux propriétés de particules superparamagnétiques de 5.5 nm et tenterons de déterminer leur constante d'anisotropie. Nous concluons sur l'évaluation théorique de l'utilisation de telles particules en hyperthermie.

2.1. Effet des ligands sur les propriétés magnétiques de nanoparticules

2.1.1. Système Amine/Acide

Afin d'optimiser le temps d'étude SQUID qui nous était imparti, nous avons choisi de nous concentrer sur les particules obtenues par réduction du dimère de fer en présence du système acide palmitique (AP) / hexadécylamine (HDA), *i.e.* pour des chaînes aliphatiques à 16 atomes de carbone.

Les valeurs d'aimantation à saturation à 2 et 300 K reportées dans le Tableau IV.2, sont déterminées après normalisation des aimantations mesurées par SQUID par la masse de fer contenue dans l'échantillon *i.e.* :

$$M_S (Am^2 kg^{-1} Fe) = \frac{M_S}{m_{totale} \times C_{Fe}} \quad (8)$$

avec M_S l'aimantation mesurée par SQUID, m_{totale} la masse de poudre introduite et C_{Fe} la concentration massique en fer de cette poudre, déterminée par ICP (inductive coupling plasma). Cette méthode de dosage du fer n'étant pas sensible au degré d'oxydation de l'élément, la concentration en fer obtenue correspond à la fois aux atomes de fer II et de fer métalliques. Or la poudre testée, obtenue par évaporation du solvant sans purification, est une

image fidèle de l'état de la solution, elle comprend donc les particules et leurs stabilisants mais également d'éventuels résidus de précurseur de type Fe(II). Une aimantation à saturation faible par rapport au fer massif peut donc provenir (i) d'une éventuelle oxydation des particules ou (ii) d'une réaction arrêtée avant son terme, *i.e.* pour laquelle tout le réservoir de fer n'a pas été encore réduit en $[Fe]_0$.

Pour les particules obtenues pour des ratios AP/HDA inférieurs à 1.5:2, les aimantations à saturation sont comparables, à 2K, à celles du fer massif ($220 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$), aux erreurs de microanalyse près. Pour le ratio de 1.5:2, une aimantation à saturation de $187 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ est déterminée. Cette réduction n'est cependant pas attribuée à une oxydation de surface des particules mais à la présence de 14% de réservoir de fer, déterminée par spectroscopie Mössbauer (cf chapitre II).

Nanoparticules Forme	Taille (nm)	Ratio AP/HDA	2K			300K			
			M_s ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$)	M_R/M_S (%)	$\mu_0 H_c$ (mT)	M_s ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$)	M_S/M_{S2K} (%)	M_R/M_S (%)	$\mu_0 H_c$ (mT)
Sphères	5.4	1:2	207	41	75	191	93	0	0
Sphères	7.8	1.2:2	221	38	70	210	95	7	4.5
Sphères	9.4	1.3:2	223	39	92	159	71	1	0.7
Cubes	13.3	1.4:2	221	26	65	206	93	37	21
Cubes	23	1.5:2	187	22	350	156	86	ND	ND

Tableau IV.2. Aimantations à saturation et à la rémanence pour des particules obtenues par décomposition du dimère de fer en présence de ligands acide/amine. ND : non déterminé

Deux cycles d'aimantations caractéristiques sont présentés en Figure IV.7. Les aimantations observées à température ambiante sont très élevées, entre 158 et $210 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$, ce qui était l'un des objectifs pour une application optimale en hyperthermie (cf chapitre I).

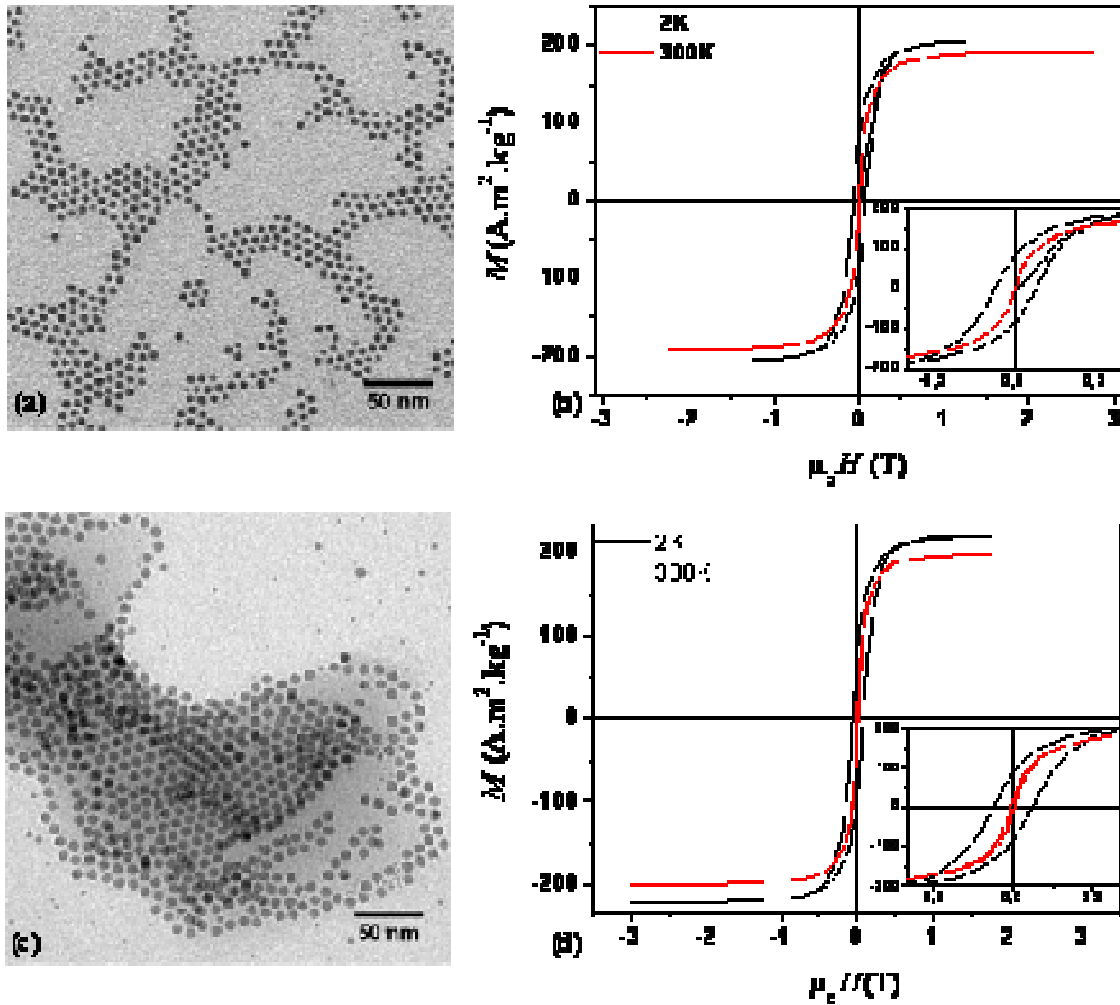


Figure IV.7. Clichés TEM et cycles d'aimantation associés à 2 et 300K pour des particules de (a-b) 5.4 nm ($\sigma = 0.5\text{nm}$; ratio AP/HDA de 1:2) et (c-d) 7.8 nm ($\sigma = 0.8\text{nm}$; 1.2:2). En insert, un élargissement du cycle d'hystérésis entre $\pm 400\text{ mT}$

En conclusion, le système de ligands acide/amine utilisé ne semble donc pas affecter les propriétés magnétiques des nanoparticules de fer, comme cela a déjà été rapporté par F. Dumestre *et al.*²⁵ et Gedanken *et al.*²⁶ pour des particules respectivement cristallines et amorphes. Les aimantations à saturation obtenues à température ambiante notamment pour des particules de petites tailles, *i.e.* $< 10\text{ nm}$ ($210\text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ pour $d=7.7\text{ nm}$), sont extrêmement élevées par rapport aux valeurs relevées dans la littérature ($\sim 150\text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ pour $d=7.0\text{ nm}$ ²⁷). L'approche organométallique semble donc encore une fois se révéler payante.

2.1.2. Système de ligands Ammonium/Amine

Seuls des résultats préliminaires ont été pour l'instant établis sur des particules obtenues par mûrissement de germes de 1.5 nm en présence du mélange de ligands ammonium/amine. Là encore, des aimantations à saturation égales à celle du fer massif ont été obtenues (224 et $217 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ à respectivement 2 et 300K , cf Figure IV.8). Ce système de ligands ne semble donc pas affecter les propriétés magnétiques de cubes de 25 nm et plus. Une étude plus complète serait cependant nécessaire pour déterminer si ce résultat préliminaire est également applicable à de plus petites tailles de particules.

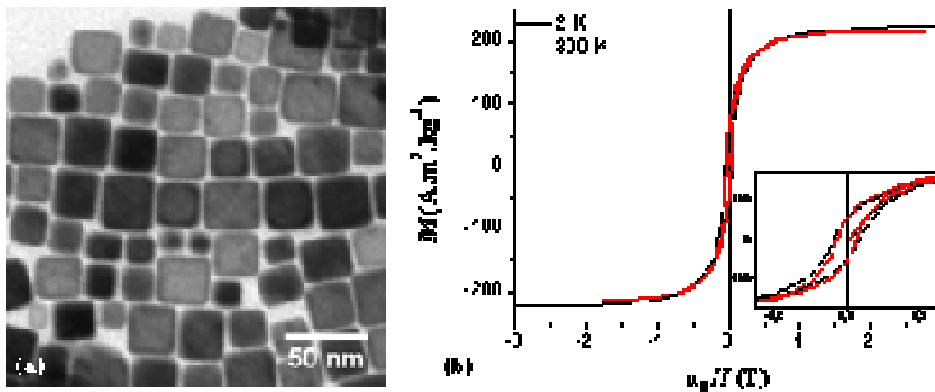


Figure IV.8. (a) Cliché TEM de nanocubes polydisperses de 25.2 nm ($\sigma = 6.5 \text{ nm}$) et (b) cycles d'aimantation associés à 2 et 300K . En insert, un élargissement du cycle d'hystérésis entre $\pm 250 \text{ mT}$.

2.2. Etude de particules superparamagnétiques: détermination de la constante d'anisotropie effective.

Nous avons insisté au chapitre I sur l'importance que revêtaient certaines propriétés magnétiques telles que l'aimantation à saturation et l'anisotropie effective sur les propriétés d'hyperthermie de nanoparticules. Ainsi pour des particules superparamagnétiques placées dans un champ magnétique alternatif (H_{max}, f), la puissance spécifique absorbée, *i.e.* l'hyperthermie induite, dépend fortement du temps de relaxation des NPs, d'après le modèle de réponse linéaire (cf chapitre I) :

$$SAR \propto f M_s^2 V H_{\text{max}}^2 \left(\frac{f\tau}{1 + (f\tau)^2} \right) \quad (9)$$

Or ce temps de relaxation τ correspondant à un temps moyen de relaxation par effet Néel (τ_N) ou par mouvement Brownien (τ_B) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad \text{où } \tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \text{ et } \tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (10)$$

Pour des particules figées, la relaxation de l'aimantation par mouvement brownien disparaît, laissant seule la relaxation Néel intervenir. En vue d'une future application *in vivo* où les particules seraient fixées en surface des cellules cibles *via* des marqueurs spécifiques, il est donc primordial d'estimer cette seule contribution. Nous allons pour cela essayer de déterminer précisément la constante de temps τ_N au travers de la constante d'anisotropie effective K_{eff} de particules superparamagnétiques de 5.5 nm ($\sigma = 1.0$ nm, cf Figure IV.9), particules polycristallines de structure bcc.

2.2.1. Obtention d'une solution colloïdale de nanoparticules dispersées.

Les nanoparticules de 5.5 nm ($\sigma = 1.0$ nm) sont obtenues après 48h de réaction du dimère de fer, à 150°C en présence du système de ligands AP/HDA de ratio 1:2. Les ligands de type amine/acide, s'ils n'affectent pas l'aimantation à saturation des particules, peuvent cependant favoriser la présence d'amas de particules et donc d'interactions magnétiques. En effet, comme nous l'avons décrit au chapitre II, des organisations à longues distances apparaissent entre les chaînes alkyles, qui favorisent des réseaux compacts de particules (cf Figure IV.9).

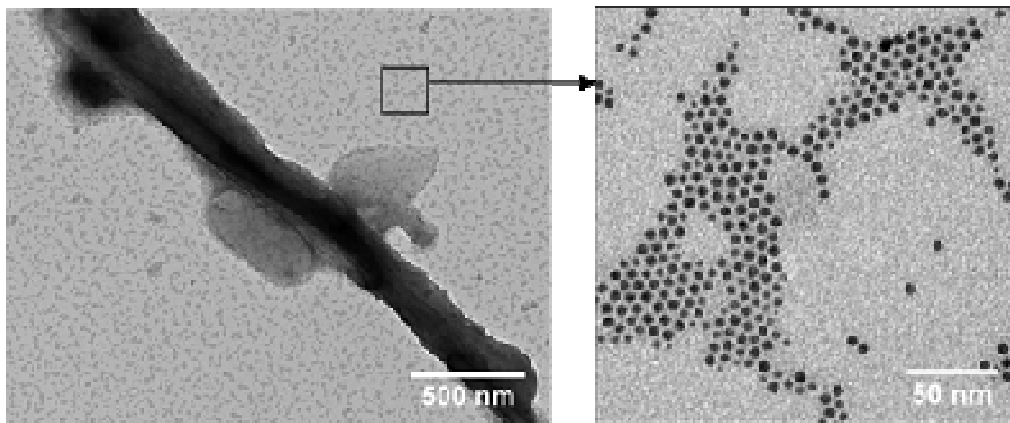


Figure IV.9. Clichés TEM de nanoparticules de 5.5 nm ($\sigma = 1.0$ nm) obtenues après synthèse. Des amas micrométriques sont observés.

Pour essayer de limiter ces effets, nous avons procédé à des centrifugations de la solution colloïdale brute afin d'éliminer ces amas et de ne conserver que des particules dispersées en solution. Nous allons nous attarder quelque peu sur les conditions

expérimentales de centrifugation (vitesse de rotation, temps de centrifugation) optimisées de manière empirique, puis nous discuterons des résultats magnétiques obtenus.

2.2.1.1. Optimisation de la centrifugation : suivi par granulométrie

Pour déterminer de manière empirique si les conditions de centrifugation étaient suffisantes pour éliminer les amas de particules, nous avons caractérisé l'état de nos solutions par granulométrie. Cette technique d'analyse est basée sur la diffusion de la lumière et le décalage Doppler (cf Partie expérimentale) et nous permet d'accéder notamment à la distribution en taille d'objets en solution.

La solution brute présente trois distributions de taille (cf Figure IV.10) :

- (i) l'une centrée à 7 nm, correspond aux particules dispersées (ce diamètre moyen mesuré par granulométrie correspond au diamètre hydrodynamique des objets, en l'occurrence ici au diamètre de la nanoparticule et sa couche de stabilisant)
- (ii) les deux autres centrées à 250 nm et 1 μm correspondent aux amas de particules

L'élimination de ces amas a été suivie en fonction de la vitesse de centrifugation appliquée (de 5.000 à 25.000 tr/min) pour un temps fixé à 20 min. Des amas, contenant la majorité des nanoparticules, sont détectés jusqu'à une vitesse de centrifugation de 20.000 tr/min. Après 20 min de centrifugation à 25.000 tr/min seule la distribution centrée à 7 nm correspondant aux particules dispersées reste (cf Figure IV.10). Quelques essais préliminaires nous laissent penser que le temps de centrifugation de 20 min est nécessaire.

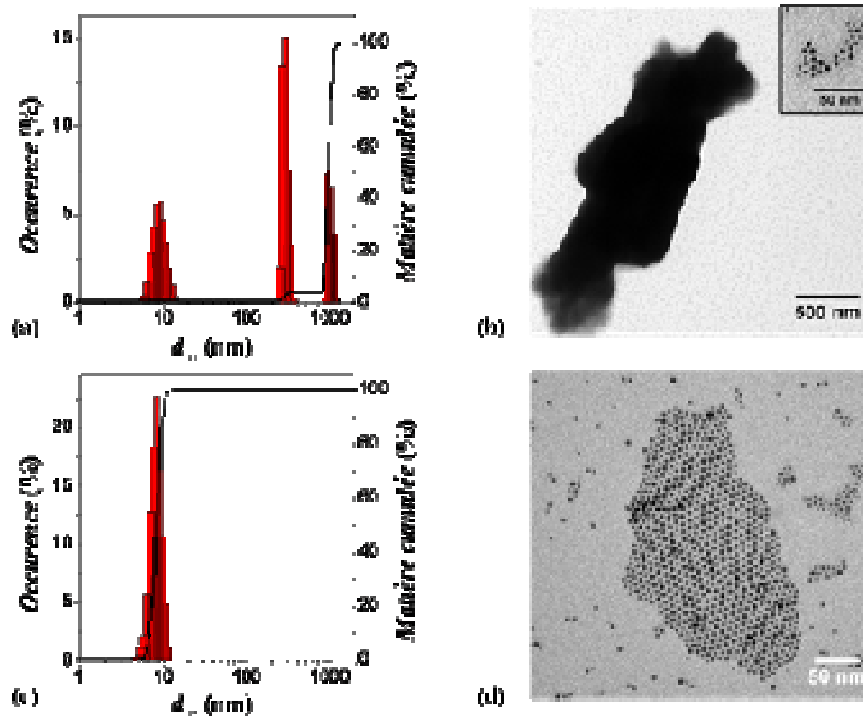


Figure IV.10. Clichés TEM et distribution de diamètres hydrodynamiques correspondante obtenue par granulométrie sur la solution (a-b) brute et (c-d) après centrifugation à 25.000 tr/min pendant 20 min.

Pour des particules de 5.5 nm, une centrifugation de 20 min à 25.000 tr/min semble optimisée pour l'obtention d'une solution colloïdale sans la présence d'amas.

2.2.1.2. Caractérisation par mesures ZFC / FC

Les mesures de susceptibilité nous permettent de confirmer l'efficacité d'une centrifugation à 25.000 tr/min (cf Figure IV.11). Après un refroidissement rapide sans champ, les courbes sont enregistrées pour un champ appliqué de 1 mT dans une gamme de température comprise entre 2 et 197 K. Cette température haute a été choisie inférieure à la température de fusion du solvant, soit pour le mésitylène $t_{fus} = 228$ K, afin que les particules restent figées.

La courbe ZFC correspondant à la solution brute, *i.e.* avant centrifugation, présente deux maxima locaux à 31 et 136 K. Le premier pourrait être attribué aux nanoparticules dispersées, le second, aux particules en fortes interactions magnétiques contenues dans les amas. Ce dernier disparaît après centrifugation. Les gangues organiques dans lesquelles les particules étaient en forte interaction ont donc précipités et pu être éliminées.

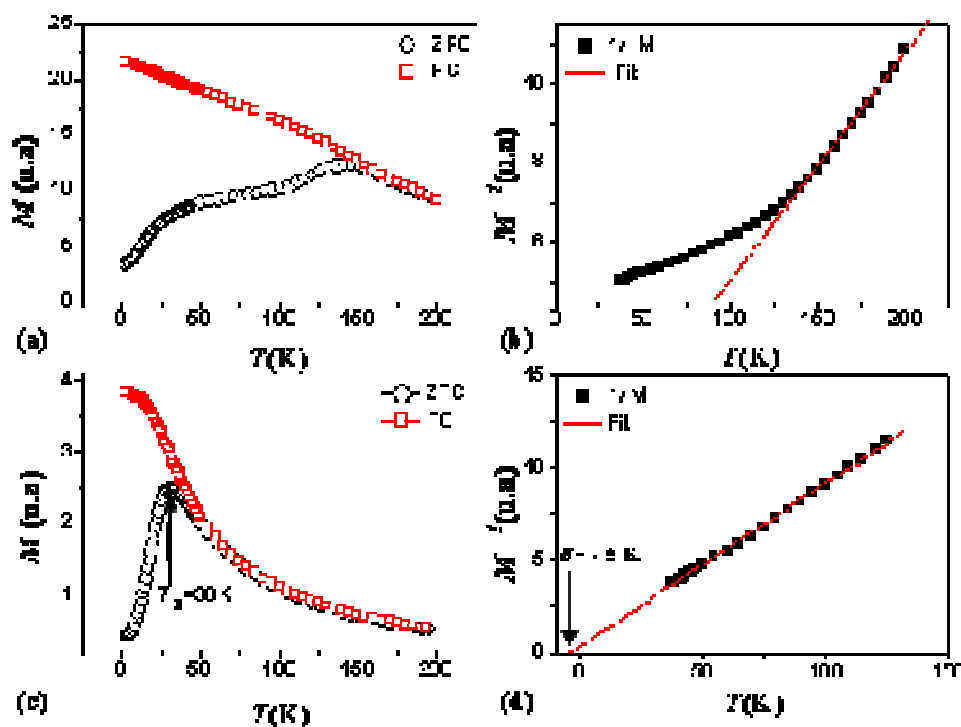


Figure IV.11. Dépendance en température de (a-c) l'aimantation et (b-d) de son inverse par mesures ZFC / FC sur la solution (a-b) brute ou (c-d) après centrifugation.

Les particules dispersées obtenues après centrifugation présentent cependant toujours de faibles interactions magnétiques entre elles ($\theta_{\text{interaction}} = -5\text{K}$ après centrifugation). Pour nous en affranchir, nous avons tenté de diluer les solutions centrifugées passant ainsi de concentrations volumiques de 3.5×10^{-4} à 7×10^{-5} , mais sans aucun effet. De si faibles concentrations volumiques devraient conduire à des distances interparticules élevées, et donc à des interactions négligeables. Un phénomène de précipitation lors du refroidissement de la solution, lié à une diminution de la solubilité des particules, pourrait être la cause de ces interactions. Nous n'avons pu approfondir ce point, mais en vue de futures études magnétiques, il faudrait essayer de figer la solution en utilisant des polymères adaptées ou des alcanes à longues chaînes (ex : eicosane, C_{20}).

2.2.2. Etude de particules de 5.5 nm ($\sigma = 1.0$ nm) dispersées

Après centrifugation nous avons obtenu des particules dispersées de 5.5 nm, présentant une distribution en taille relativement large ($\sigma = 1.0$ nm soit un écart type de 18 %, cf Figure IV.12a-b). L'effet de cette distribution en taille est visible sur la courbe de susceptibilité ZFC (cf Figure IV.11c), la queue de distribution (*i.e.* la présence de grosses particules) induisant une température d'irréversibilité de 37 K.

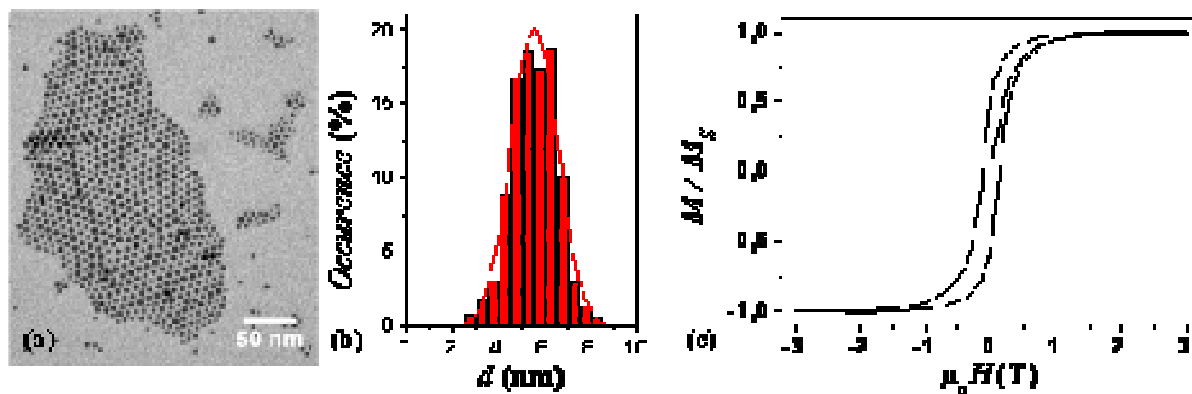


Figure IV.12. (a) Cliché TEM de nanoparticules obtenues par décomposition du dimère de fer, (b) leur distribution en taille associée et la modélisation par une gaussienne ($d_{moy} = 5.5 \text{ nm}$, $\sigma = 1.0 \text{ nm}$). (c) Cycle d'aimantation des particules mesuré à 2K.

Le cycle d'aimantation mesuré à 2 K, normalisé par rapport à l'aimantation à 3 T (*i.e.* $207 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$), présente un fort champ coercitif ($\mu_0 H_C = 135 \text{ mT}$) et un rapport $M_R/M_S = 0.5$. Les particules semblent donc suivre le modèle de Stoner-Wohlfarth. Ce résultat est quelque peu étonnant, ce modèle en effet n'est strictement valable que pour des particules sans interaction, ce qui, d'après l'analyse précédente des courbes ZFC/FC, n'est pas rigoureusement le cas ici. Les interactions entre particules, bien qu'évaluées à -5K par la précédente analyse, vont être considérées dans la suite de ce paragraphe comme suffisamment faibles pour nous permettre d'appliquer certains modèles théoriques, tels que le modèle de Stoner-Wohlfarth. Nous allons nous intéresser à la détermination de la constante d'anisotropie effective de ces particules au travers de plusieurs méthodes et confronterons finalement les valeurs en discutant la validité des approches.

2.2.2.1. Evaluation à partir du champ coercitif H_C .

Dans le modèle de Stoner-Wohlfarth, le champ coercitif des particules est fonction du champ d'anisotropie H_K , défini à partir du rapport des constantes d'anisotropie effective et d'aimantation à saturation des particules (cf chapitre I, relation 8) :

$$\mu_0 H_{C0} \approx \frac{\mu_0 H_K}{2} = \frac{K_{eff}}{M_S} \quad (11)$$

J. Garcia-Otero *et al.*²⁸ ont complété ce modèle pour prendre en compte l'effet de la température T et du temps de mesure τ_m , tous deux considérés comme nuls dans le modèle de Stoner-Wohlfarth :

$$\frac{H_C}{H_K} = 0.479 - 0.81 \left(\frac{k_B T}{2KV} \left(\ln \frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \right)^{3/4} \text{ avec } \mu_0 H_K = \frac{2K_{eff}}{M_S} \quad (12)$$

Nous pouvons déduire de cette relation la constante d'anisotropie effective des particules, seule inconnue. Les autres paramètres sont en effet soit des contraintes expérimentales (τ_m , $T=2K$) soit des propriétés des particules (V , τ_0 , $\mu_0 H_C = 135mT$, $M_S = 207 A.m^2.kg^{-1}_{Fe}$) :

- τ_m correspond au temps de mesure expérimental du cycle d'hystérésis complet, soit environ 5h.
- τ_0 correspond au temps de relaxation limite des particules. Comme nous le verrons par la suite, nous l'avons déterminé à $\tau_0 = 9 \times 10^{-14} s$ ou $\tau_0 = 10^{-15} s$.
- V correspond au volume moyen, qui induit la plus grosse imprécision. En effet, pas moins de trois volumes peuvent être envisagés, déduits respectivement : (i) du diamètre moyen déterminé par TEM ($d_{moy} = 5.5 nm$), (ii) du maximum de la fonction

$$F(v_c) = \int_0^{v_c} \left(-1 + \frac{v}{v_c} \left| \ln(\omega \tau_0)^{-1} \right| \right) v f(v) dv^{29} \text{ ou (iii) du ratio } \langle V^2 \rangle / \langle V \rangle^{29}$$

Pour nos particules de 5.5 nm, cela correspond à des volumes respectivement de (i) $8.7 \times 10^{-26} m^3$ (pour $d_{TEM} = 5.5 nm$), (ii) $1.8 \times 10^{-25} m^3$ (soit un diamètre de 7.0 nm) et (iii) $1.18 \times 10^{-25} m^3$ (soit un diamètre de 6.1 nm).

En intégrant ces jeux de paramètres à la relation (12) nous pouvons déterminer des constantes d'anisotropie résumées dans le Tableau IV.3.

Méthode	TEM	V_c	$\langle v^2 \rangle / \langle v \rangle$
$V(m^3)$	8.7×10^{-26}	1.8×10^{-25}	1.18×10^{-25}
$\tau_0 = 9 \times 10^{-14} s$	2.54×10^5	2.43×10^5	2.48×10^5
$\tau_0 = 10^{-15} s$	2.57×10^5	2.44×10^5	2.50×10^5

Tableau IV.3. Constantes d'anisotropie effectives en $J.m^{-3}$ déterminées à partir du champ coercitif à 2K, pour différents couples de paramètres {volume moyen, temps de relaxation limite}.

Quelques soit le jeu de paramètres choisi, la constante d'anisotropie effective varie finalement peu. Nous pouvons déterminer une valeur moyenne $K_{eff} = (2.5 \pm 0.1) \times 10^5 J.m^{-3}$. Cette valeur est plus de cinq fois supérieure à la constante d'anisotropie magnétocristalline du fer massif bcc ($K_{MC} = 4.8 \times 10^4 J.m^{-3}$).

2.2.2.2. Susceptibilités alternatives (χ_{AC})

D'autres méthodes de détermination de constante d'anisotropie sont basées sur l'analyse de courbes de susceptibilité alternative χ_{AC} . Ces mesures dynamiques de l'aimantation sont réalisées sous un champ magnétique alternatif de 0.4 mT et de fréquence f ajustable entre 0.1 et 1500 Hz. L'amplitude et le déphasage φ du signal mesuré par SQuID permettent de remonter aux composantes χ' et χ'' respectivement en phase et en quadrature de la susceptibilité par :

$$\chi_{AC} = \chi' + i\chi'' \text{ avec } \chi' = \chi \cos \varphi \text{ et } \chi'' = \chi \sin \varphi \quad (13)$$

L'un des intérêts majeurs de ces mesures χ_{AC} est de permettre d'étudier la variation de la température de blocage avec la fréquence de mesure. Nous avons donc choisi une gamme de température large de 5 à 149 K comprenant la température de blocage de 30 K déterminée par mesure ZFC/FC, pour suivre cette évolution (Figure IV.11c).

a. Courbes $\chi'(T)$

Les courbes $\chi'(T)$ présentent, tout comme la courbe ZFC, un maximum au niveau de la température de blocage des particules (cf Figure IV.13a). Conformément au modèle de Néel, nous observons un décalage de la température de blocage avec le temps de mesure

$$\tau_m = 1/f : \quad T_B = \frac{K_{eff}V}{\ln(\tau_m/\tau_0).k_B} \quad (14)$$

Les valeurs de température de blocage estimées à partir des courbes $\chi'(T)$ sont reportées dans le Tableau IV.4 en fonction des fréquences de mesure.

f (Hz)	0.01 (DC)	0.1	1	10	100	500	1000	1500
$\ln(\tau_m$ (s))	4.6	2.3	0	-2.3	-4.6	-6.2	-6.9	-7.3
T_B (K)	30	35	38	41	43	46	47	48

Tableau IV.4. Valeurs expérimentales des températures de blocage en fonction des fréquences d'excitation.

A T_B le temps de relaxation des particules τ est égal au temps de mesure τ_m : les nanoparticules sont à la transition entre les comportements superparamagnétiques et ferromagnétiques. Si nous reportons la dépendance du temps de relaxation τ des particules résonnantes, *i.e.* telles que $T = T_B$ soit $\tau = \tau_m$, nous pouvons estimer les valeurs de temps de

relaxation limite τ_0 et d'énergie de barrière $U_B = K_{eff}V$ à partir de la relation (14) :

$$\ln(\tau_m) = \ln(\tau_0) + \frac{K_{eff}V}{k_B T_B} \quad (15)$$

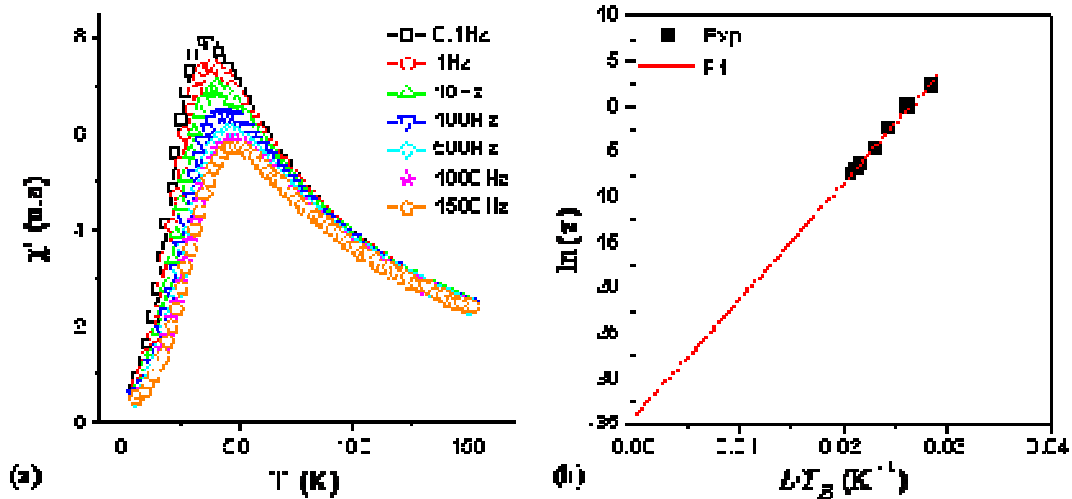


Figure IV.13. (a) Partie réelle de la susceptibilité alternative pour des fréquences entre 0.1 et 1500 Hz. (b) Dépendance thermique du temps de relaxation τ .

L'ajustement de nos points expérimentaux avec cette relation, nous conduit à une constante de temps, déterminée comme l'ordonnée à l'origine ($\ln \tau_0 = -30$) soit $\tau_0 = 9 \times 10^{-14}$ s. Cette valeur, est très faible en comparaison des 10^{-9} à 10^{-10} s généralement trouvés. D'après Dormann *et al.*²⁹, elle n'a d'ailleurs pas de vrai sens physique. La présence d'interactions magnétiques entre particules modifie en effet la précédente loi d'Arrhénius et conduit à un comportement nonlinéaire :

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{U_b}{k_B(T - \theta)}$$

avec θ une température d'interaction effective, U_b une énergie de barrière. Si l'on considère un temps de relaxation limite $\tau_0 = 10^{-10}$ s, nous pouvons ajuster nos points expérimentaux par la courbe en trait plein (cf Figure IV.14).

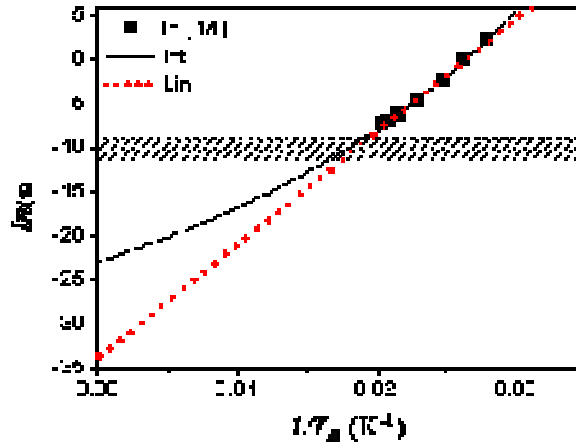


Figure IV.14. Dépendance thermique du temps de relaxation τ ajusté par un modèle linéaire (en pointillés) ou par un modèle prenant en compte les interactions (traits pleins). La zone hachurée correspond aux fréquences d'excitation utilisées en hyperthermie.

Cette déviation du comportement des particules par rapport au modèle linéaire n'est vraiment marquée que pour des temps de mesure courts, soit pour des fréquences supérieures au MHz. Nous pouvons considérer que pour les fréquences de mesure SQuID (jusqu'à 1500Hz, représenté par les points expérimentaux) et pour les fréquences d'hyperthermie (jusqu'à 500kHz, représentées par les hachures sur la Figure IV.14) cette déviation est négligeable. Par conséquent, bien que ce temps de relaxation limite $\tau_0 = 9 \times 10^{-14}$ s soit un temps effectif marqué par les interactions, nous considérerons le modèle linéaire valide pour nos études.

L'énergie de barrière U_B / k_B , déterminée comme la pente de la régression linéaire (traits pointillés de la Figure IV.14), peut être estimée à $U_B / k_B = 1105$ K. Cette énergie de barrière nous permet d'estimer la constante d'anisotropie effective K_{eff} à partir de la relation :

$K_{eff} = \frac{U_B k_B}{V}$, si tant est que le volume V soit connu. En reprenant les trois volumes précédemment définis, des constantes d'anisotropie effective comprises respectivement entre 0.85 et 1.75×10^5 J.m⁻³ peuvent être déterminées (cf Tableau IV.5).

V	TEM	V _c	$\langle v^2 \rangle / \langle v \rangle$
K_{eff} (J.m ⁻³)	1.75×10^5	0.85×10^5	1.29×10^5

Tableau IV.5. Constantes d'anisotropie effective déterminées à partir des courbes $\chi''(T)$ pour différents modes de détermination du volume moyen.

D'après Dormann *et al.*¹³ le volume déterminé à partir du ratio $\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle$ est le plus approprié. Les auteurs jugent que le volume critique est surestimé, et que le volume TEM sous-estime la contribution des grosses particules. Une constante d'anisotropie effective de $1.29 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ peut donc être déterminée, près de trois fois supérieure à l'anisotropie magnétocristalline du fer massif.

b. Courbes $\chi''(T)$

L'interprétation des courbes $\chi''(T)$ est basée sur la démarche décrite par Luis *et al.*¹² pour des particules de cobalt en interactions (cf Figure IV.15a). Une courbe universelle $\chi''(U_B/k_B)$ correspondant à la distribution en énergie de barrière de l'échantillon peut être déduite des courbes $\chi''(T)$ après avoir effectué un changement de variable. Partant de l'équation de Néel nous pouvons exprimer l'énergie de barrière U_B/k_B par :

$$\frac{U_B}{k_B} = T \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) = T \ln\left(\frac{1}{f\tau_0}\right) \quad (16)$$

En multipliant donc simplement les températures de mesure par ce facteur adéquat, fonction de la fréquence de mesure f et du temps de relaxation limite $\tau_0 = 9 \times 10^{-14}$ s déterminé précédemment, nous obtenons une courbe « pseudo-universelle ». Nous entendons par là que les courbes se superposent qualitativement pour de faibles énergies de barrière (i.e. pour des objets de petites tailles) mais présentent des décalages notables aux fortes énergies (cf Figure IV.15b). Le temps $\tau_0 = 9 \times 10^{-14}$ s semble un bon compromis entre des temps de relaxation limite de 10^{-15} s et 10^{-10} s plus appropriés respectivement pour les objets de petites et grandes tailles (cf Figure IV.15c-d).

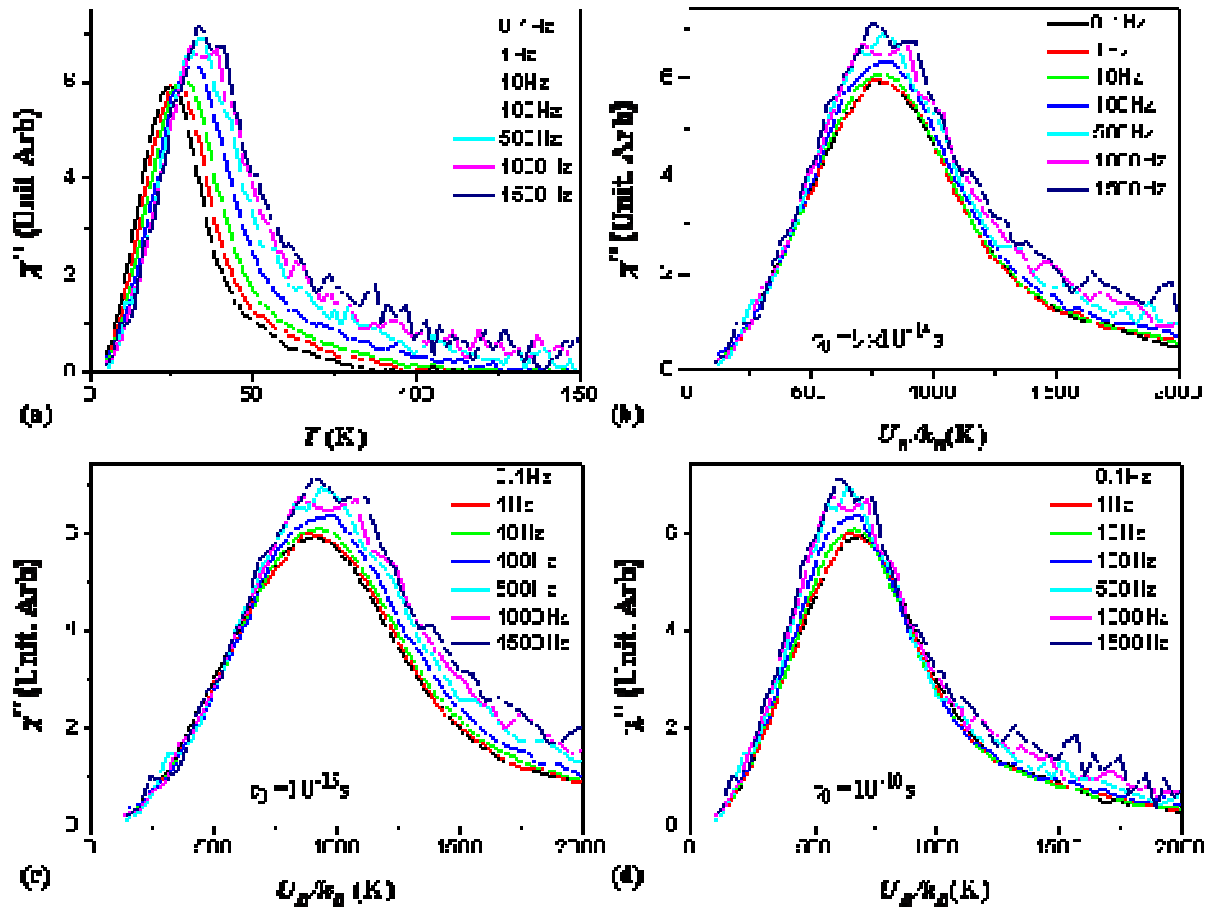


Figure IV.15. (a) Composante imaginaire de la susceptibilité alternative. Les courbes universelles déterminées à partir de la transformation (16) pour (b) $\tau_0 = 9 \times 10^{-14} s$, (c) $\tau_0 = 10^{-15} s$ et (d) $\tau_0 = 10^{-10} s$.

c. Ajustement des courbes $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$

La dernière analyse que nous allons présenter consiste en l'ajustement des courbes $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ à partir du modèle de Gittleman³⁰ :

$$\bar{\chi}(T, \omega) = \frac{\int_0^\infty \tilde{\chi}_v(T, \omega) v f(v) dv}{\int_0^\infty v f(v) dv}, \text{ avec } \tilde{\chi}_v(T, \omega) = \frac{\chi_s(T) + i\omega\tau\chi_b(T)}{1 + i\omega\tau}$$

où $\chi_s = \frac{\mu_0 M_s^2(T) v}{3k_B T}$ et $\chi_b = \frac{\mu_0 M_s^2(T)}{3K_{eff}}$ sont les susceptibilités de particules respectivement superparamagnétiques et ferromagnétiques (*i.e.* bloquées)

Les paramètres ajustables du modèle, tels que l'aimantation à saturation M_s , le volume moyen et la distribution en taille des particules $f(v)$, le temps de relaxation limite τ_0 et la constante d'anisotropie recherchée K_{eff} , sont résumés dans le Tableau IV.6. Un bon accord est trouvé entre courbes théoriques (traits pleins) et expérimentales (symboles) pour la partie

réelle de la susceptibilité (cf Figure IV.16a). Pour la composante en quadrature, en revanche, l'accord est moins probant (cf Figure IV.16b). Une constante d'anisotropie effective de $1.3 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ est déterminée, là encore près de trois fois supérieure à la constante d'anisotropie magnétocristalline du fer massif.

d_{moy} (nm)	Distribution	M_S ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)	τ_0 (s)	K_{eff} (J.m^{-3})
5.1	Log-Normal $w = 0.138$	207	10^{-15}	1.3×10^5

Tableau IV.6. Paramètres d'ajustement utilisés pour les courbes de susceptibilité alternative.

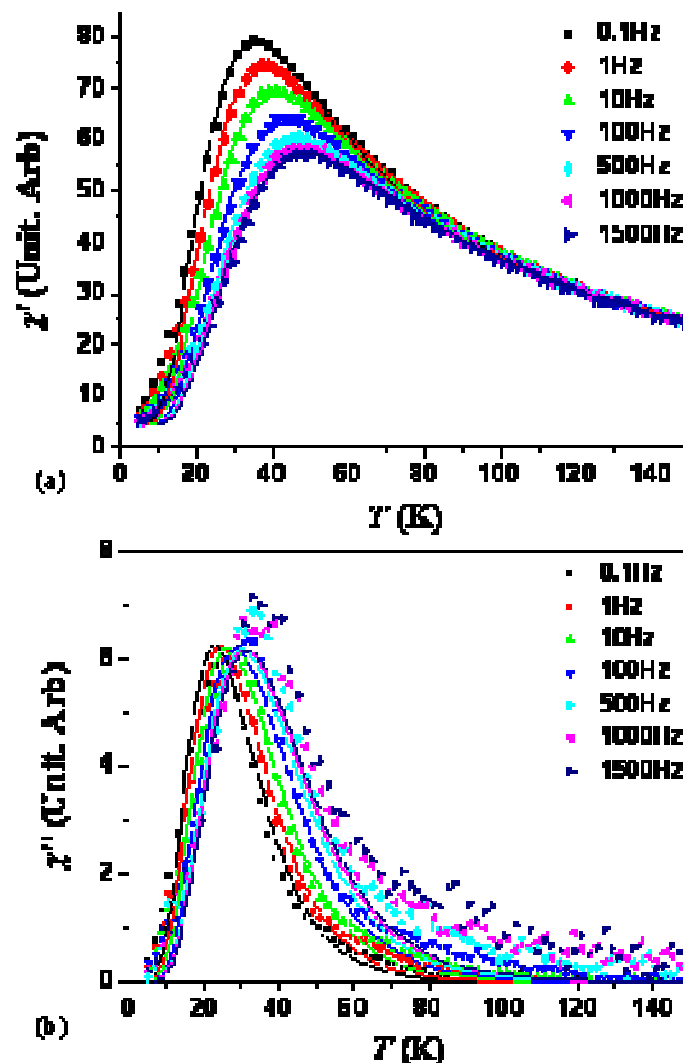


Figure IV.16. Ajustement des courbes de susceptibilité alternative (en traits pleins), les symboles représentent les valeurs expérimentales mesurées (a) pour la partie en phase χ' et (b) en quadrature χ'' .

Il est intéressant de noter que le diamètre magnétique pris en compte dans cette simulation est plus faible que le diamètre moyen déterminé par TEM. Ce comportement est assez

classique^{31,32} mais pose à nouveau le problème de la détermination du volume magnétique moyen pour les méthodes précédentes. Basé sur la distribution en taille TEM, une surestimation grossière des volumes moyens peut avoir été faite.

2.2.2.3. Confrontation des valeurs déterminées

La détermination de la constante d'anisotropie effective de nanoparticules en interactions magnétiques est un réel défi. Nous venons de détailler trois méthodes qui conduisent chacune à différente estimation de la constante d'anisotropie effective (cf Tableau IV.7). La détermination la plus fiable, a priori, est celle extraite de l'ajustement des courbes de susceptibilité alternative, car elle ne repose sur aucune estimation préalable du volume moyen et prend en compte la distribution en taille de l'échantillon. Un petit bémol est cependant à poser au vu de la légère erreur sur l'ajustement des courbes $\chi'(T)$ (cf Figure IV.16b). Par conséquent nous utiliserons par la suite à la fois les paramètres déterminés par ajustement à ceux déterminés par extrapolation des températures de blocage ($\chi'(T)$)

Méthode	H_C	$\chi'(T)$	Ajustement des courbes χ' et χ''
τ_0 (s)	$9 \times 10^{-14} - 10^{-15}$	9×10^{-14}	10^{-15}
K_{eff} (10^5 J.m^{-3})	2.5	1.29	1.4

Tableau IV.7. Récapitulatif des différentes valeurs de constantes d'anisotropie déterminées à partir du champ coercitif H_C , mesuré à 2K, ou à partir des courbes de susceptibilité alternative. $\chi'(T)$: par régression linéaire des T_B . Ajustement : par le modèle de Gittleman.³⁰

Nous n'avons jusqu'alors pas discuté les valeurs d'anisotropie effective déterminées (de $1.29 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ et de $1.4 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ par les méthodes respectivement de $\chi'(T)$ et d'ajustement) environ trois fois supérieures à la constante d'anisotropie magnétocristalline du fer massif ($K_{mc} = 0.48 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$). Cette exaltation de la constante d'anisotropie pourrait provenir de différentes contributions : interactions magnétiques, anisotropie de forme ou de surface.

Les interactions magnétiques ont été évaluées par mesure ZFC/FC à une température de -5K. Faibles, elles ne devraient que peu contribuer à l'anisotropie effective. Un calcul rigoureux nécessiterait cependant l'utilisation du modèle Dormann-Bessais-Fiorani.¹³ Concernant l'anisotropie de forme des nanoparticules, un ratio de forme de 1.08 a pu être déterminé par traitement d'image TEM.³³ Ce ratio étant proche de celui d'une sphère parfaite

(de 1), l'anisotropie de forme des particules est quasiment nulle, *i.e.* un champ démagnétisant s'opposant à l'aimantation existe, mais aucune direction n'est privilégié.

On peut donc supposer que cette exaltation soit principalement due à l'anisotropie de surface des particules. Le modèle de Bødker *et al.*⁴ décrivant la variation de l'anisotropie effective en fonction de la taille de la particule pourrait nous permettre d'estimer cette anisotropie :

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{d}K_s \text{ avec } K_v = K_{MC} + K_f + K_{int} \approx K_{MC}$$

En prenant d le diamètre moyen magnétique des particules, utilisé dans le modèle d'ajustement des courbes de susceptibilité nous trouvons une anisotropie de surface de $K_S = 8 \times 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$, valeur en accord avec celles reportées pour des particules de fer de 2 à 6 nm ($K_S = (9 \pm 3) \times 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$).⁴ Ces valeurs sont à prendre avec précautions, les contributions d'anisotropie de surface se compensant rigoureusement pour une sphère parfaite, seules les déviations à la sphéricité sont prises en compte, or nous avons supposé qu'elles étaient négligeables tout comme l'anisotropie de forme.

2.2.3. Conséquence de cette étude pour les propriétés d'hyperthermie

Nous avons détaillé au chapitre I les deux modèles, de Stoner-Wohlfarth et de réponse linéaire, permettant d'évaluer les puissances spécifiques absorbées. Nous allons discuter du cas de nos particules puis estimer les puissances théoriques à l'aide du modèle adéquat.

2.2.3.1. Comportement superparamagnétique/ferromagnétique

La détermination précédente de la constante d'anisotropie effective des particules va nous permettre d'évaluer leur comportement, *i.e.* superparamagnétique ou ferromagnétique, pour un tel champ appliqué. Nous allons pour cela estimer leur constante de relaxation de Néel :

$$\text{Néel : } \tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{k_B T}\right)$$

La question reste ouverte concernant la valeur du temps de relaxation limite τ_0 à intégrer à l'équation précédente. Nous avons en effet déterminé des valeurs de 9×10^{-14} et 10^{-15} s qui n'ont pas de réalité physique mais rendent compte de l'effet des interactions. L'impact de

cette indétermination sur la valeur de τ_0 peut parfois se révéler crucial, il sera cependant faible ici. En prenant en effet les deux jeux de paramètres déterminés par les méthodes :

- (i) d'extrapolation des températures de blocage ($\chi'(T)$), soit $K_{eff} = 1.29 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$, $V = \langle V^2 \rangle / \langle V \rangle = 1.18 \times 10^{-25} \text{ m}^3$ et $\tau_0 = 9 \times 10^{-14} \text{ s}$.
- (ii) ou par ajustement des courbes de susceptibilité, soit $K_{eff} = 1.4 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$, $V = \langle V^2 \rangle / \langle V \rangle = 7.8 \times 10^{-26} \text{ m}^3$ et $\tau_0 = 10^{-15} \text{ s}$

nous déterminons, pour $T = 300 \text{ K}$, des constantes de relaxation de Néel de respectivement (i) $\tau_N = 3.6 \times 10^{-12} \text{ s}$ et (ii) $\tau_N = 1.3 \times 10^{-14} \text{ s}$. Les fréquences de relaxation correspondantes, déterminées à partir de $1/\tau_N$ sont respectivement de $2.8 \times 10^{11} \text{ Hz}$ et $7.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$. Ces fréquences sont bien supérieures à la fréquence d'excitation de 100 kHz utilisée en hyperthermie, nos particules sont donc superparamagnétiques, ce quelque soit la valeur de τ_0 considérée.

2.2.3.2. Estimation de SAR dans le modèle de réponse linéaire

Nos particules étant superparamagnétiques à 100 kHz , le modèle de réponse linéaire peut être utilisé pour estimer leurs propriétés d'hyperthermie (cf chapitre I) :

$$SAR = \frac{\pi \mu_0 f H_{\max}^2}{\rho} \chi''(f) \text{ avec } \chi''(f) = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3k_B T} \left(\frac{f\tau}{1+(f\tau)^2} \right)$$

a. Détermination de la constante de relaxation τ

Dans ce modèle, la relaxation de l'aimantation, caractérisée par le temps τ , peut être induite à la fois par mouvement brownien et par effet Néel. τ correspond à la moyenne des temps caractéristiques de ces deux processus:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} = f_N + f_B \text{ avec } \tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \text{ et } \tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T}$$

avec η la viscosité du fluide (pour le mésitylène $\eta = 0.65 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 20°C) et V_H le volume hydrodynamique des particules ($d_H = 7.5 \text{ nm}$ par granulométrie). Nous pouvons estimer le temps de relaxation de Brown à $\tau_B = 1.4 \times 10^{-7} \text{ s}$, bien supérieures au temp de relaxation de Néel. Le temps de relaxation moyen τ est donc, suivant les jeux de paramètres utilisés, compris entre (i) $3.6 \times 10^{-12} \text{ s}$ et (ii) $1.4 \times 10^{-14} \text{ s}$ (cf Tableau IV.8).

	τ_N (s)	f_N (Hz)	τ_B (s)	f_B (Hz)	τ (s)	f (Hz)
(i) $\chi'(T)$	3.6×10^{-12}	2.8×10^{11}	1.4×10^{-7}	7×10^6	3.6×10^{-12}	2.8×10^{11}
(ii) Ajustement	1.4×10^{-14}	7.2×10^{13}			1.4×10^{-14}	7.2×10^{13}

Tableau IV.8. Récapitulatif des temps et fréquence caractéristique de relaxation de l'aimantation pour des particules de 5.5 nm de diamètre.

b. Estimation de SAR

En intégrant au calcul théorique de la puissance dissipée par effet Néel les valeurs déterminées pour ces particules (*i.e.* $M_S = 209 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$, et les jeux de paramètres précédents) et en prenant en compte la distribution en volume des particules nous pouvons espérer atteindre une puissance de respectivement (i) $10 \text{ mW.g}^{-1}_{\text{Fe}}$ et (ii) $0.3 \text{ mW.g}^{-1}_{\text{Fe}}$. Ces valeurs sont très faibles, nous sommes en effet loin des conditions optimales, *i.e.* de la transition superparamagnétique/ferromagnétique. Pour des propriétés magnétiques similaires, une puissance maximale de (i) $600 \text{ W.g}^{-1}_{\text{Fe}}$ et (ii) $670 \text{ W.g}^{-1}_{\text{Fe}}$ seraient obtenues pour des particules de respectivement 10.6 et 11 nm placées dans un champ magnétique alternatif de 100 kHz et 12.5 mT.

Conclusion :

Les systèmes de ligands utilisés (acide/amine ou ammonium/amine) lors des synthèses par décomposition du dimère de fer ou par mûrissement de germes ne semblent pas affecter l'aimantation à saturation des nanoparticules de fer.

Une étude magnétique complète a été menée sur une solution colloïdale de particules de 5.5 nm de diamètre. Malgré une étape de centrifugation, des interactions magnétiques entre particules sont toujours présentes. Un effort de lors du traitement post-synthèse des échantillons reste donc à fournir pour obtenir des solutions colloïdales sans interaction.

Les valeurs d'aimantation à saturation, d'anisotropie effective, de temps de relaxation limite, essentielles pour estimer les puissances de chauffe ont été déterminées à partir de mesures statiques (cycle à basse température et mesures ZFC/FC) ou dynamiques (susceptibilité alternative en fonction de la température). Si l'accord sur l'anisotropie effective est satisfaisant pour les différentes méthodes, le temps de relaxation limite varie quant à lui de deux ordres de grandeur. Des valeurs de respectivement 10^{-15}s et $9 \times 10^{-14}\text{s}$ sont déterminés

par extrapolation des températures de blocage ou ajustement des courbes de susceptibilité. Or ce paramètre est essentiel à la détermination des propriétés d'hyperthermie des particules. Des études magnétiques et théoriques poussées sur la détermination de ce temps de relaxation et l'effet des interactions sont dans l'avenir plus que nécessaires.

Une première estimation des propriétés de ces particules pour des conditions d'excitation utilisées en hyperthermie a été réalisée. Le rôle crucial du temps de relaxation limite sur les puissances spécifiques absorbées a été mis en évidence. De volume trop faible, ces particules de 5.5 nm sont loin de la taille optimale, *i.e.* à la transition superparamagnétique/ferromagnétique. Il serait intéressant de pouvoir mener des études similaires proche de cet optimum situé autour de 11 nm. Nous n'avons jusqu'alors pas pu obtenir de solution colloïdale dispersées à ces tailles par synthèse directe : les particules sont majoritairement enchâssées dans des amas où de fortes interactions magnétiques règnent.

3. Etude des propriétés de cubes ferromagnétiques

La synthèse par mûrissement en présence du système de ligands HDAHCl/HDA, conduit à des cubes ferromagnétiques de 13 à 32 nm, relativement dispersés, qui ne forment donc pas d'auto-organisation micrométriques comme cela était le cas par synthèse directe (cf Figure IV.17a). Ces objets, parfaitement cristallins, présentant à température ambiante des aimantations à saturation proches du fer massif (cf Figure IV.17b), relativement isolés et pouvant être déposés sur divers supports, se révèlent être des systèmes modèles pour une étude magnétique par holographie électronique.

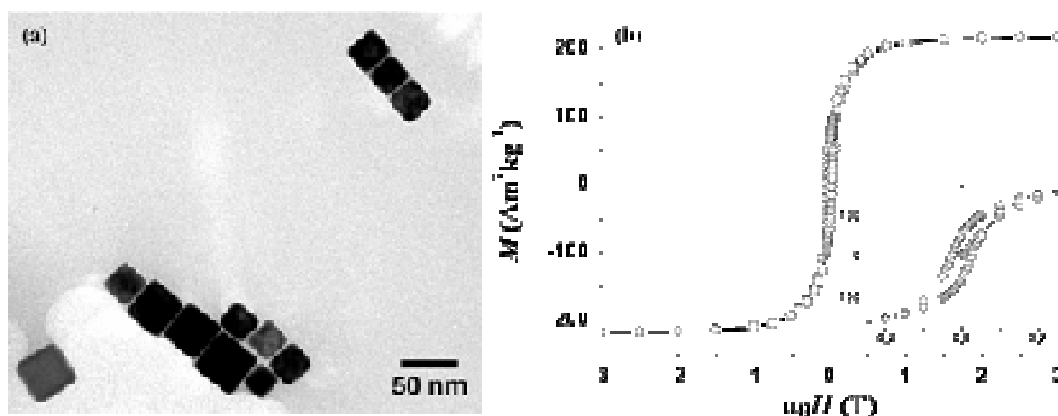


Figure IV.17. (a) Cliché TEM de nanocubes de 30 nm obtenus par mûrissement de germes en présence de 2HDAHCl / 2HDA, (b) cycle d'aimantation à 300K obtenu sur une poudre séchée.

Cette technique d'interférométrie, plus largement détaillée en Annexe, permet d'extraire l'induction magnétique à partir du déphasage du faisceau électronique au passage de l'échantillon.^{34,35} Contrairement à d'autres techniques largement utilisées telles que la microscopie à force magnétique (MFM),³⁶ de Lorentz³⁷ ou par photoémission (PEEM),³⁸ la résolution spatiale de l'holographie électronique permet d'étudier quantitativement les configurations magnétiques dans des objets de quelques dizaines de nanomètres.³⁹

Après avoir présenté succinctement le protocole expérimental suivi et rappelé quelques notions théoriques détaillées au chapitre I, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus, à température ambiante, sur des cubes ferromagnétiques de 30 nm, isolés ou en assemblées de 2 à 4 objets. Les configurations magnétiques déterminées ont été confrontées à des simulations micromagnétiques.

3.1. Protocole expérimental

3.1.1. Holographie électronique

Le déphasage du faisceau électronique au passage de l'échantillon provient des composantes électrostatique (liée au potentiel interne moyen) et électromagnétique. Dans un modèle à une dimension, il est exprimé par :

$$\phi(x) = C_E \int V_0(x, z) dz - \frac{e}{\hbar} \iint B_{\perp}(x, z) dx dz$$

avec x la direction dans le plan de l'échantillon, z la direction de propagation du faisceau, C_E une constante liée à la tension accélératrice du microscope ($7.26 \cdot 10^6 \text{ rad.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à 200 kV), V_0 le potentiel électrostatique dans l'échantillon et B_{\perp} la composante de l'induction perpendiculaire à x et z .

N'étant, dans notre cas, intéressés que par la composante magnétique, il est nécessaire de s'affranchir du déphasage dû au potentiel interne. Pour ce faire deux hologrammes sont enregistrés, correspondant à deux états de rémanence opposés $+S$ et $-S$ où seul le signe de B_{\perp} va être affecté (cf Figure IV.18). Ces deux états rémanents opposés sont respectivement obtenus après saturation de l'échantillon sous l'effet de champs magnétiques H_1 et H_2 produits par la lentille objectif du microscope. Eteinte lors de l'acquisition des hologrammes, celle-ci permet de créer un champ magnétique variable de 2 T maximum.

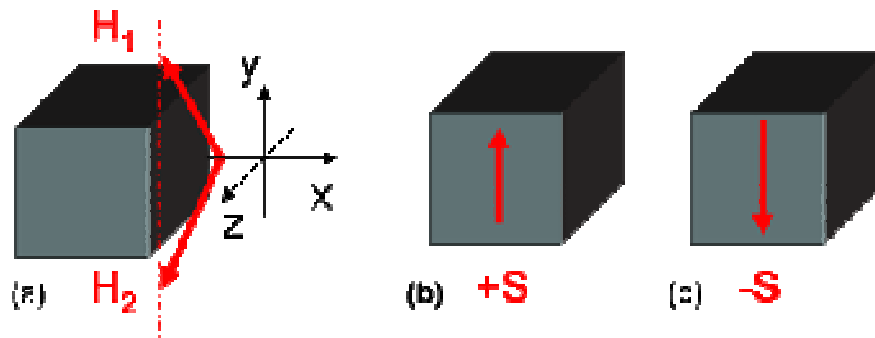


Figure IV.18. Vues schématisées du protocole expérimental appliqué. (a) Un champ H_1 de 2T est appliqué à $+45^\circ$ du plan (xy) de l'échantillon conduisant à l'état rémanent (b) $+S$. Puis un champ H_2 de 2T est appliqué à -45° du plan (xy) conduisant à l'état rémanent (c) $-S$.

Les hologrammes ainsi acquis permettent, après leur demi-soustraction, d'annuler la composante électrostatique et ainsi de ne conserver que le déphasage induit par l'induction

magnétique :

$$\frac{\phi_{+S}(x) - \phi_{-S}(x)}{2} = -\frac{e}{\hbar} \iint B_{\perp}(x, z) dx dz$$

Un traitement d'images permet de réaliser cette demi-soustraction puis d'en déduire une cartographie de l'induction dans le plan de l'échantillon.

3.1.2. Simulations micromagnétiques

Nous avons comparé les configurations magnétiques déterminées expérimentalement à celles obtenues par simulations micromagnétiques. L'algorithme OOMMF⁴⁰ utilisé est basé sur l'équation Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), qui décrit l'évolution dynamique de l'aimantation, dans un espace de calcul discrétisé en cellules élémentaires. La taille de ces cellules élémentaires doit être inférieure à la longueur d'échange dans le matériau (environ 3 nm pour le fer) pour décrire correctement les configurations magnétiques d'équilibre. Nous avons discrétisé l'espace en cellules de 2 nm et vérifié que ce compromis entre temps de calcul et précision n'influencait pas les résultats obtenus.

Des cartographies vectorielles de l'aimantation M et du champ magnétique H , induit par l'objet, sont simulées par OOMMF (cf Figure IV.19a-b). Pour comparer ces données à l'induction magnétique B obtenue par holographie nous avons à la fois sommé les vecteurs M et H de chaque cellule et moyenné ces valeurs sur l'épaisseur magnétique (traversé par le faisceau électronique, cf Figure IV.19c).

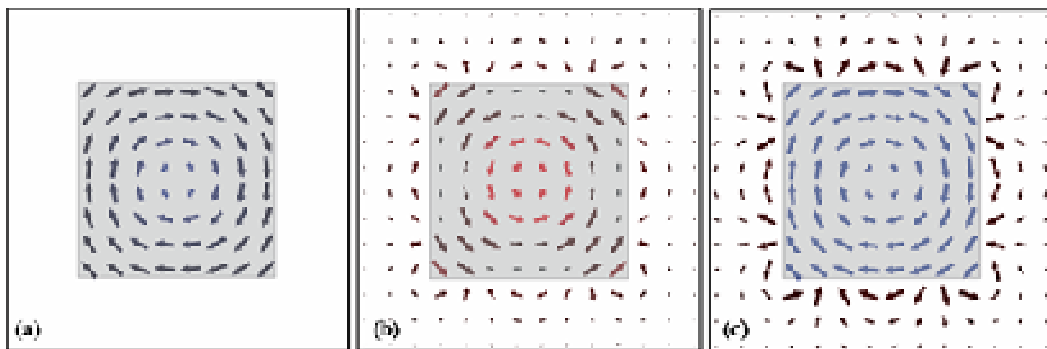


Figure IV.19. Cartographies vectorielles de (a) l'aimantation magnétique M , (b) du champ total H , et (c) de l'induction magnétique moyennée sur un cube de fer de 30nm.

Les dimensions des cubes simulés sont obtenues à partir d'images TEM. Les cotes dans le plan sont directement mesurées, en revanche, l'épaisseur est déduite en faisant l'hypothèse que les objets sont parfaitement cubiques. Les états rémanents « +S » et « -S » ont été calculés après saturation sous les champs H_1 et H_2 de même amplitude et direction que ceux appliqués expérimentalement. On effectue la demi-soustraction des cartographies d'induction des états simulés « +S » et « -S » pour pouvoir ainsi comparer simulations et

résultats expérimentaux. Les paramètres de simulations utilisés sont résumés dans le Tableau IV.9.

Aimantation à saturation M_s ($A.m^{-1}$)	Constante d'échange A ($J.m^{-1}$)	Constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 ($J.m^{-3}$)	Facteur d'amortissement α	Taille de cellule nm
1.72×10^6 (i.e. $220 Am^2 kg^{-1}$)	2.1×10^{-11}	4.8×10^4	0.5	2

Tableau IV.9. Récapitulatif des paramètres de simulations utilisés dans ce travail. Toute modification de l'un de ces paramètres est explicitement citée dans le texte.

3.1.3. Configurations magnétiques théoriques de cubes de fer

Les configurations magnétiques adoptées par un objet sont, comme nous l'avons décrit au chapitre I, celles qui minimisent son énergie totale. Pour des matériaux massifs, cela conduit à la structuration en domaine magnétique et la présence de domaine de fermeture pour diminuer l'énergie magnétostatique. Pour des particules nanométriques cependant, l'énergie d'échange qui domine à faibles distances, tend à aligner les spins, ce qui conduit à des configurations monodomaines (par exemple de type « flower »), souvent parallèle à un axe de facile aimantation. A la transition entre ces deux extrêmes, pour des objets isotropes de taille intermédiaire, la configuration vortex peut apparaître (cf Figure IV.20).

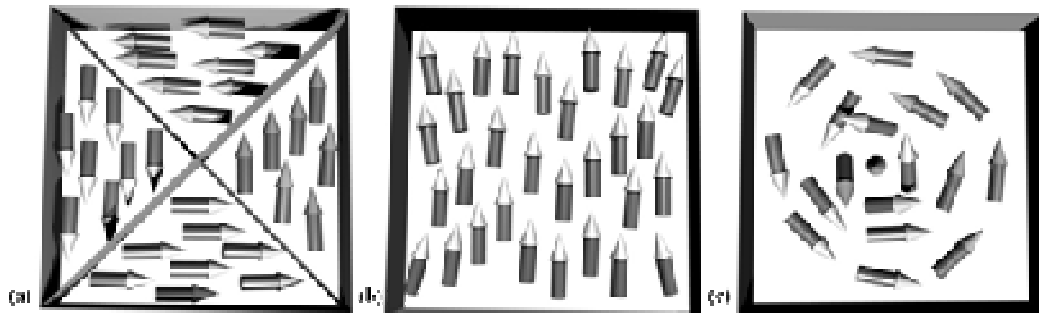
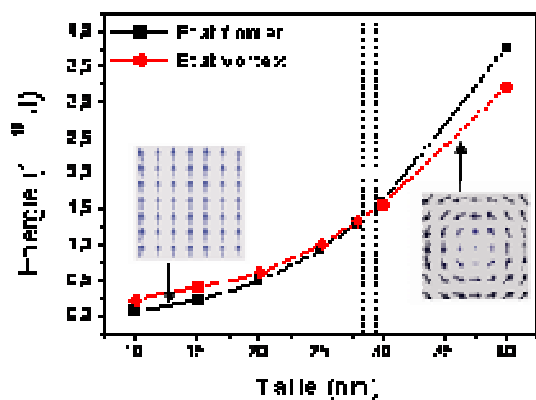


Figure IV.20. Vues schématiques de configurations magnétiques (a) multidomaine, (b) monodomaine flower (c) vortex

En prenant comme paramètres de simulation ceux du fer massif (cf Tableau IV.9) et une anisotropie cubique avec pour axes de facile aimantation les directions $\langle 100 \rangle$ nous avons pu évaluer les énergies de configurations « flower » et « vortex », en l'absence de champ magnétique appliqué, dans un cube de taille a comprise entre 10 et 40 nm. Pour cela les deux configurations magnétiques respectives ont été imposées comme condition initiale d'aimantation, puis le calcul de l'énergie a été effectué pour les paramètres du fer massif (cf Tableau IV.9).



Le diagramme d'énergie en fonction de la taille a du cube présente une transition entre ces deux configurations pour une taille limite égale à 28 nm (cf Figure IV.21) :

* pour $a < 28$ nm : l'état « flower » est énergétiquement stable

* pour $a > 28$ nm : l'état « vortex » est énergétiquement stable.

Figure IV.21. Evolution de l'énergie totale en fonction de la taille du cube pour (a) l'état flower (en rouge) et (b) l'état vortex (en noir).

Cette limite entre un état monodomaine et un état vortex est en bon accord avec différents calculs micromagnétiques de la littérature sur des cubes ferromagnétiques présentant une anisotropie uniaxiale^{41,42}. Ceci pourrait paraître étonnant étant donné que nous avons dans notre cas considéré une anisotropie cubique. Le fer est un matériau doux pour lequel l'énergie d'anisotropie est faible ($K_{MC} = 4.8 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$) et influence finalement peu la configuration adoptée en comparaison des énergies d'échange et dipolaire. La taille limite entre structure flower et vortex est donc peu affectée par le choix d'une anisotropie cubique ou uniaxiale.

3.2. Configuration dans un cube unique de 30 nm : état vortex

Les premiers résultats ont été obtenus pour cube isolé de 30 nm. Une étude HRTEM a révélé un cœur monocristallin de type bcc entouré d'une couche d'oxyde d'environ 2 nm (cf

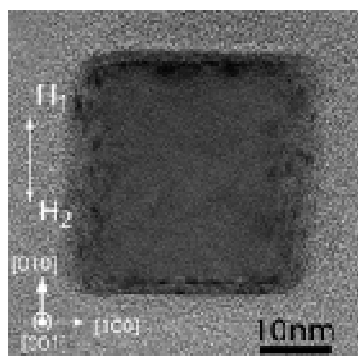


Figure IV.22). Cette couche résulte du rapide passage à l'air de l'échantillon lors de l'introduction dans le sas du microscope. Les paramètres de maille ne nous permettent pas de trancher sur la nature de cette couche ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4). Il est cependant probable que tout comme Liz-Marzan *et al.*⁴³ nos cubes de fer soient entourées d'une couche de magnétite (Fe_3O_4).

Figure IV.22. Clichés TEM du cube isolé étudié par holographie électronique. Les projections des champs H_1 et H_2 appliqués sont figurées.

3.2.1. Résultats expérimentaux

Le cube est saturé par application des champs H_1 et H_2 de 2 T dont les projections dans le plan sont indiquées sur l'image TEM (cf Figure IV.18 et Figure IV.22a). L'image de phase obtenue après soustraction des deux hologrammes « +S » et « -S », est présentée Figure IV.23a. Nous y avons fait figurer des lignes d'isophases de 0.05 rad qui se resserrent au centre du cube. La cartographie vectorielle de l'induction, déduite de la précédente image de phase, est présentée Figure IV.23b. Plusieurs observations peuvent être faites :

- (i) les vecteurs présentent une symétrie autour d'un axe parallèle à \vec{z} , légèrement décalé par rapport au centre de l'objet.
- (ii) La composante planaire de l'aimantation diminue progressivement pour être quasi nulle au cœur du cube : l'aimantation présente donc une composante hors plan

Ces observations indiquent la présence d'un état vortex, état magnétique particulier ⁴⁴ (cf chapitre D). Les simulations magnétiques réalisées sur un cube de 30 nm en considérant les paramètres du fer massif (cf Tableau IV.9) conduisent à des résultats similaires (cf Figure IV.23c).

La configuration vortex permet de confiner les lignes de flux magnétiques dans la matière est ainsi de limiter l'énergie dipolaire. La morphologie cubique ne permet pas une parfaite fermeture du flux magnétique dans l'objet, ce, malgré la configuration vortex adoptée. Nous pouvons observer des lignes de fermeture de flux au niveau des coins du cube autant expérimentalement que par simulations (cf inset Figure IV.23b-c). Il est intéressant de noter que la technique d'holographie magnétique a une résolution spatiale suffisante pour observer ce phénomène local, qui ne s'étend que sur quelques nanomètres.

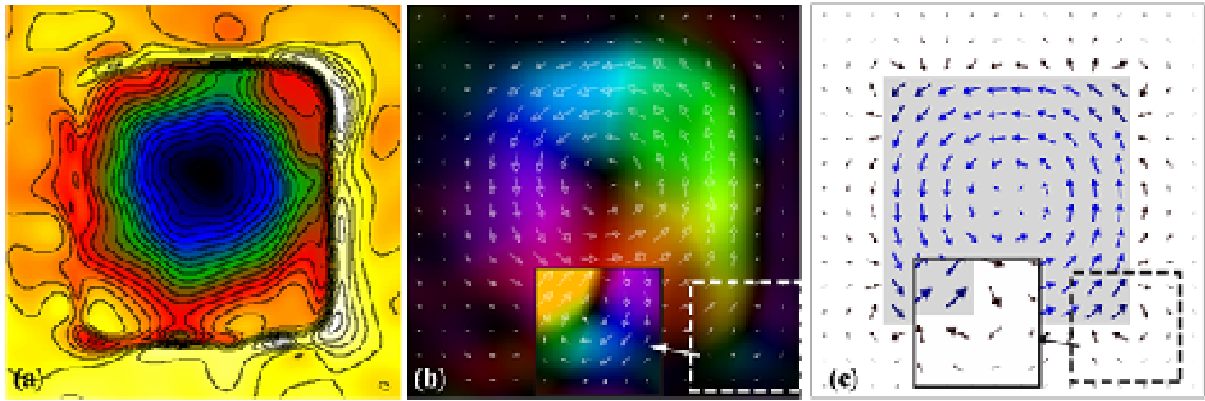


Figure IV.23. (a) Image de phase correspondant aux lignes de champ magnétique. Les isophases de 0.05 rad sont indiquées. (b) Cartographie de l'induction magnétique dans le plan, les vecteurs induction répondent à un code couleur en fonction de leur direction. (c) Simulation micromagnétique correspondante.

Si l'holographie ne nous donne un accès direct qu'à la projection de l'induction dans le plan de l'échantillon, les simulations micromagnétiques nous permettent de sonder la composante hors plan. La Figure IV.24, résultat de simulations, permet ainsi une visualisation en 3D des moments magnétiques du cube, leurs composantes hors plan sont représentées par le code couleur indiqué.

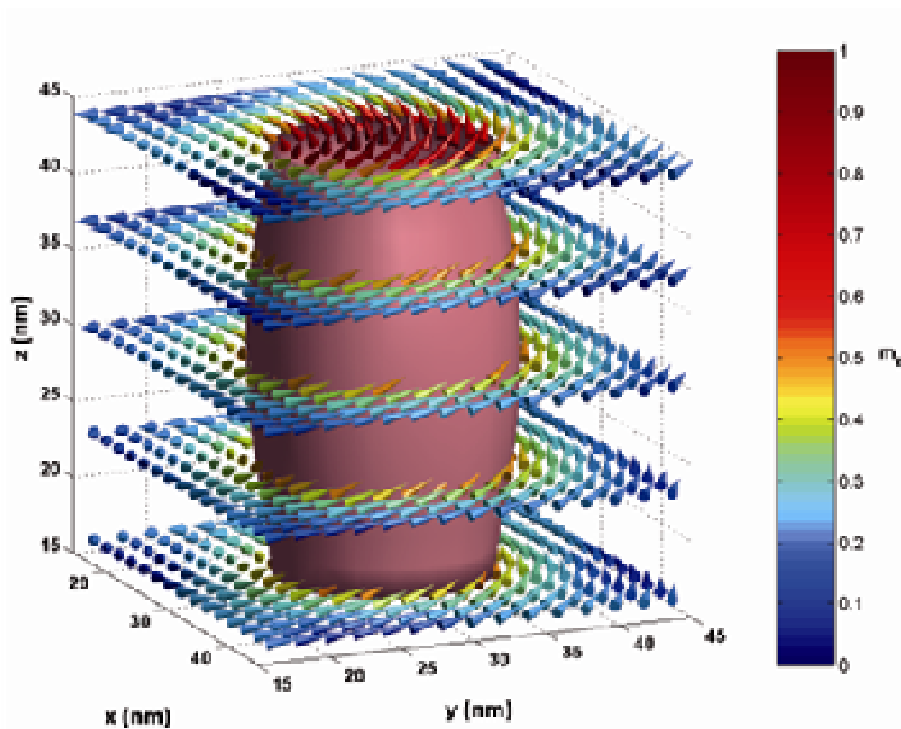


Figure IV.24. Représentation 3D de l'aimantation d'un cube unique de 30 nm , obtenue par simulation micromagnétique en considérant $M_S = 1.72 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$, $A = 2.1 \times 10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$ et $K = 4.8 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$. Le code couleur indique la composante suivant z . La surface iso aimantation (M_z normalisé = 0.5) est représenté en rose.

3.2.2. Influence des paramètres de simulation

Etant donné l'importance que revêtent les résultats des simulations micromagnétiques, notamment sur la détermination de la nature de la configuration, il est important de sonder l'influence des paramètres de simulation utilisés, résumés dans le Tableau IV.9.

3.2.2.1. Effet de forme

Le cube de fer observé présente, d'après les clichés TEM, une taille suffisante à l'établissement de l'état vortex, *i.e.* $a = 30$ nm. (cf Figure IV.21 et Figure IV.22). Si la longueur et la largeur du cube sont effectivement projetées, son épaisseur reste cependant indéterminée. Une étude statistique sur une population de cubes nous a permis de déterminer un rapport d'aspect inférieur à 1.1. Nous avons donc dans un premier temps mené nos calculs micromagnétiques en considérant notre objet comme un cube parfait, *i.e.* présentant trois dimensions identiques de 30 nm. L'impact de cette hypothèse est relativement faible car des épaisseurs de 30 ± 8 nm conduisent à cette même configuration vortex. Au-delà de cette gamme, une configuration monodomaine, de type « flower » est observée. Notre objet présente donc des dimensions de $30 \times 30 \times (30 \pm 8)$ nm.

3.2.2.2. Effet des paramètres magnétiques

Etant donné la bonne cristallinité du cœur magnétique (de type bcc), la constante d'anisotropie magnétocristalline K_I a été assimilée au K_{MC} du fer (0.48×10^5 J.m⁻³). La constante d'échange A a été assimilée à la valeur du fer massif (2.1×10^{-11} J.m⁻¹). Nous avons jusqu'alors supposé que l'aimantation à saturation correspondait à celle du fer massif en nous référant aux mesures SQUID ($M_S = 217$ A.m².kg⁻¹_{Fe}, *i.e.* 1.69×10^6 A.m⁻¹) à 300K. Nous avons cependant déjà évoqué les incertitudes liées à ces mesures, et notamment les erreurs de micro-analyse, aussi avons-nous évalué la validité d'une telle hypothèse. Pour des aimantations à saturation dans la gamme $1.5 \times 10^6 \leq M_s \leq 1.72 \times 10^6$ A.m⁻¹, les calculs montrent que la structure vortex reste énergétiquement stable. En deçà, une structure flower apparaît. Notre cube, présentant expérimentalement une configuration vortex, a donc une aimantation à saturation comprise dans cette gamme, soit entre 87 et 100% de l'aimantation du fer massif.

3.2.3. Etude quantitative du vortex

L'une des caractéristiques de l'état magnétique vortex est la largeur de son cœur. Nous avons adopté la convention de la largeur à mi-hauteur de la composante normale. N'ayant pas accès à cette composante normale par holographie magnétique, nous allons devoir confronter résultats et simulations micromagnétiques.

A partir de la cartographie vectorielle de l'induction (cf Figure IV.25a), obtenue par holographie, nous pouvons réaliser un profil, passant par le centre du vortex, de l'induction B_{xy} (cf Figure IV.25c). Nous avons comparé ce profil expérimental à des profils simulés, calculés à partir des normes des composantes B_x et B_y en chaque cellule. Nous présentons sur la Figure IV.25c, superposés au profil expérimental, deux profils déterminés pour une aimantation à saturation :

- (i) égale à celle du fer massif ($M_S = 1.72 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$)
- (ii) réduite de 4 % ($M_S = 1.65 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$)

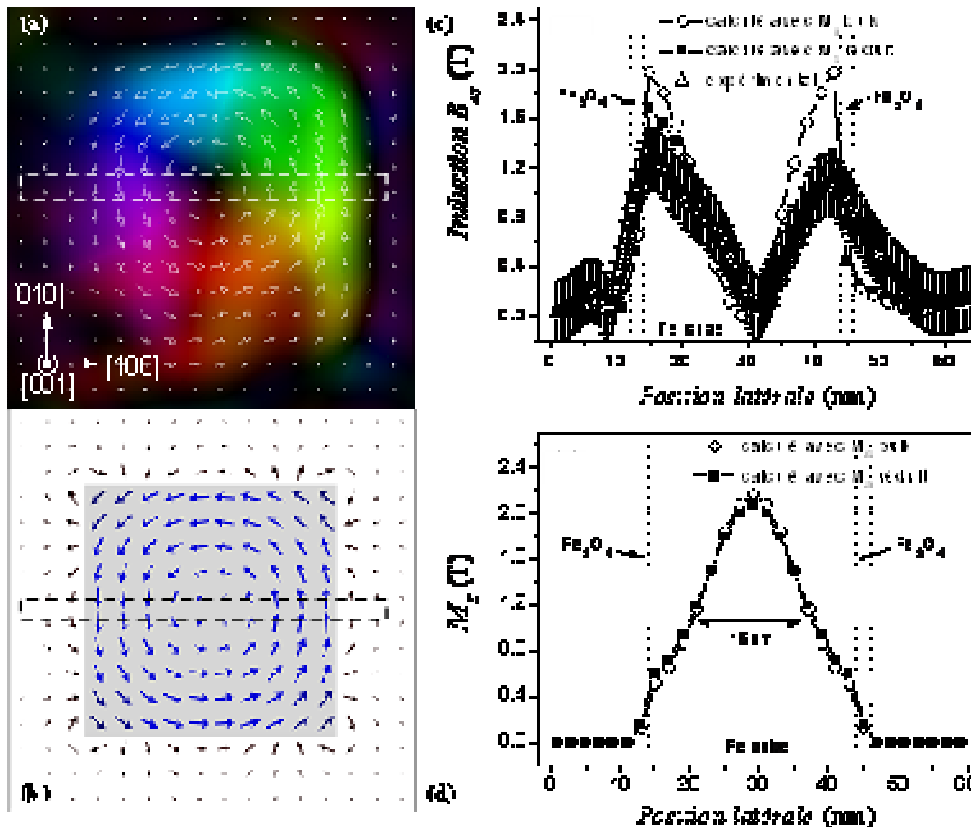


Figure IV.25. Profil du cœur de vortex avec (c) les composantes de l'induction dans le plan (001) i.e. (xy) et (d) la composante normale de l'aimantation (i.e. suivant $[001]$). Les simulations ont été réalisées pour deux valeurs de M_S 1.72×10^6 et $1.65 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$

La réduction de l'aimantation à saturation de 4% conduit à un meilleur accord avec le profil expérimental. Nous pouvons remarquer également que, conformément à la structure vortex, la composante de l'induction dans le plan B_{xy} s'annule au cœur du vortex, les spins adoptant une composante normale. L'accord relatif entre les profils simulés et expérimentaux de la composante B_{xy} nous permet de déduire que les simulations micromagnétiques sont en bon accord avec la structure observée expérimentalement. Il nous est dès lors possible d'estimer la taille du cœur de vortex en étudiant le profil de la composante normale de l'aimantation issue des simulations. La Figure IV.25d présente cette composante normale. En postulant que la largeur d'un vortex est la largeur à mi-hauteur de la composante normale, elle peut être estimée à 16 nm pour les deux simulations. Sur la représentation 3D de l'aimantation simulée pour $M_S = 1.72 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$, nous pouvons noter un rétrécissement du vortex au niveau des faces du cube (la largeur du cœur n'est alors plus estimée qu'à 14 nm, Figure IV.24). Les moments tendent à s'aligner avec la surface pour minimiser ainsi l'énergie dipolaire. Grâce à cette étude couplée entre holographie électronique et simulations micromagnétiques, nous avons pu estimer de manière quantitative ce cœur de vortex.

3.3. Effet des interactions magnétiques sur les configurations stables

3.3.1. Cubes alignés en interaction

Des expériences similaires ont été menées sur des cubes de 30 nm dont les faces (100) sont en regard et séparées de 2.5 nm, cet espace étant possiblement comblé par les ligands (cf Figure IV.26a). L'état rémanent « +S » (respectivement « -S ») est obtenu après application d'un champ H_1 (H_2) de 2 T à $+45^\circ$ (-45°) de l'axe [001] et dont la projection dans le plan (001) est indiquée sur la Figure IV.26a.

L'image de phase (cf Figure IV.26b) indique que l'induction magnétique est parallèle à l'axe [100] dans les cubes. La fermeture de flux se fait à l'extérieur des objets. Les cartographies vectorielles expérimentales et simulées (cf Figure IV.26c-d) confirment ce résultat. Les deux cubes, sous l'effet des interactions dipolaires, se comportent comme un aimant unique, l'aimantation étant parallèle à l'alignement des cubes, et ce même avant l'application de tout champ magnétique. La seule déviation observée à cette description est la légère courbure prise par l'induction magnétique à proximité de la couche organique, des charges magnétiques locales y étant présentes.

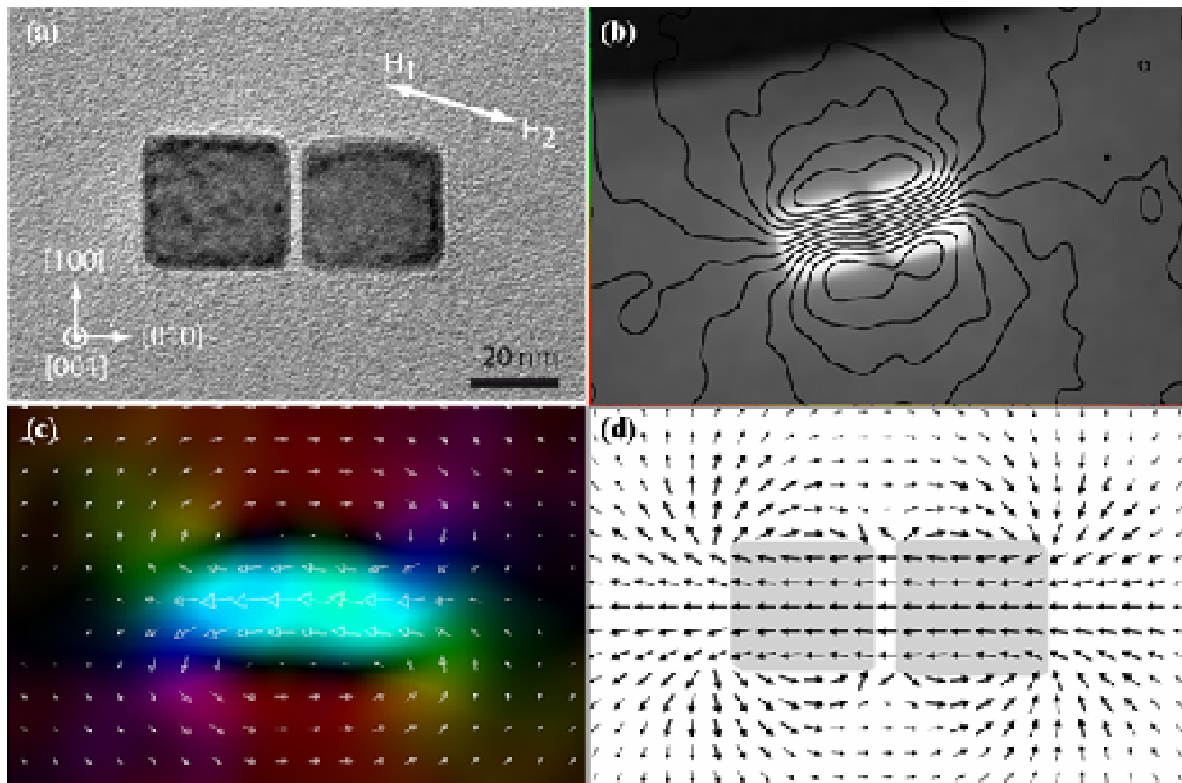


Figure IV.26. (a) Cliché TEM de 2 cubes de 30 nm avec leurs faces (100) en regard et espacés par une couche organique de 2.5 nm. (b) Image de phase correspondant à la contribution magnétique. Les lignes isophases de 0.05 rad sont indiquées. (c) Cartographie de l'induction magnétique dans le plan. (d) Simulation micromagnétique correspondante.

Des résultats similaires ont pu être obtenus pour un alignement de 4 cubes séparés par une couche organique de 1 nm. (cf Figure IV.27).

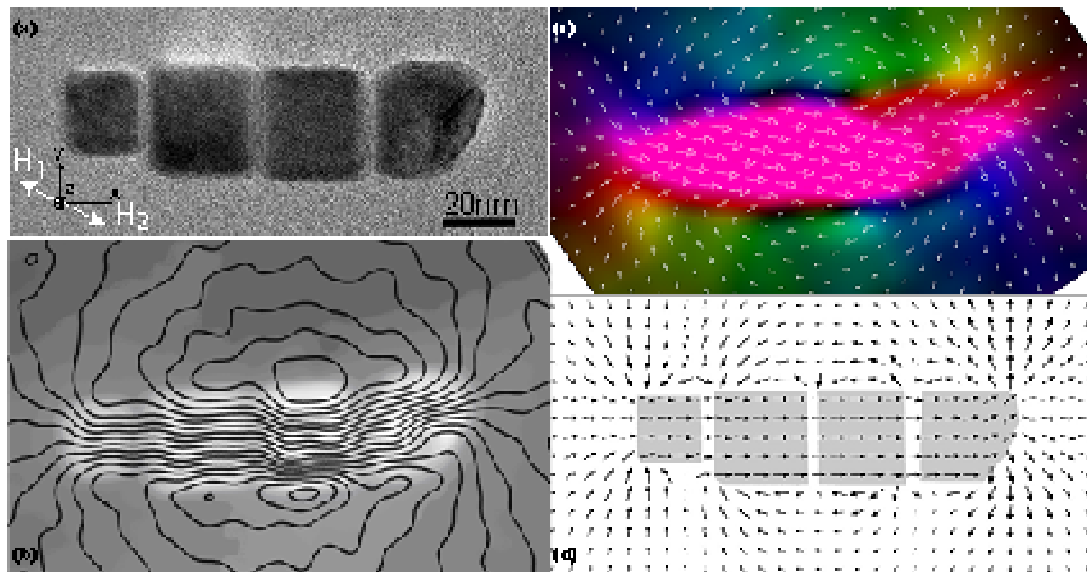


Figure IV.27. (a) Cliché TEM de 4 cubes alignés. Leurs faces (100) sont en regard et espacés par une couche organique de 2 nm. (b) Image de phase correspondant à la contribution magnétique. Les lignes isophases de 0.05 rad sont indiquées. (c) Cartographie de l'induction magnétique dans le plan. (d) Simulation micromagnétique correspondante.

Nous pouvons voir que les lignes isophases ne sont pas parfaitement confinées dans les deux cubes, contrairement aux isophases observées dans les quatre cubes alignées, qui épousent les formes des cubes. Ceci s'explique par la configuration vortex adoptée dans le premier cas. Les simulations micromagnétiques montrent en effet que les moments tournent légèrement autour de l'axe [010], *i.e.* l'axe y . Si nous représentons à nouveau la surface iso aimantation pour $M_y = 0.5$, nous observons que le cœur du vortex correspond à la largeur des cubes, soit 30 nm (cf Figure IV.28).

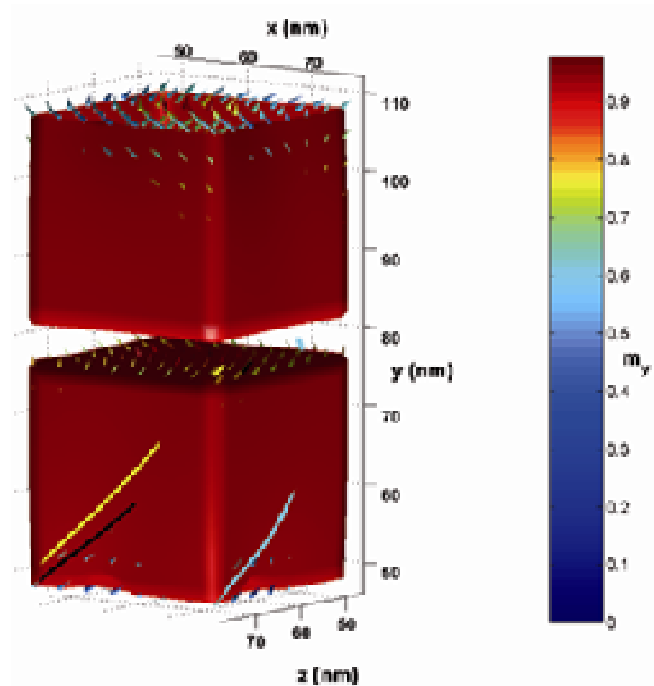


Figure IV.28. Représentation 3D de l'aimantation d'un cube unique. Le code couleur indique la composante suivant y . La surface iso aimantation (M_z normalisé = 0.5) est représenté en rouge.

Les interactions magnétiques ont donc pour effet de coupler les objets entre eux. Suite à ces observations, nous avons déterminé la distance minimale entre deux objets pour que les interactions dipolaires soient trop faibles pour induire de telles configurations (cf Figure IV.29).

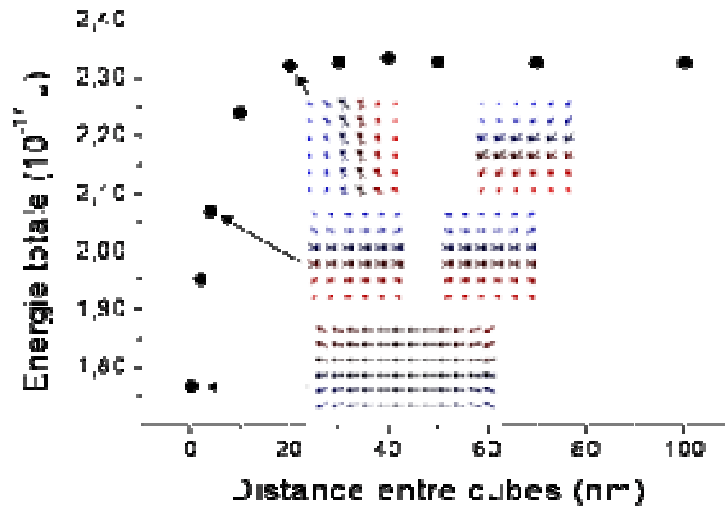


Figure IV.29. Configurations énergétiques stables en fonction de la distance entre 2 cubes alignés. Le code couleur réfère à la composante M_z de l'aimantation.

Sans champ magnétique appliqué, deux cubes de 30 nm, dont les faces (100) sont en regards, présentent des états vortex couplés pour des distances inférieures à 20 nm. Au-delà de 20 nm, les configurations magnétiques sont indépendantes et l'énergie du système est stable. Les interactions magnétiques deviennent donc négligeables pour une distance environ égale à la taille de l'objet.

3.3.2. Quatre cubes en empilement compact

Nous avons également pu observer 4 cubes en arrangement compact, leurs faces (100) et (010) étant en regards et espacées par une couche organique de moins d'1 nm (cf Figure IV.30a). L'hologramme « +S » (respectivement « -S ») est obtenu après application d'un champ H_1 (H_2) de 2 T à $+45^\circ$ (-45°) de l'axe [001] et ayant pour projection [1-10]. Comme dans le cas du cube unique, l'induction présente une symétrie autour d'un axe normal au plan de projection et situé au centre des 4 cubes (cf Figure IV.30b-d et Figure IV.31). Les calculs micromagnétiques sont en accord avec la cartographie vectorielle de l'induction obtenue expérimentalement. Contrairement au cas du cube unique, nous ne sommes pas face à un état vortex, mais face à une configuration en fermeture de flux magnétique. La simulation montre en effet que les moments magnétiques au centre de l'arrangement ne sortent pas du plan (001), même à proximité de l'axe de symétrie. Cette configuration de fermeture de flux est similaire aux boucles d'inductions observées sur des arrangements de nanoparticules en anneaux^{45,46}.

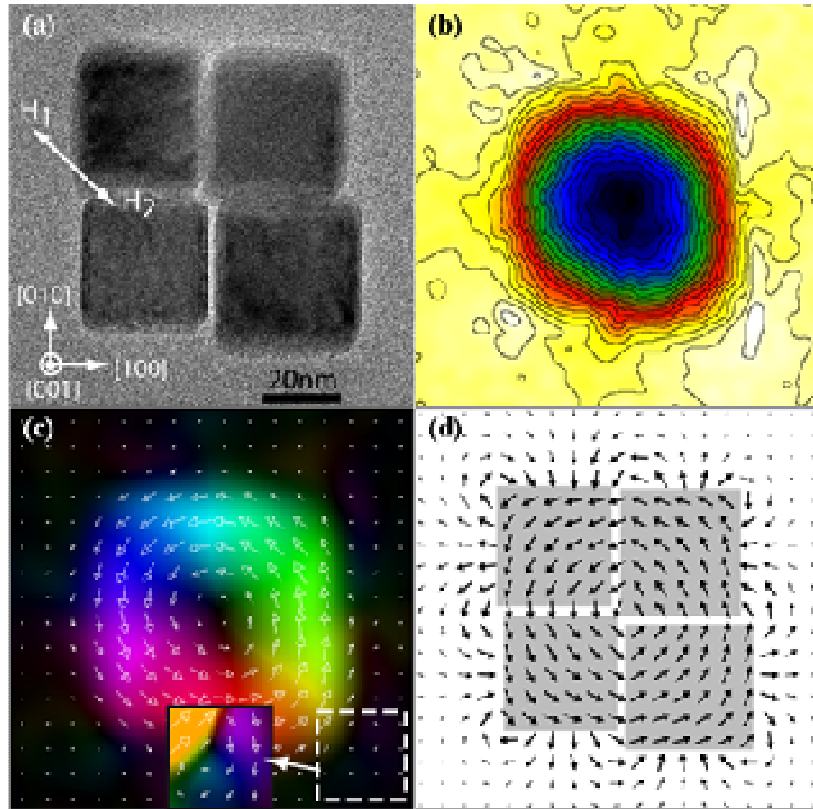


Figure IV.30. (a) Cliché TEM de 4 cubes en empilement compact. Leurs faces $\{100\}$ sont en regard et espacés par une couche organique de 2 nm. (b) Image de phase correspondant à la contribution magnétique. Les isophases de 0.05 rad sont indiquées. (c) Cartographie de l'induction magnétique dans le plan. (d) Simulation micromagnétique correspondante.

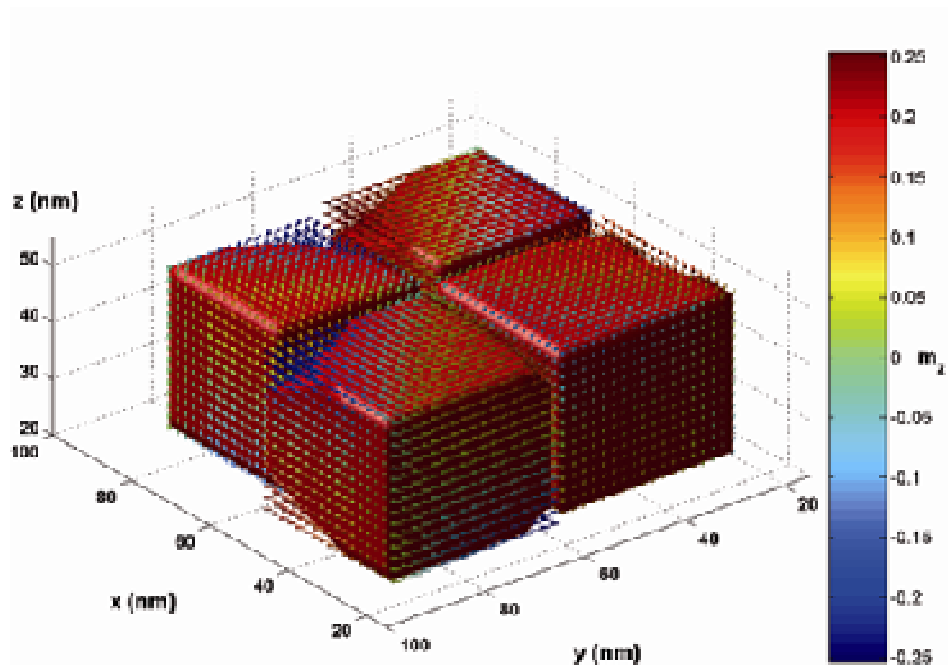


Figure IV.31. Visualisation 3D de la configuration magnétique de l'empilement de 4 cubes. Le code couleur correspond à la composante de l'aimantation suivant z . La surface iso aimantation $M_{xy} = 99\%$ est représentée en rouge.

Conclusion :

La qualité des objets étudiés, *i.e.* monocristallinité et dispersion, ajoutée à la résolution spatiale nanométrique de l'holographie électronique nous a permis de sonder des configurations magnétiques particulières telles que la configuration vortex. Une confrontation avec des simulations magnétiques a conduit à l'estimation quantitative du cœur de vortex. Une autre étude a mis en lumière l'effet des interactions magnétiques sur les configurations rémanentes stables d'objets assemblés.

Cette technique d'holographie électronique, couplée à des simulations micromagnétiques ouvre des voies intéressantes pour l'étude fondamentale des propriétés magnétiques de nano-objets. De futures études sur des objets de tailles inférieures sont en prévision afin d'observer les configurations monodomaines adoptées, mais également à plus longue échéance le processus de renversement de l'aimantation *in situ*.

Conclusion générale

Les propriétés magnétiques de nanoparticules de fer de 1.5 à 30 nm ont été étudiées à par SQUID, spectroscopie Mössbauer et holographie électronique. Toutes ces analyses ont mis en évidence la qualité des particules synthétisées, notamment leur aimantation proche de celle du fer massif et ce même pour des germes de moins de 2 nm. Le choix de la synthèse par voie organométallique s'est donc révélé judicieux.

La détermination de propriétés essentielles pour de futures applications en hyperthermie reste un défi à relever : (i) l'aimantation à saturation est sujette à caution du fait des incertitudes liées à la technique de microanalyse, (ii) la présence d'interaction perturbe les estimations quantitatives de l'anisotropie effective, la constante de relaxation limite et des comportements magnétiques (*i.e.* superparamagnétiques, ferromagnétiques). La confrontation de plusieurs méthodes d'analyse est essentielle. Pour les particules de 5.5 nm, elles s'accordent cependant sur la valeur de la constante d'anisotropie effective.

La technique d'holographie électronique, couplée à des simulations micromagnétiques permet une observation et une analyse quantitative de configurations particulières. Un état vortex a pour la première fois été observé dans un cube de 30 nm, non supporté.

- ¹ [Respaud 2003] N. Cordente, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6358- 6365.
- ² [Margeat] O. Margeat, M. Respaud, C. Amiens, P. Lecante, B. Chaudret, soumis à *Phys. Rev. B*
- ³ [Chakraverty 2005] S. Chakraverty, M. Bandyopadhyay, S. Chatterjee, S. Dattagupta, A. Frydman, S. Sengupta and P.A. Sreeram, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 054401
- ⁴ [Bødker 1994] F. Bødker, S. Mørup, and S Linderøth, *Phys. Rev. Lett*, **1994**, *72(2)*, 282-285
- ⁵ [Bødker 1994] F. Bødker, S. Mørup, *Hyperfine interact*, **1994**, *93 (1)*, 1421-1425
- ⁶ [Thèse Margeat] O. Margeat, Thèse "Effets de taille et de surface sur les propriétés physiques de nanoparticules superparamagnétiques", Université Paul Sabatier, Toulouse, **2005**
- ⁷ [Furubayashi] T. Furubayashi, I. Nakatani, *IEEE. Trans. Magn.*, **1990**, *26*, 1855
- ⁸ [Iglesias 2001] O. Iglesias, A. Lamarta, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 184416
- ⁹ [Coey 2002] Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche, J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, 2002, *91 (10)*, 8715-8717
- ¹⁰ [Sipr 2004] O. Sipr, M. Kosuth, H. Ebert, *Phys. Rev. B.*, **2004**, *70*, 174423
- ¹¹ [Vega 1999] J.A. Franco, A. Vega, F. Aguilera-Granja, *Phys. Rev. B.*, **1999**, *60*, 434
- ¹² [Luis 2002] F. Luis, J. M. Torres, L. M. Garcia, J. Bartolomé, J. Strankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J. L. Maurice, A. Vaurès, *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, 094409
- ¹³ [Dorman 1998] J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, *J. Phys. C*, **1988**, *21*, 2015 ; [Dormann 1999] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, *202*, 251-267
- ¹⁴ [Kachkachi 2007] M. Azeggagh, H. Kachkachi, *Phys. Rev. B.*, **2007**, *75*, 174410
- ¹⁵ [Stoner Wohlfarth 1948] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1948**, *240A*, 599
- ¹⁶ [Mørup 1995] S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendrisken, S. Linderøth, *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*, 287
- ¹⁷ [Sun 2001] G. A. Held, G. Grinstein, H. Doyle, S. Sun, C. B. Murray, *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, 012408 1-4
- ¹⁸ [Kechrakos 1998] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B.*, **1998**, *58 (18)*, 12169-12177
- ¹⁹ [Bean 1959] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **1959**, *30 (4)*, 120S-129S
- ²⁰ [Bloch 1930] F. Bloch, *Z. Phys.*, **1930**, *61*, 206
- ²¹ [Butler 1972] M.A. Butler, G.K. Wertheim, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B*, **1972**, *5 (3)*, 990-996
- ²² [Köbler 2002] U. Köbler, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 8861-8880
- ²³ [Hendrisken 1993] P.V. Hendrisken, P.A. Lindgård, and S. Linderøth, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48(10)*, 7259-7273
- ²⁴ [Respaud 1999] M. Respaud, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 556-561 ; Thèse « Propriétés magnétiques de nanoparticules de cobalts stabilisées dans un polymère », INSA Toulouse, 1997
- ²⁵ [Dumestre 2004] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, *303*, 821-823
- ²⁶ [Gedanken 2001] G. Kataby, Y. Koltypin, A. Ulman, I. Felner, A. Gedanken, *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, *201*, 191-195
- ²⁷ [Yang 2007] H. Yang, F. Ito, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 09J112
- ²⁸ [Garcia 1998] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida, J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, *189*, 377-383
- ²⁹ [Dormann 1996] J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, R. Cherkaoui, M. Noguès, *Phys. Rev. B*, **1996**, *53 (21)*, 14291-14297
- ³⁰ [Gittleman 1974] J. I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, *Phys. Rev. B.*, **1974**, *9 (9)*, 3891-3897
- ³¹ [Morales 1999] M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, F. Sandiumenge, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3058-3064
- ³² [Muhammed 2004] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalacos, M. Muhammed, *Langmuir*, **2004**, *20*, 2472-2477
- ³³ [ImageJ] <http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>, nous avons utilisé la version ImageJ 1.38s
- ³⁴ [Dunin 2004] R.E. Dunin-Borkowski, M.R. McCartney and D.J. Smith. *Electron holography of nanostructured materials*, Volume 3 de "Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology", pp. 41-100, édité par H S Nalwa (American Scientific Publishers, 2004).
- ³⁵ [Dunin 2004] R.E. Dunin-Borkowski, T. Kasama, A. Wie, S. L. Tripp, M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. J. Harrison, A. Putnis, *Microscopy Res. Tech.*, **2004**, *64*, 390-402.
- ³⁶ [Nozaki 2000] K. Matsuyama, S. Komatsu and Y. Nozaki, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, 4724-4726
- ³⁷ [Schönhense 1999] G Schönhense, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1999**, *11* 9517-9547
- ³⁸ [Wilkinson 1999] K.J. Kirk, J.N. Chapman, C.D.W. Wilkinson, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85*, 5237-5242.
- ³⁹ [Dunin 1998] R. E. Dunin-Borkowski, M.R. McCartney, R. B. Frankel, D. A. Bazylinski, M. Pósfai, P. R. Buseck, *Science*, **1998**, *282*, 1868-1870.
- ⁴⁰ [OOMMF] Donahue M. J. and Porter D. G. 1999 *OOMMF User's Guide, Version 1.0, Interagency Report NISTIR 6376*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Nous avons utilisé la version 1.2a3 de ce code <http://math.nist.gov/oommf/>.
- ⁴¹ [Huber 1998] W. Rave, K. Fabian and A. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *190*, 332-348
- ⁴² [Hertel 2002] R. Hertel, H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, *238*, 185-199

⁴³ [Liz-Marzan 2007] A. Shavel, B. Rodriguez-Gonzalez, M. Spasova, M. Farle, L. M. Liz-Marzan, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3870-3876

⁴⁴ [Wachowiak 2002] A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstern, R. Wiesendanger, *Science*, **2002**, *298*, 577-580

⁴⁵ [Li 2001] S.P. Li, D. Peyrade, M. Natali, A. Lebib, Y. Chen, U. Ebels, L.D. Buda and K. Ounadjela. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, 1102-1105.

⁴⁶ [Dunin 2003] S. L. Tripp, R.E. Dunin-Borkowski, A. Wei, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5591 –5593.

Chap. 5. Mesures d'hyperthermie magnétique



1.	Réalisation d'un banc de mesure d'hyperthermie.	4
1.1.	<i>Génération du champ magnétique alternatif</i>	5
1.1.1.	Principe général.....	5
1.1.2.	Matériel et optimisation de l'électroaimant.....	7
1.1.3.	Caractérisation de l'électroaimant.....	9
1.1.3.1.	<i>Caractérisation pour de faibles courants</i>	10
1.1.3.2.	<i>Caractérisation pour de forts courants</i>	11
1.1.4.	Ajout d'un transformateur résonant.....	12
1.2.	<i>Mesure de l'échauffement d'une solution colloïdale</i>	14
1.2.1.	Choix des sondes et optimisation de la mesure.....	14
1.2.2.	Caractérisation de la résolution thermique.....	15
2.	Etude d'un système modèle : cas des nanoparticules de FeCo.....	17
2.1.	<i>Synthèse et caractérisation des nanoparticules de FeCo</i>	17
2.1.1.	Synthèse par voie organométallique.....	17
2.1.2.	Propriétés magnétiques des nanoparticules.....	19
2.1.2.1.	<i>Aimantation à saturation</i>	19
2.1.2.2.	<i>Champ coercitif et aimantation rémanente</i>	19
2.1.2.3.	<i>Constante d'anisotropie et temps de relaxation</i>	20
2.2.	<i>Détermination expérimentale des propriétés d'hyperthermie</i>	22
2.2.1.	Optimisation des conditions de mesure.....	22
2.2.1.1.	<i>Conditionnement des nanoparticules sous ampoule scellée</i>	22
2.2.1.2.	<i>Détermination expérimentale des SAR</i>	23
2.2.2.	Etude des propriétés d'hyperthermie.....	24
2.2.2.1.	<i>Effet de l'amplitude du champ appliqué</i>	25
2.2.2.2.	<i>Effet de la fréquence sur les SAR</i>	27
2.3.	<i>Interprétation des résultats expérimentaux</i>	28
2.3.1.	Pertes par mouvement brownien.....	28
2.3.2.	Pertes dans le modèle de Stoner-Wohlfarth.....	29
3.	Etudes préliminaires sur les particules de Fe.....	32
3.1.	<i>Propriétés d'hyperthermie de nanoparticules de 5.5 nm</i>	32
3.1.1.	Mesures expérimentales.....	33
3.1.2.	Discussion de ces valeurs.....	35
3.1.2.1.	<i>Constante de relaxation de Brown</i>	36
3.1.2.2.	<i>Constante de relaxation de Néel</i>	36
3.2.	<i>Propriétés d'hyperthermie de nanoparticules de 7.5 nm</i>	38
3.2.1.	Effet de la fréquence d'excitation.....	39
3.2.2.	Effet de l'amplitude du champ appliqué.....	40
3.2.3.	Interprétation des résultats expérimentaux.....	41

Nous avons, dans les chapitres précédents, décrit la synthèse de nanoparticules de fer monodisperses en taille et étudié leurs propriétés magnétiques par des mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative. La détermination de leur constante d'anisotropie nous a notamment permis d'évaluer leur puissance de chauffe théorique, qui reste cependant à valider par des mesures expérimentales.

Le principe de l'hyperthermie magnétique, décrit au chapitre I, repose sur l'élévation de température de cellules tumorales par l'excitation de nanoparticules magnétiques dans un champ alternatif. Avant d'envisager des applications *in vivo*, une connaissance des mécanismes de relaxation des nanoparticules et notamment l'influence des paramètres externes, comme l'amplitude et la fréquence d'excitation, sur la puissance de chauffe est nécessaire. D'un point de vue expérimental, la puissance spécifique absorbée (en anglais SAR) est déterminée à partir de l'élévation de température d'une solution colloïdale sous champ.

Nous allons présenter dans ce chapitre la mise en place d'un banc de mesure d'hyperthermie devant répondre au cahier des charges dressé, *i.e.* (i) l'amplitude et la fréquence du champ magnétique doivent pouvoir être ajustées, (ii) de faibles échauffements doivent pouvoir être détectés. Nous présenterons ensuite les mesures d'échauffement effectuées sur un système modèle que sont des nanoparticules de FeCo, puis une étude préliminaire sur les particules de fer.

1. Réalisation d'un banc de mesure d'hyperthermie.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la plupart des bancs de mesure d'hyperthermie référencés utilisent des bobines refroidies par une circulation d'eau et alimentées par de puissants générateurs RF. Le champ magnétique alternatif généré peut atteindre des amplitudes élevées ($\mu_0 H = 130$ mT) mais ce, pour une seule fréquence de travail.¹

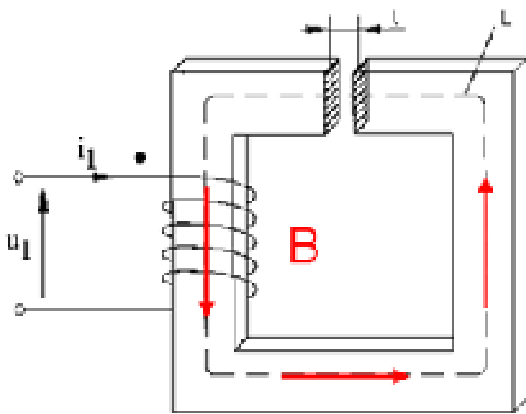
Nous avons pour notre part choisi un cahier des charges différent, à savoir obtenir des fréquences de travail comprises entre 1 et 500 kHz tout en maximisant les amplitudes accessibles. Afin d'atteindre ce but, de rares exemples de mesures d'échauffement en fonction de la fréquence ont mentionné l'utilisation de montages RLC résonants,^{2,3} mais aucune description précise n'était en notre possession. Nous avons donc dû développer et optimiser notre propre montage, basé sur un électroaimant alimenté *via* un amplificateur de puissance large bande. Face aux faibles

puissances théoriques déterminées pour les nanoparticules de fer (cf chapitre IV), notre banc devra de plus permettre la détection de faibles échauffements, le choix des sondes de température devant être adapté en conséquence.

1.1. Génération du champ magnétique alternatif

Nous avons opté pour l'utilisation d'un électroaimant, *i.e.* un bobinage couplé à des pièces polaires (cf Figure V.1), plutôt que d'une simple bobine pour avoir une zone d'homogénéité du champ magnétique la plus grande et accessible possible.

Dans cette configuration, les lignes de champ magnétiques, générés par le passage d'un



courant dans la bobine, sont canalisées par les pièces polaires, permettant ainsi d'obtenir un champ homogène au niveau de l'entrefer (gap) qui peut être

exprimé par la relation :

$$B \approx \frac{\mu_0 Ni}{l}$$

(1)

avec N le nombre de spires, i le courant et l la largeur du gap.

Figure V.1. Vue schématique d'un électroaimant.

1.1.1. Principe général

En première approximation, un électroaimant peut être modélisé par son inductance propre L_0 (proportionnelle à N^2) et sa capacité C_0 (cf Figure V.2a). Cette capacité parasite provient notamment de couplage entre bobinages. Cependant, d'autres facteurs comme la présence du noyau de ferrite (et ses propriétés diélectriques) ou de métaux à proximité peuvent également participer à cette capacité.⁴

L'impédance complexe d'un électroaimant peut, dans ce modèle simple, être exprimée

par :

$$Z_0 = \frac{jL_0\omega}{1 - L_0C_0\omega^2} \quad (2)$$

où ω est la pulsation du courant alternatif et $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C_0}}$ la pulsation propre de résonance.

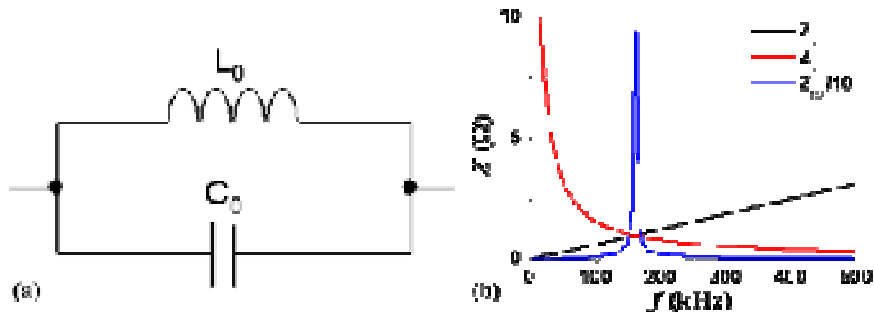


Figure V.2. (a) Représentation schématique d'un électroaimant et (b) variation en fonction de la fréquence des impédances pour une inductance $L_0=1$ mH et une capacité parasite $C_0=1$ nF. L'impédance globale a été divisée par 10 pour une meilleure lecture du graphe.

Les propriétés de l'électroaimant varient avec la fréquence de travail. Ainsi pour $\omega < \omega_0$ (respectivement $\omega > \omega_0$) le courant passe majoritairement par l'inductance (resp. la capacité) qui présente l'impédance la plus faible, le comportement est alors inductif (resp. capacitif) (cf Figure V.2b). Afin que la puissance transmise à l'électroaimant produise effectivement un champ magnétique, ce dernier ne doit être utilisé que pour des fréquences telles que $\omega < \omega_0$.

L'ajout d'une capacité C_1 en série avec l'électroaimant permet de moduler l'impédance totale du circuit :

$$Z = -i \left(\frac{1}{\omega C_1} + \frac{L_0 \omega}{\omega^2 L_0 C_0 - 1} \right) \quad (3)$$

A partir de cette équation, nous pouvons noter que pour des fréquences telles que $\omega < \omega_0$, l'impédance du circuit peut théoriquement être annulée en choisissant :

$$C_1 = \frac{1 - \omega^2 L_0 C_0}{L_0 \omega^2} \quad (4)$$

A la résonance, *i.e.* lorsque C_1 est ajusté, l'impédance du circuit n'est pas strictement nulle. Cette impédance résiduelle, due notamment à la résistance des fils, doit être intégrée à notre modèle par une description plus physique de l'électroaimant :

- (i) en introduisant une résistance en série R_w due aux fils
- (ii) en utilisant un modèle *RLC* complet pour l'électroaimant (cf Figure V.3a).

En supposant que C_1 soit toujours choisie de manière à annuler la partie imaginaire de l'impédance, l'impédance résiduelle à la résonance du circuit est alors donnée par :

$$Z = R_w + \frac{R_0 L_0^2 \omega^2}{R_0^2 \left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + L_0^2 \omega^2} \quad (5)$$

avec R_w la résistance des fils et R_0 la résistance du modèle RLC de l'électroaimant.

Cette fonction, tracée Figure V.3b, présente un maximum à la fréquence propre de l'électroaimant f_0 . Là encore, la nécessité de concevoir un électroaimant tel que sa fréquence propre soit nettement supérieure aux fréquences de travail est mise en évidence.

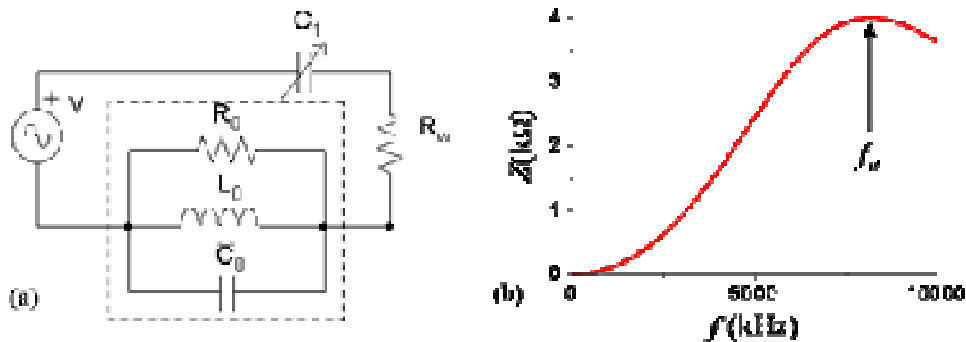


Figure V.3. (a) Représentation schématique du montage électronique en prenant en compte la résistance des fils (R_w) et R_0 la résistance de fuite de l'électroaimant. (b) Exemple de courbe illustrant l'impédance du circuit à la résonance calculée par l'équation (5).

Pour des fréquences de travail $f \ll f_0$ et pour $R \gg L_0 \omega$ (ce qui sera expérimentalement le cas entre 0 et 500 kHz pour notre montage), nous pouvons approximer l'équation (5) par

$$Z \approx R_w + \frac{L_0^2 \omega^2}{R_0} \quad (6)$$

A faible fréquence, l'impédance du circuit augmente donc avec le carré de la fréquence.

1.1.2. Matériel et optimisation de l'électroaimant

Le matériel a été choisi de telle sorte à respecter à la fois le cahier des charges et l'enveloppe budgétaire dont nous disposons. Les pièces polaires, des ferrites Ni-Zn (Epsos, matériau N27, forme en I), ont été choisies pour leurs faibles pertes dans la gamme de travail fixée. Concernant l'alimentation du circuit, nous avons opté pour une alimentation de type

générateur de fonction (Metrix 3240, voltage ± 10 V, fréquence 0-5.1 MHz) couplée à un amplificateur de puissance HSA 4201 (courant ± 2.8 A, voltage ± 150 V, fréquence 0-500 kHz). Ce choix plus économique que les générateurs RF usuels nous permet d'alimenter notre circuit avec un courant de 3 A sur une large plage fréquentielle.

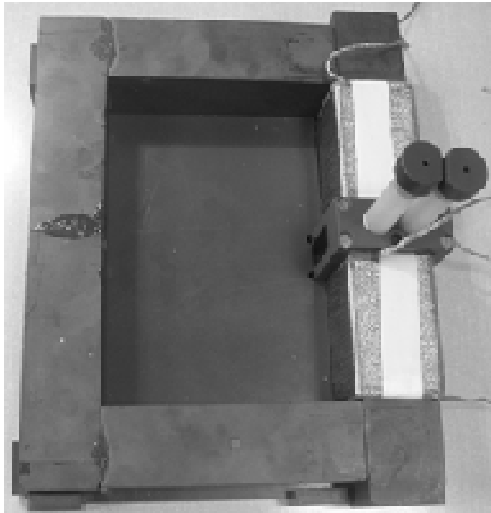
Disposant de ce matériel, l'électroaimant a été optimisé pour une fréquence de travail maximale de 500 kHz avec pour contrainte, imposée par l'amplificateur, que son impédance n'excède pas 50Ω à cette fréquence. Nous allons présenter les principales optimisations effectuées pour répondre à ces critères.

La nature même du fil utilisé doit être optimisée car l'impédance de fils de cuivre, généralement utilisé pour le bobinage, augmente drastiquement à haute fréquence et au passage de forts courants, dû à des phénomènes d'effet de peau et de proximité. L'utilisation de fil de Litz, qui comprend de nombreux fils de cuivre isolés et tressés ensemble, permet de réduire ses problèmes.⁵ Pour notre électroaimant, nous avons choisi d'utiliser un fil de Litz sur mesure composé de 24 brins tressés, chaque brin étant lui-même composé de 10 fils de cuivre de 0.05 mm de diamètre toronnés ($24 \times 10 \times 0.05$, Connect systemes, France). Le choix de ce fil a été crucial pour les propriétés de notre électroaimant, permettant de limiter l'impédance des fils à de très faibles valeurs, comme nous le verrons par la suite.

D'autres paramètres du bobinage doivent également être pris en compte pour limiter l'impédance de notre électroaimant à la résonance. Ainsi, la capacité parasite C_0 augmentant avec le nombre de spires N , un optimum doit donc être trouvé pour conserver une fréquence de résonance propre supérieure à notre gamme d'étude ($f_0 > 500$ kHz) tout en gardant un rapport champ magnétique/courant relativement élevé (cf relation (1)). D'autres améliorations empiriques de ce montage, sont résumées en quelques points :

- (i) le bobinage doit être isolé des ferrites, nous avons pour cela utilisé des gaines plastiques de 1 mm d'épaisseur. Un bobinage à même l'électroaimant augmente les capacités parasites et peut entraîner des points chauds, voire même quelques étincelles au passage d'un fort courant.
- (ii) le bobinage doit être situé du même côté de l'électroaimant que l'entrefer.
- (iii) éviter de superposer les spires, favoriser les bobinages « simple couche »

- (iv) utiliser deux bobines identiques en parallèle, plutôt qu'une seule. Dans cette configuration parallèle, le courant traversant chaque bobine est divisé de moitié mais le nombre de tours doublé. Le ratio champ magnétique/courant est inchangé mais l'impédance résiduelle légèrement diminuée.



Pour une fréquence de travail de 500 kHz et un gap $l = 1.1$ cm (déterminé, comme nous le verrons plus tard, par le diamètre des ampoules à tester), ces règles conduisent à deux bobinages de 25 spires en parallèle. Un ratio champ magnétique / courant de 1.93 mT/A pour un entrefer $l = 1.1$ cm a été établi, en accord avec la relation (1) : $B \approx \mu_0 Ni/l$. La configuration de l'électroaimant ainsi optimisée est illustrée en Figure V.4.

Figure V.4. Photographie de l'électroaimant optimisé. Les deux bobines sont formées de 25 spires de fil de Litz et alimentées en parallèle. L'entrefer est de 1.1cm afin de pouvoir introduire les calorimètres contenant les solutions colloïdales de nanoparticules.

1.1.3. Caractérisation de l'électroaimant

Nous avons vérifié les propriétés de notre électroaimant, à savoir sa fréquence de résonance propre et son impédance résiduelle une fois placé en série avec une capacité C_1 . Le montage électronique utilisé comprend une alimentation (assurée par notre générateur de fonctions seul, pour de faibles courants, ou conjointement avec l'amplificateur de puissance), un oscilloscope (Sefram 5060D) et une sonde de courant (Tektronix, P6021) pour pouvoir relever respectivement la tension et le courant aux bornes de l'électroaimant. Ces valeurs expérimentales de courant et tension nous ont permis de déterminer les variations d'impédance de l'électroaimant en fonction de la fréquence ($Z = u/i$).

1.1.3.1. Caractérisation pour de faibles courants.

La caractérisation de l'électroaimant seul est présentée Figure V.5. La dépendance fréquentielle de l'impédance peut être simplement ajustée par un modèle de type LC , conduisant, suivant l'équation (2), à des valeurs d'inductance propre $L_0 = 0.1$ mH et de capacité parasite $C_0 = 3.5$ pF. Nous pouvons en déduire une fréquence de résonance propre ($f_0 = \omega_0 / 2\pi$) de 8.9 MHz, largement supérieure à notre gamme d'étude.

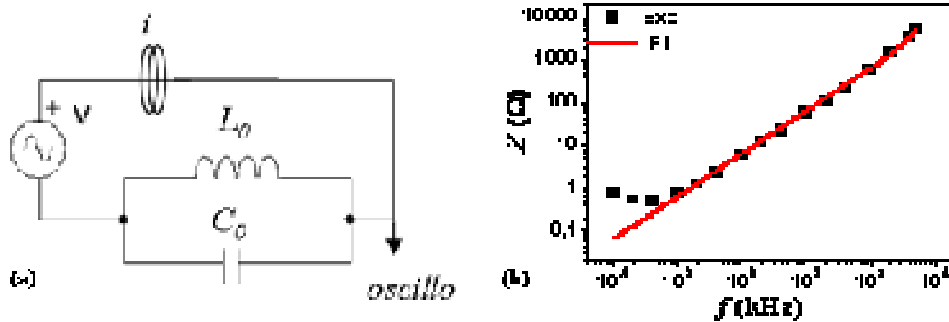


Figure V.5. Schéma de la mesure d'impédance (b) Impédance de l'électroaimant en fonction de la fréquence de travail et son fit utilisant l'équation (2) avec $L_0 = 0.1$ mH et $C_0 = 3.5$ pF.

La Figure V.6 présente les caractéristiques de l'électroaimant cette fois placé en série avec une capacité C_1 ajustable. L'évolution en fréquence de cette capacité série C_1 , optimisée pour amener le circuit à la résonance, a été caractérisée expérimentalement (cf Figure V.6a). Le comportement fréquentiel de C_1 est en accord avec la dépendance théorique calculée à partir de la relation (4) et des valeurs de C_0 et L_0 déterminées précédemment.

L'impédance résiduelle à la résonance présente un comportement en carré de la fréquence, comme prédit par l'équation (6) (cf inset Figure V.6b). L'ajustement entre théorie et expérience conduit à des valeurs $L_0 = 0.1$ mH, $R = 4000$ Ω et $R_w = 0.5$ Ω. L'ajout d'une capacité ajustable, en série de l'électroaimant et les diverses optimisations ont permis de minimiser drastiquement l'impédance du circuit : elle n'est que de 12 Ω pour une fréquence de 500 kHz.

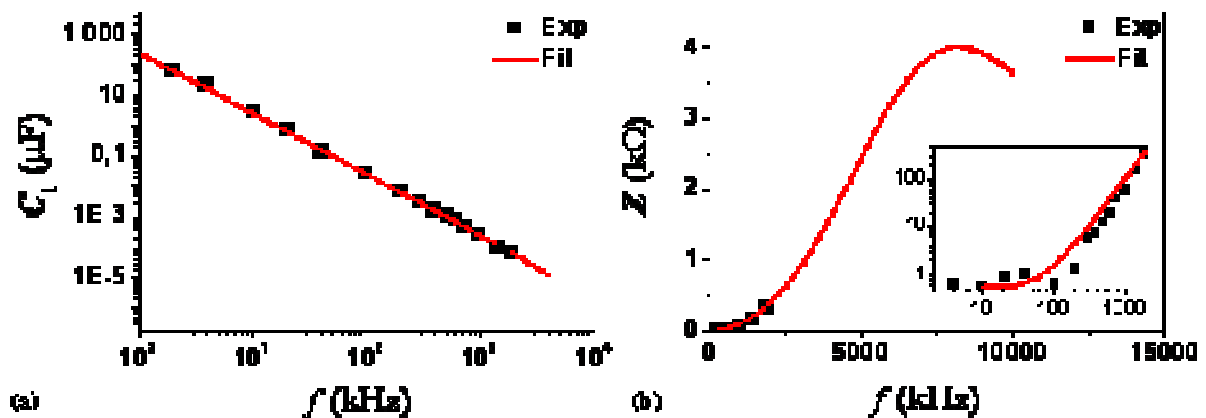
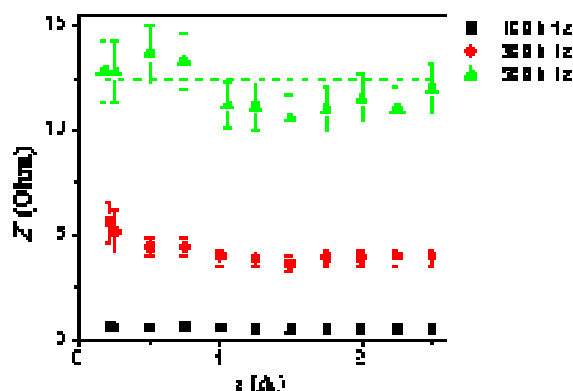


Figure V.6. Evolution en fréquence (a) de la capacité série C_1 et (b) de l'impédance résiduelle à la résonance. Les traits pleins correspondent aux valeurs théoriques déduites des équations (4) et (6) en prenant $L_0 = 0.1$ mH, $C_0 = 3.8$ pF, $R_0 = 8$ k Ω et $R_w = 0.5$ Ω .

1.1.3.2. Caractérisation pour de forts courants.

L'alimentation du circuit est cette fois assurée par le générateur de fonction couplé à l'amplificateur de puissance. La boîte à décade (Centrad, DC05), utilisée jusqu'alors pour ajuster la capacité C_1 , est modifiée pour supporter de fortes puissances, les capacités étant remplacées par des capacités haute tension à disques céramiques (Panasonic, MDU series; Murata, DE series; Epcos, B81123 series). L'impédance du circuit est déterminée à partir du courant mesuré par la sonde Tektronics, et de la tension débitée par l'amplificateur (l'oscilloscope étant directement relié à la sortie moniteur du HSA 4201).



Il est intéressant de noter que l'impédance résiduelle du circuit varie faiblement avec le courant, pour des fréquences de 20 à 500 kHz (cf *Figure V.7*). Les effets de peau ou de proximité ne semblent influencer que faiblement l'impédance de l'électroaimant. Le choix des fils de Litz s'avère donc judicieux.

Figure V.7. Evolution de l'impédance du circuit en fonction du courant appliqué à 100, 300 et 500 kHz. Les traits pointillés correspondent aux valeurs théoriques de l'impédance déduites de (6) avec $L_0 = 0.1$ mH, $R_0 = 8$ k Ω et $R_w = 0.5$ Ω .

Etant donné le ratio champ magnétique / courant de 1.93 mT/A et l'impédance de l'électroaimant, un champ magnétique de 4.8 mT peut être généré à 100, 300 et 500 kHz par une puissance de respectivement 3.4, 31 et 75 W.

1.1.4. Ajout d'un transformateur résonant

Après optimisation de notre électroaimant et minimisation de son impédance (0.56Ω à 100 kHz), le champ magnétique généré n'est plus limité que par le courant maximal délivré par l'amplificateur de courant (2.8 A), et pourrait donc être augmenté pour des fréquences inférieures à 100 kHz. Pour ce faire, nous avons ajouté dans le circuit un transformateur de courant (cf Figure V.8).

Le principe d'un transformateur est assez simple, un noyau de ferrite canalise les lignes de champ induit par les N_1 spires du primaire, traversées par le courant i_1 . Ce champ va générer un courant i_2 au travers des N_2 spires du circuit secondaire tel que :

$$N_1 i_1 = N_2 i_2 \quad (7)$$

Nous avons réalisé un transformateur composé des mêmes matériaux que notre électroaimant (*i.e.* fil de Litz, ferrite Ni-Zn, gaine plastique) et comportant 20 spires au primaire (N_1) et 4 spires au secondaire (N_2). Nous pouvons donc espérer une amplification du courant d'un facteur 5. En suivant une optimisation analogue à celle de notre électroaimant nous travaillons avec une capacité C_2 en série (cf Figure V.8b). Pour atteindre la résonance de ce circuit primaire, l'interrupteur K est fermé, isolant ainsi le transformateur, et la valeur de C_2 est ajustée. L'interrupteur est ensuite ouvert pour connecter les circuits et ajuster la valeur de C_1 .

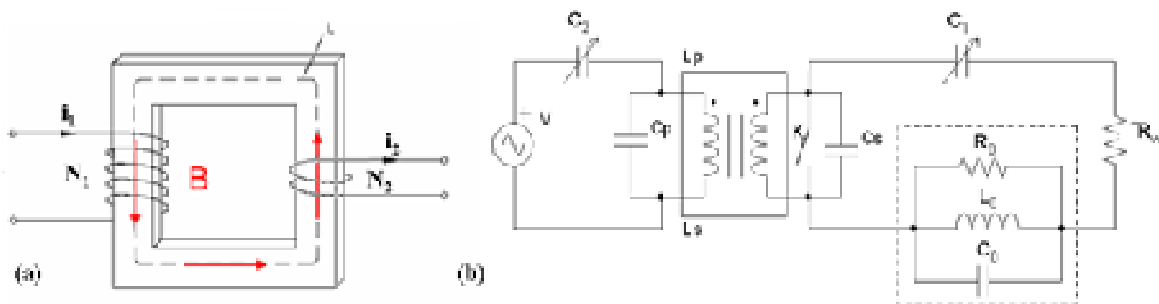
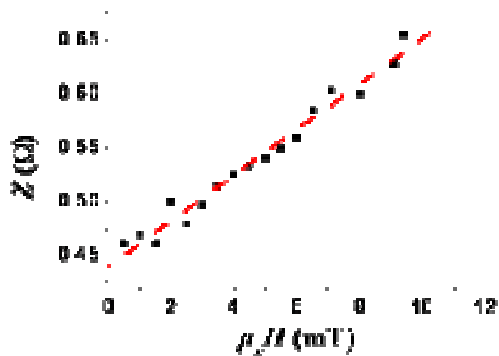


Figure V.8. Schéma électronique (a) d'un transformateur de courant, (b) du montage amplificateur/ transformateur / électroaimant utilisé. Avec C_p (respectivement C_s) et L_p (resp. L_s) la capacité parasite et l'inductance du bobinage primaire (resp. secondaire) du transformateur.

Nous avons caractérisé électriquement ce montage à l'aide d'un double jeu de sondes de courant et d'oscilloscopes. Le transformateur utilisé est faiblement dissipatif : un rendement de 93 % a été déterminé à 100 kHz entre puissances effectives au secondaire et au primaire.



Concernant l'évolution de l'impédance de l'électroaimant en fonction du courant traversant le bobinage, nous avons pu prolonger l'étude précédente jusqu'à des courants de 15 A. Une légère augmentation de l'impédance est visible (de 0.45 à 0.65 Ω) lorsque le courant, et donc le champ généré, croît. (cf Figure V.9)

Figure V.9. Evolution de l'impédance du circuit secondaire en fonction du champ magnétique généré (ratio champ/courant = 1.93 mT/A). Les pointillés figurés ne sont qu'un guide visuel.

En conclusion, l'optimisation de notre électroaimant et l'utilisation d'un transformateur de courant, a permis de générer des champs magnétiques de 30 mT pour des fréquences de 2 à 100 kHz et ce, pour des puissances délivrées par l'amplificateur relativement faibles (60-100 W). Les choix adoptés, de capacités série, de fils de Litz, de bobinages de 25 spires en parallèle, d'un transformateur de courant d'un facteur 5, ont donc permis de répondre à la première partie du cahier des charges, à savoir générer de forts champs magnétiques ajustables en fréquences (cf Figure V.10).

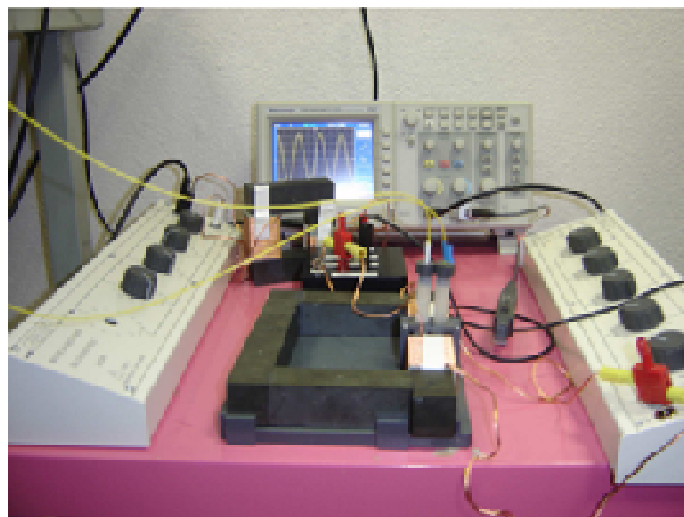


Figure V.10. Photo du banc d'hyperthermie complet, comprenant l'électroaimant, le transformateur et les capacités ajustables (boîtes à décade).

1.2. Mesure de l'échauffement d'une solution colloïdale

La puissance dissipée par des nanoparticules magnétiques soumises à un champ alternatif est déterminée, comme nous l'avons déjà décrit au chapitre I, par :

$$P(W.g^{-1}) = \frac{\sum_i m_i \cdot C_{pi}}{m_{magnétique}} \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

Avec m_i la masse du $i^{\text{ème}}$ composant, C_{pi} la capacité calorifique massique du $i^{\text{ème}}$ composant (en $J.K^{-1}.g^{-1}$), $m_{magnétique}$ la masse de composants magnétiques et dT/dt l'élévation de température (en $K.s^{-1}$).

La mesure de température en temps réel, à partir de laquelle les vitesses d'échauffements pourront être déduites, est donc le deuxième point clé d'un banc de mesure dédié à l'hyperthermie. Pour répondre au mieux à notre cahier des charges, cette mesure doit être :

- (i) sensible dans une gamme de température de 25 à 100 °C,
- (ii) non perturbée par le champ magnétique généré par l'électroaimant
- (iii) indépendante des variations thermiques de l'environnement.

1.2.1. Choix des sondes et optimisation de la mesure

Après de vaines tentatives avec des thermistances, nous avons acquis des sondes optiques de températures (Neoptics, Reflex 4), insensibles à l'environnement électromagnétique et interfaçables par ordinateur. Ces sondes permettent de détecter des variations de température faibles (la résolution de 0.01 °C) entre 25 et 200°C.

Pour limiter l'impact des variations thermiques de l'environnement sur nos mesures nous avons adopté une mesure différentielle. Deux calorimètres en téflon sont placés dans l'entrefer de notre électroaimant, l'un contenant la solution colloïdale de nanoparticules à tester, l'autre une solution de solvant de même volume et de même capacité calorifique (cf Figure V.4 et Figure V.10). Les mesures de température en parallèle, grâce à deux sondes optiques, permettent de remonter ainsi directement à l'échauffement des seules nanoparticules et donc de s'affranchir de variations thermiques parasites.

1.2.2. Caractérisation de la résolution thermique

Nous avons déterminé la résolution d'un tel système différentiel en mesurant l'élévation de température de deux échantillons identiques, composés de 4 mL d'eau distillée, placés dans l'entrefer de l'électroaimant. L'élévation de température mesurée ne provient alors que des variations thermiques de l'environnement, soit majoritairement de l'échauffement des bobines au passage du courant.

Après un délai de 2 min environ, les températures mesurées dans les deux calorimètres augmentent linéairement avec le temps (cf Figure V.11a). A partir de la pente de ces droites, exprimée en $K.s^{-1}$, nous pouvons remonter à la puissance transférée de l'électroaimant aux échantillons à partir de l'équation:

$$P_{transférée} (W) = C_{p_eau} \cdot V_{eau} \cdot d_{eau} \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Avec C_{p_eau} la capacité calorifique massique de l'eau ($4.186 J.K^{-1}.g^{-1}$), V_{eau} le volume d'eau contenu dans les échantillons ($4 cm^3$), d_{eau} la densité de l'eau ($1g.cm^{-3}$) et dT/dt la pente de l'élévation de température (ici $9 \times 10^{-4} K.s^{-1}$).

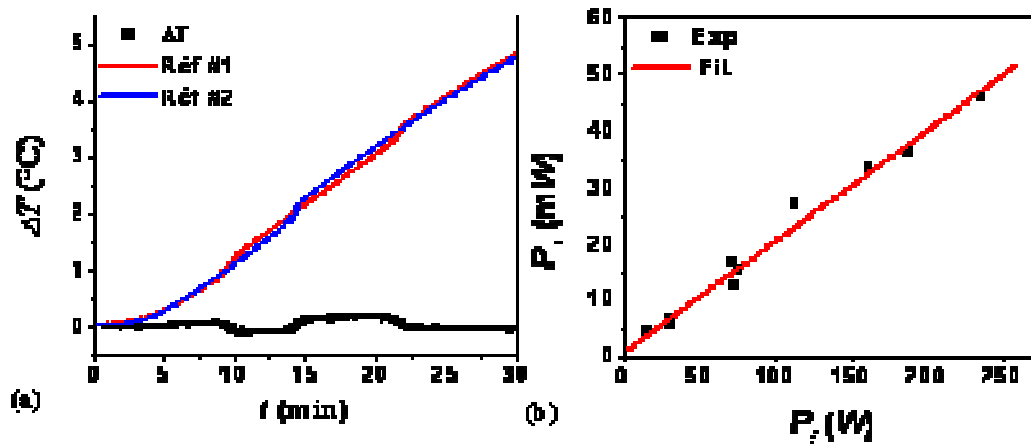


Figure V.11. (a) Augmentation de température relevée, de 2 échantillons d'eau (Ref #1 et #2), pour une puissance fournie à l'électroaimant de 71 W. La différence des deux mesures est figurée par les symboles noirs. (b) Puissance transférée (P_T) au calorimètre en fonction de la puissance fournie (P_f) à l'électroaimant.

Seule une faible composante de la puissance est effectivement transférée aux calorimètres (15 mW). Des expériences similaires ont été réalisées à différentes puissances et les résultats résumés sur la Figure V.11b. A partir de l'ajustement des points expérimentaux par une régression

linéaire, nous pouvons estimer que seule 0.02 % de la puissance fournie à l'électroaimant est effectivement transférée à nos calorimètres.

La mesure différentielle, figurée par les symboles noirs (cf Figure V.11a), permet d'augmenter la sensibilité de la mesure d'au moins un ordre de grandeur. La sensibilité S de la mesure peut être par conséquent exprimée en fonction de la puissance fournie à l'électroaimant par :

$$S = 2.10^{-5} \cdot P_{fournie} \quad (9)$$

Par conséquent, pour un champ de 19 mT à 100 kHz, nécessitant une puissance de 65 W, une précision de mesure de 1.3 mW peut être atteinte, permettant ainsi de mesurer des élévations de température faibles, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

Conclusion :

Nous avons donc réalisé un banc de mesure d'hyperthermie ajustable en fréquence dont l'amplitude du champ magnétique peut être modulée entre 0 et 30 mT pour une enveloppe budgétaire relativement modeste. Aucun circuit de refroidissement des bobines n'a été nécessaire. La précision de mesure atteinte permet de détecter de très faibles élévations de température, ce qui rend ce banc tout à fait approprié pour la mesure d'échantillons magnétiques dilués ou présentant une puissance dissipée (SAR) faible.

2. Etude d'un système modèle : cas des nanoparticules de FeCo.

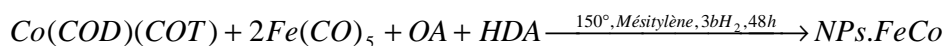
Avant de nous attaquer aux mesures d'hyperthermie de nanoparticules de fer, qui, comme nous le détaillerons par la suite, se sont avérées relativement complexes à mener, nous présentons les propriétés de nanoparticules monodisperses de FeCo. Ce système modèle nous a permis de valider la conception de notre banc de mesure et de mettre en évidence des propriétés de chauffe de type Stoner-Wohlfarth, jusqu'alors rarement décrites. Nous présenterons dans un premier temps la synthèse de ces particules et leur caractérisation magnétique, suivront ensuite les mesures d'hyperthermie effectuées à faibles et forts champs magnétiques puis l'interprétation de ces résultats et la confrontation avec le modèle de Stoner-Wohlfarth.

2.1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de FeCo.

Bien que les particules de FeCo n'étaient pas le cœur de ce travail de thèse (suite à la toxicité du cobalt), nous avons pu profiter de l'expérience acquise par F. Dumestre⁶ et C. Desvaux⁷ au cours de leurs thèses pour reproduire rapidement les synthèses et profiter ainsi d'objets modèles aux propriétés magnétiques parfaitement optimisées pour une application en hyperthermie.

2.1.1. Synthèse par voie organométallique

De précédentes thèses réalisées dans l'équipe de B. Chaudret avaient décrit la synthèse par voie organométallique de nanoparticules monodisperses de FeCo auto-organisés en supercristaux millimétriques.^{6,7} Nous avons légèrement adapté cette synthèse pour la réaliser dans un solvant à plus haut point d'ébullition (le toluène est remplacé par le mésitylène) en présence d'acide oléique et d'hexadécylamine suivant le ratio :



Nous avons obtenu des supercristaux millimétriques composés de nanoparticules monodisperses de diamètre 14.2 nm ($\sigma = 0.7$ nm) (cf Figure V.12a-b). Contrairement aux

supercristaux de fer, ceux-ci sont redispersibles dans un solvant polaire comme le THF en présence d'un ajout d'amine (cf Figure V.12c).

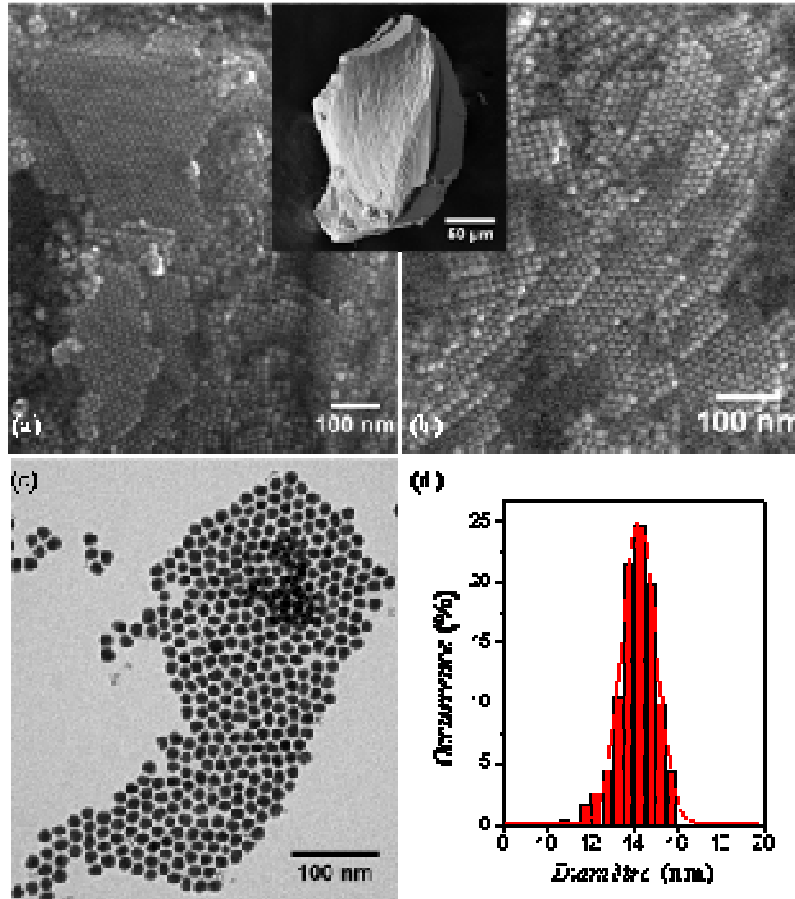


Figure V.12. Clichés de microscopie (a-b) SEM de supercristaux de FeCo avec en insert le fragment sub-millimétrique observé, (c) TEM de nanoparticules après dilution dans du THF en présence d'HDA et (d) la distribution en taille correspondante.

Ces supercristaux assurent à la fois la monodispersité en taille des particules qui les composent et une forte concentration en métal. Les poudres obtenues contiennent environ 80 % de métal, une monocouche de ligands de surface étant emprisonnée dans ces organisations. La stoechiométrie de ces particules est très proche des ratios de fer et de cobalt introduits (63 % et 37 % respectivement). Des études précédentes, menées par diffraction des rayons X et HRTEM, ont mis en évidence le caractère amorphe des particules.⁷ Un même constat a été rapidement établi, par HRTEM, pour ces particules synthétisées dans le mésitylène.

2.1.2. Propriétés magnétiques des nanoparticules

Nous présentons succinctement quelques résultats concernant les propriétés magnétiques de nanoparticules de FeCo et notamment l'aimantation à saturation, le champ coercitif, la constante d'anisotropie qui sont des paramètres clés de particules ferromagnétiques.

2.1.2.1. Aimantation à saturation.

Les particules présentent une aimantation à saturation de $144 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ comme le révèlent les cycles d'aimantation à 2 K (cf Figure V.13a). Cette aimantation est relativement faible par rapport à la valeur enregistrée pour le matériau massif ($220 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$), mais en bon accord avec les aimantations mesurées par C. Desvaux *et al.*⁷ ($160 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$). Une telle différence entre matériau massif et nanoparticules a été attribuée par ces auteurs au caractère amorphe des particules synthétisées. Après cristallisation par recuit à haute température, une aimantation égale à celle du matériau massif peut être obtenue. Nous n'avons dans notre cas utilisé que les particules amorphes issues de la synthèse, la phase de cristallisation pouvant entraîner une graphitisation des ligands, rendant complexe l'obtention de solutions colloïdales.

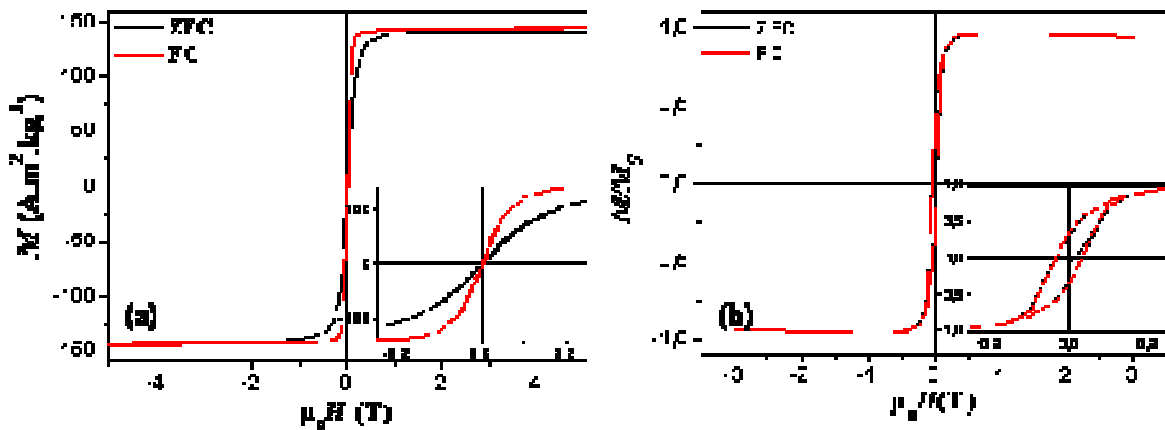


Figure V.13. Cycle d'aimantation à 2K de (a) supercristaux de FeCo et (b) de nanoparticules diluées dans le THF. En insert des zooms présentent les rémanences.

2.1.2.2. Champ coercitif et aimantation rémanente.

Les cycles d'aimantation correspondant respectivement à une poudre sèche (cf Figure V.13a) et à une solution de nanoparticules dispersées dans du THF (Figure V.13b) mettent en

lumière l'effet des interactions. Ainsi, dans le cas de supercristaux où les particules sont en fortes interactions, rémanence et champ coercitif sont très faibles. Pour des particules redispersées dans le THF, les interactions sont plus faibles mais toujours présentes car une aimantation rémanente correspondante à $M_s / 3$ (inférieure au $M_s / 2$ prédit par le modèle de Stoner-Wohlfarth) est observée.

Un effort supplémentaire serait nécessaire à l'obtention d'une solution colloïdale de nanoparticules sans interaction, cependant le temps nous a manqué pour y parvenir.

2.1.2.3. Constante d'anisotropie et temps de relaxation.

Ces particules diluées ne présentent pas de température de blocage dans la gamme 2 K-170 K. Cette température haute de 170 K correspondant au point de fusion de notre solvant (THF), nous n'avons pu réchauffer l'échantillon au-delà, au risque de voir les particules se réorienter en phase liquide. Etant donné que les particules restent ferromagnétiques dans cette plage de température restreinte, aucun traitement de courbes de susceptibilité n'était envisageable.

Nous nous sommes cependant permis d'extrapoler une constante d'anisotropie effective (K_{eff}) et un champ cristallin (H_K) à partir de la valeur de champ coercitif déterminé par le cycle d'aimantation à 2 K (cf Figure V.13b). Cette analyse déjà décrite au chapitre IV, est certes peu rigoureuse ici étant donné la présence d'interactions magnétiques, cependant aucune expression analytique simple permettant de prendre en compte l'effet de la température, de la fréquence et des interactions n'est disponible, à notre connaissance. Ce modèle, rigoureusement pour des particules uniaxiales et sans interaction, nous permet d'extrapoler une constante d'anisotropie effective (c'est à dire tenant compte des interactions) pour nos particules⁸ :

$$\frac{H_C}{H_K} = 0.479 - 0.81 \left(\frac{k_B T}{2K_{eff} V} \ln \frac{\tau_m}{\tau_0} \right)^{3/4} \text{ avec } \mu_0 H_K = \frac{2K_{eff}}{M_s} \quad (10)$$

avec $\tau_m = 5$ h, le temps de mesure du cycle complet et $\tau_0 = 10^{-10}$ s,⁹ valeur dont nous avons débattu au chapitre IV. Pour un volume magnétique moyen V déterminé par le ratio $\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle^2$ soit ici $1.54 \times 10^{-24} \text{ m}^3$, une résolution numérique de cette équation nous conduit à une constante $K_{eff} = 4.6 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$. Cette constante d'anisotropie est supérieure à celle du matériau massif (qui varie

suivant la stoechiométrie de l'alliage entre 0 et $2 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$).¹⁰ Ne comportant pas de contribution magnétocristalline du fait de la structure amorphe des nanoparticules, cette anisotropie ne peut résulter que de contributions de forme, de surface et d'interactions magnétiques entre particules. Concernant l'anisotropie de forme, les clichés TEM présentent en effet des particules légèrement ovoïdes, un rapport c/a de 1.3 peut être déterminé (avec c et a les dimensions respectives des grands et petits axes). L'effet des interactions magnétiques sur l'anisotropie peut être estimée à partir de la relation :

$$K_{\text{int}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{M_s^2 V^2}{d^3} \quad \text{avec } d \text{ la distance de centre à centre entre particules.}$$

Cette anisotropie est du même ordre de grandeur que l'anisotropie de forme des particules, l'effet des interactions ne peut donc être négligé.

A l'aide de cette valeur estimée de la constante d'anisotropie effective, nous pouvons nous risquer à évaluer le comportement magnétique de particules de FeCo placées dans les conditions « classiques » d'essais d'hyperthermie, *i.e.* sous un champ magnétique alternatif de 100 kHz. Intéressons nous pour cela à la constante de relaxation de Néel :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}} V}{k_B T}\right) \quad (11)$$

En injectant dans cette équation $\tau_0 = 10^{-10} \text{ s}$, $V = \langle V^2 \rangle / \langle V \rangle$, $T = 300 \text{ K}$ et $K_{\text{eff}} = 4.6 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$, déterminé précédemment, on obtient $\tau_N = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}$, soit une fréquence de Néel $f_N = 375 \text{ Hz}$. inférieure à la fréquence d'excitation de 100 kHz, les particules peuvent donc être considérées comme bloquées à cette fréquence de travail, *i.e.* ferromagnétiques.

En conclusion, les particules synthétisées par voie organométallique sont monodisperses en taille, ce qui devrait assurer une bonne homogénéité des propriétés d'échauffement, de structure amorphe, ce qui réduit leur aimantation à saturation et en interaction ce qui complexifie la détermination de leur constante d'anisotropie (cf Tableau V.1). Placées dans un champ magnétique alternatif de fréquence 100 kHz, nous pouvons supposer que ces particules adopteront un comportement ferromagnétique, mais ce dernier point demande à être validé expérimentalement.

D (nm)	Stoechiométrie	M_S (kA.m ⁻² .kg ⁻¹)	M_R/M_S	$\mu_0 H_C$ (mT)	K_{eff} (J.m ⁻³)	f_N (Hz)
14.2 ($\sigma = 0.7$ nm)	Fe _{0.63} Co _{0.37}	144	0.33	33	4.6×10^4	375

Tableau V.1. Propriétés magnétiques de nanoparticules de FeCo diluées.

2.2. Détermination expérimentale des propriétés d'hyperthermie.

Nous venons de nous risquer à évaluer la constante de relaxation de Néel à partir du seul champ coercitif mesuré à basse température, concluant à un comportement de type ferromagnétique de ces particules placées dans un champ alternatif haute fréquence. Il est essentiel de confronter cette estimation à des mesures expérimentales fiables d'hyperthermie. Dans un premier temps, le conditionnement de l'échantillon et les méthodes de caractérisation de l'échauffement seront présentés. Les résultats expérimentaux seront ensuite développés puis interprétés en référence au modèle de Stoner-Wohlfarth.

2.2.1. Optimisation des conditions de mesure

2.2.1.1. Conditionnement des nanoparticules sous ampoule scellée.

Les nanoparticules synthétisées sont très sensibles à une exposition à l'air ou à l'humidité ambiante ; elles s'oxydent en effet rapidement, entraînant une réduction drastique de leur aimantation à saturation. Pour ne pas souffrir de cette oxydation, des échantillons scellés, parfaitement étanches à la diffusion d'oxygène ou d'eau, ont été réalisés. Ces échantillons, se présentant sous forme de tube de verre à fond rond (de diamètre extérieur 8 mm et intérieur 6 mm, Avitech, France), sont remplis en boîte à gant d'une solution colloïdale de concentration connue. Un robinet en téflon permet ensuite de connecter ces tubes à une rampe à vide et de les sceller sous vide partiel à l'aide d'un chalumeau oxygène / butane propane. Ces ampoules sont ensuite placées dans des calorimètres en téflon et immergées dans 2 mL d'eau distillée (cf Figure V.14).

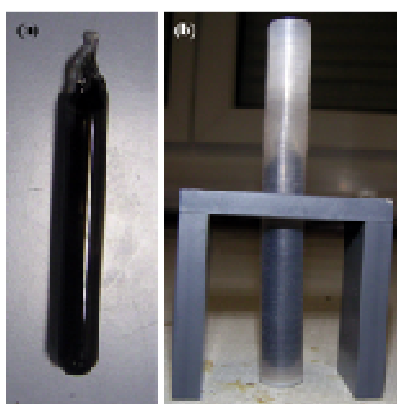


Figure V.14. Photographies de l'ampoule de verre scellée contenant les particules de FeCo (a) seule, (b) après immersion dans 2 mL d'eau distillée.

Une ampoule a été mesurée de manière approfondie pendant 9 mois, elle présente des propriétés reproductibles et stables dans le temps. Sa composition n'a été déterminée que de manière indirecte, en faisant l'hypothèse que la solution préparée en boîte à gant est colloïdale, *i.e.* qu'aucune particule n'avait précipité. Cette hypothèse est discutable car un léger dépôt, signe d'une précipitation, est en fait visible lors de la préparation de la solution en boîte à gants. Une analyse élémentaire de notre échantillon après conditionnement aurait pu lever cette ambiguïté mais n'a malheureusement pas été possible. La concentration volumique déduite de la concentration supposée de la solution colloïdale, ici de 0.8 %, est donc probablement supérieure à la concentration réelle en FeCo. La composition massique et les propriétés du système {ampoule + nanoparticules + eau}, qui nous serviront de base de calcul pour les puissances spécifiques absorbées (SAR), sont résumées dans le Tableau V.2.

	Nanoparticules Fe Co	Ligands (OA+HDA)	Solvant (THF)	Verre	Eau
<i>C_p</i> (J.kg ⁻¹ K ⁻¹)	439	2220	1822	720	4186
<i>Masse</i> (mg)	63	104	822	2660	2000
<i>Densité</i>	8.35		0.884		1

Tableau V.2. Tableau récapitulatif de la composition massique des différents composants et de leur capacité calorifique massique. Les densités et *C_p* du FeCo ont été déterminés comme la moyenne pondérée par la stoechiométrie des valeurs du fer et du cobalt.

La concentration volumique de FeCo de 0.8 %, correspondant à une masse de 63 mg de métal, permet d'obtenir des élévations de température très importantes (cf Figure V.15), aussi le système de mesure d'échauffement différentiel, décrit au paragraphe précédent, ne sera pas nécessaire ici.

2.2.1.2. Détermination expérimentale des SAR.

La puissance spécifique absorbée par les nanoparticules peut être directement déduite de la vitesse d'échauffement dT/dt (exprimée en K.s⁻¹) à partir de la relation

$$P(W.g^{-1}) = \frac{\sum_i m_i . C_{pi}}{m_{magnétique}} \frac{dT}{dt} \quad (12)$$

avec C_{pi} et m_i respectivement la chaleur spécifique massique et la masse du $i^{\text{ème}}$ constituant, référencés dans le Tableau V.2 et m_{magn} la masse de matériau magnétique, ici 63 mg. La détermination de la vitesse d'échauffement, à partir de la mesure de la température n'est pas toujours chose aisée. Si les valeurs de SAR référencées dans la littérature proviennent des pentes initiales $(dT/dt)_0$ cette détermination est non reproductible dans notre cas (cf Figure V.15). Des phénomènes complexes de conduction thermique et de convection de fluide viennent en effet perturber l'équilibre thermique de notre système aux temps courts, la position de la sonde dans le calorimètre influe ainsi fortement sur les valeurs de ces pentes initiales.

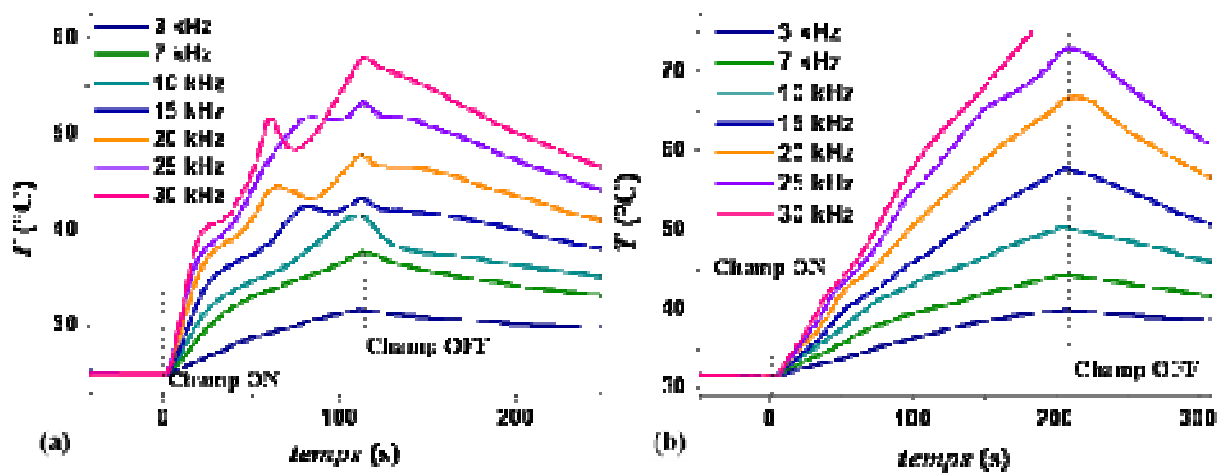


Figure V.15. Mesure de l'échauffement provoqué par les nanoparticules de FeCo soumises à un champ magnétique alternatif $\mu_0 H = 29.5$ mT de fréquence ajustable entre 3 et 30 kHz. Seule la position de la sonde optique de température est modifiée entre les courbes (a) et (b).

Une étude détaillée nous a cependant permis d'établir que l'échauffement déterminé à partir de la pente moyenne entre 0 et 200 s était reproductible, quelque soit la position de la sonde de température. Nous présenterons donc, par la suite, les résultats de SAR extraits d'échauffements moyens déterminés entre 0 et 200 s pour lesquelles nous négligeons les pertes du calorimètre. Cette dernière approximation entraîne une sous-estimation d'environ 20 % des puissances spécifiques absorbées.

2.2.2. Etude des propriétés d'hyperthermie

Grâce aux caractéristiques optimisées de notre banc de mesure, *i.e.* des champs de 30 mT de 2 à 100 kHz et de 3.9 mT entre 2 et 500 kHz, nous avons pu étudier l'effet de l'amplitude du

champ et de la fréquence d'excitation sur les puissances spécifiques absorbées des nanoparticules.

2.2.2.1. Effet de l'amplitude du champ appliqué.

Une étude pour des champs alternatifs $\mu_0 H$ entre 0 et 40 mT a été menée à 10 kHz. La Figure V.16a présente l'évolution de la température des 2 mL d'eau au cours du temps pour différentes amplitudes de champs. Le champ magnétique est appliqué pendant 300 s. Les échauffements moyens et donc les SAR, déduites à partir de la relation (12), sont déterminés pour les 200 premières secondes d'excitation des particules.

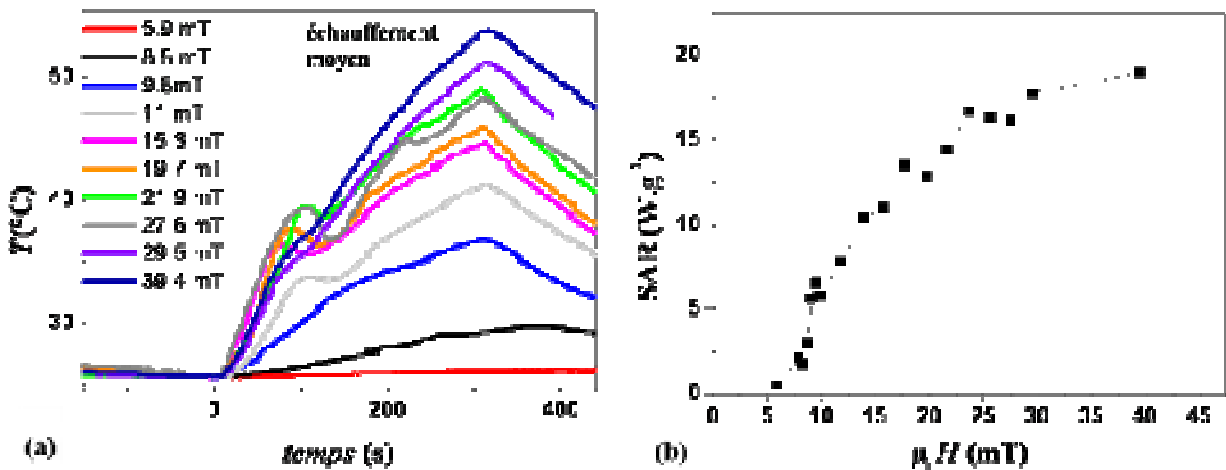


Figure V.16.(a) Mesure d'échauffement induit par les nanoparticules de FeCo soumises à un champ magnétique alternatif de fréquence 10 kHz et d'amplitude variable entre 0 et 40 mT. L'échauffement moyen est déterminé sur les 200 premières secondes d'excitation. (b) Puissances dissipées en fonction de l'amplitude du champ magnétique.

Alors qu'en deçà de 5 mT aucun échauffement n'est détecté, des élévations de température importantes (de quelques 10 à 20°C) sont détectées après 200 s d'excitation pour des champs supérieurs (cf Figure V.16a). Il est intéressant de noter qu'au-delà de 20 mT, les vitesses d'échauffement sont quasiment constantes. Les puissances spécifiques absorbées présentent un comportement proche de celui prédit par le modèle de Stoner-Wohlfarth¹¹ pour des particules ferromagnétiques (cf chapitre I), *i.e.* les pertes sont nulles en deçà d'un champ critique, égal au champ coercitif, puis, après une brusque augmentation, présentent un palier au-delà du champ de saturation des particules (cf Figure V.16b).

Les particules de FeCo semblent donc présenter un comportement de type ferromagnétique à 10 kHz, en accord avec l'estimation de la fréquence de relaxation de Néel de 375 Hz, déduite des mesures magnétiques. Nous avons menées des études similaires pour des fréquences d'excitation de 2, 5, 30 et 100 kHz afin d'établir si les particules présentent à nouveau ce comportement. Ce phénomène de seuil a été observé pour chacune de ces fréquences (cf Figure V.17a). Une manière intéressante de présenter ces résultats est de non plus nous intéresser à la puissance dissipée mais plutôt aux pertes par cycle d'hystérésis (cf chapitre I) :

$$A = SAR / f \quad (13)$$

avec A l'aire du cycle d'hystérésis (en $J.g^{-1}$) et f la fréquence d'excitation, correspondant au nombre de fois où le cycle d'hystérésis est parcouru (en Hz).

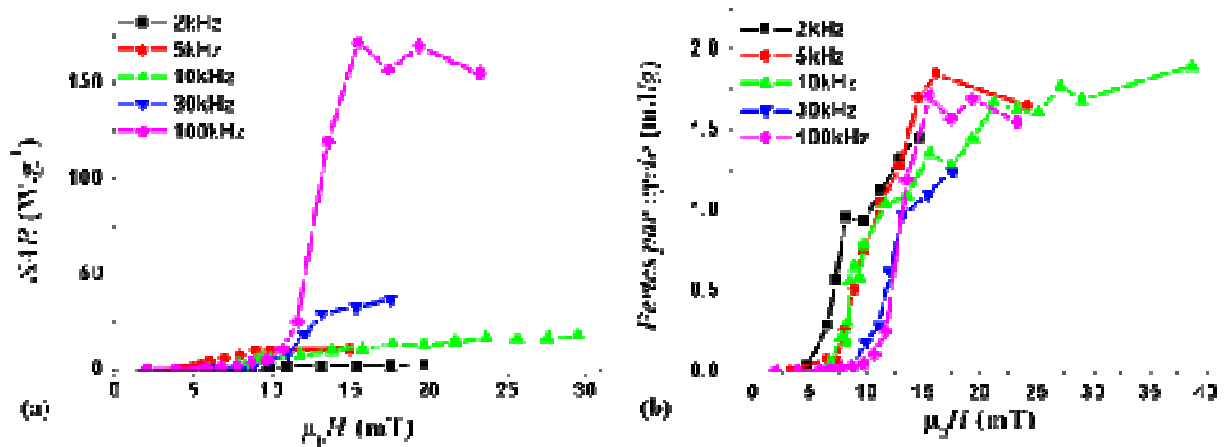


Figure V.17. (a) Puissance dissipée en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes fréquences d'excitation (b) Pertes par cycles déduites.

Les pertes par cycle sont, tout comme les courbes de SAR, fortement dépendantes de l'amplitude du champ magnétique appliqué. Il est intéressant de noter que la valeur seuil de ces pertes est constante quelque soit la fréquence d'excitation ($\sim 1.7 \text{ mJ.g}^{-1}$, cf Figure V.17b). Le champ coercitif, déterminé expérimentalement comme le point de pente maximal, présente quant à lui une dépendance avec la fréquence d'excitation, évoluant de 5 mT à 12 mT entre 2 et 100 kHz (cf Tableau V.3).

	2 kHz	5 kHz	10 kHz	30 kHz	100 kHz
$\mu_0 H_C$ (mT)	5 ± 0.5	7 ± 1	7 ± 1	12 ± 1	12 ± 1

Tableau V.3. Evolution des champs coercitifs avec la fréquence d'excitation.

2.2.2.2. Effet de la fréquence sur les SAR.

La dépendance en fréquence des SAR a été plus particulièrement étudiée pour 4 valeurs de champ magnétique, entre 3.9 mT et 29 mT. Hormis pour un champ $\mu_0 H = 10.65$ mT, les puissances spécifiques absorbées sont proportionnelles à la fréquence d'excitation (cf Figure V.18). Pour des champs compris entre 6 et 12 mT, nous pouvions nous attendre à une dépendance modulée par la variation du champ coercitif avec la fréquence (cf Figure V.17b et Tableau V.3). C'est effectivement ce que nous observons expérimentalement pour le champ appliqué de $\mu_0 H = 10.65$ mT : après une pente beaucoup plus prononcée aux faibles fréquences, la pente diminue fortement pour des fréquences supérieures à 15 kHz (cf Figure V.18).

Pour $\mu_0 H = 29$ mT, une régression linéaire des résultats expérimentaux nous a permis de déterminer une aire A de (1.5 ± 0.1) mJ.g⁻¹. Ces pertes par cycles déterminées sont en très bon accord avec la valeur seuil déduite de l'analyse en champ (~ 1.7 mJ.g⁻¹, cf Figure V.17b) . Les pertes par cycle relevées dans ces particules de FeCo sont comparables aux meilleures valeurs reportées dans la littérature pour des particules préparées par voie chimique (1.5 mJ.g⁻¹ pour des particules d'oxyde de fer,¹² 1.25¹³ et 1.75¹⁴ mJ.g⁻¹ relevées pour des particules de Cobalt)

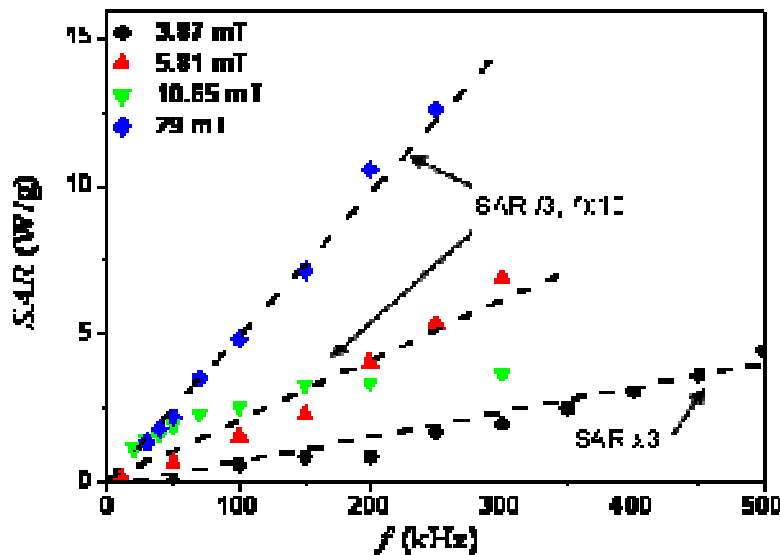


Figure V.18. Evolution des SAR en fonction de la fréquence d'excitation. Les traits pointillés indiquent les dépendances linéaires pour des champs appliqués $\mu_0 H$ de 3.87, 5.81 et 29 mT.

2.3. *Interprétation des résultats expérimentaux.*

Les études sur l'effet de l'amplitude et de la fréquence du champ appliqué sur les puissances spécifiques absorbées des nanoparticules ont mis en lumière des comportements de type ferromagnétiques, *i.e.* proche du modèle de Stoner-Wohlfarth. Cette description est-elle cependant suffisante pour interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ? Après nous être interrogés sur la présence de pertes par mouvement brownien nous reprendrons plus en détails les pertes attendues dans le modèle de Stoner-Wohlfarth et les comparerons à celles effectivement mesurées.

2.3.1. Pertes par mouvement brownien

Pour essayer de quantifier la part du mouvement brownien dans la puissance spécifique absorbée par les nanoparticules, il est souvent utile de remplacer le solvant utilisé par des gels visqueux tels l'agarose. Les particules étant ainsi figées, aucune relaxation de Brown ne peut alors intervenir. Cependant, nos particules étant très sensibles à l'oxydation, nous n'avons jusqu'à présent pas pu réaliser de tels tests. Nous n'avons, pour ces expériences, utilisé qu'un seul type de solvant, le THF, de viscosité faible ($\eta = 0.48 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 20°C). Déterminons la constante de relaxation de Brown dans un tel solvant, à partir de la relation :

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (14)$$

avec η la viscosité du fluide et V_H le volume hydrodynamique des particules

Le diamètre hydrodynamique des particules (correspondant au diamètre du cœur magnétique et de ses stabilisants) a été déterminé par granulométrie, deux distributions sont obtenues (cf Figure V.19) :

- (i) l'une centrée sur 15.6 nm, correspond à des particules isolées entourées d'une couche de ligands de 1.4 nm
- (ii) l'autre, majoritaire (92% du signal), centrée sur 215 nm correspond à des agglomérats de quelques dizaines de particules enrobées d'une gangue de ligands.

De tels diamètres hydrodynamiques conduisent à des fréquences de relaxation de Brown de respectivement 1.4 MHz ($d_H = 15.6$ nm) et 552 Hz ($d_H = 215$ nm). Travaillant à des fréquences d'excitation f comprises entre 2 et 300 kHz, des pertes par mouvement brownien sont envisageables pour les particules isolées mais probablement faibles, car nous sommes bien en dessous de leur fréquence de résonance : les particules suivent le champ avec un faible retard. En revanche, les particules situées dans les agglomérats peuvent être considérées comme fixes ($f_B < f$). Nous pouvons tenter de leur appliquer le modèle de Stoner-Wohlfarth.

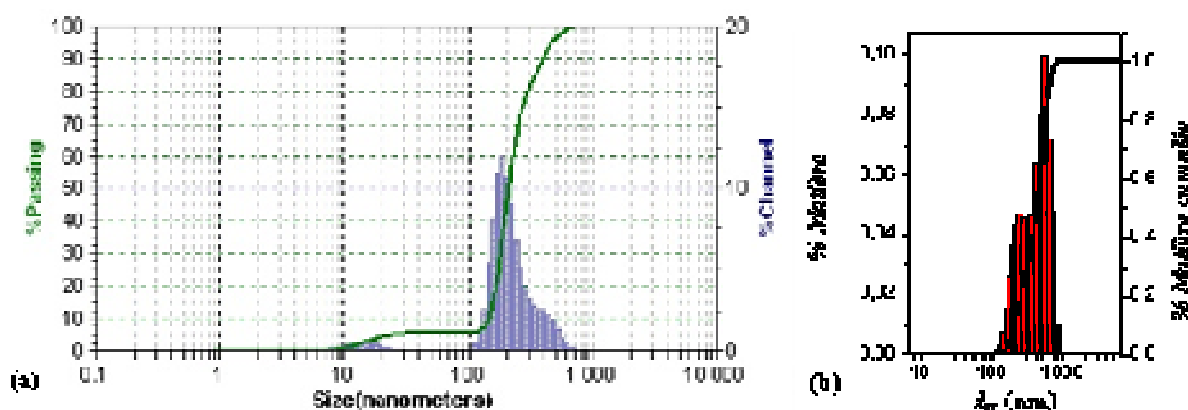


Figure V.19. Distribution par granulométrie de diamètres hydrodynamiques de la solution de nanoparticules de FeCo testées en hyperthermie (a) en nombre et (b) en volume.

Si nous supposons que les amas sont denses, *i.e.* qu'ils sont majoritairement formés de particule, nous pouvons estimer le pourcentage de matière qui les compose. Il suffit pour cela de nous intéresser non plus à la distribution en nombre mais à celle en volume. Nous pouvons ainsi déterminer que la très grande majorité des particules sont piégées dans les amas (cf Figure V.19b). En effet, en L'échauffement mesuré résulte essentiellement de ces particules fixes.

2.3.2. Pertes dans le modèle de Stoner-Wohlfarth

Nous allons présenter les analogies entre nos mesures expérimentales d'échauffement et de pertes par cycle avec un modèle de Stoner-Wohlfarth avec interactions. Nous ne pouvons en effet pas occulter la présence d'interactions magnétiques fortes dans les amas. Étrangement, les modèles que nous utilisons, basés sur des particules uniaxiales orientées aléatoirement sans interaction permettent de décrire qualitativement nos résultats. Une étude plus rigoureuse prenant en compte ces interactions serait nécessaire mais aucune expression analytique simple permettant

de décrire les effets de la température, de la fréquence et des interactions n'est à notre connaissance décrite.

Nous avons déjà discuté de l'ajustement des résultats expérimentaux avec ce modèle dans lequel l'aire du cycle d'hystérésis, autrement dit les pertes par cycle, est estimée à

$$A = 2\mu_0 M_S H_C \quad (15)$$

avec M_S l'aimantation à saturation (en $\text{A.m}^{-2}.\text{kg}^{-1}$) et H_C le champ coercitif (en kA.m^{-1}).

En prenant en compte les valeurs de champ coercitif déterminées par mesure d'hyperthermie et l'aimantation à saturation obtenue par cycle d'aimantation à 2 K ($M_S = 144 \text{ A.m}^{-2}.\text{kg}^{-1}$), nous trouvons une aire A dépendante de la fréquence d'excitation (cf Tableau V.4).

	2 kHz	5 kHz	10 kHz	30 kHz	100 kHz
$\mu_0 H_C$ (mT)	5 ± 0.5	7 ± 1	7 ± 1	12 ± 1	12 ± 1
A (mJ.g ⁻¹)	1.4 ± 0.1	2.0 ± 0.3	2.0 ± 0.3	3.4 ± 0.3	3.4 ± 0.3

Tableau V.4. Champs coercitifs et aires de cycle d'hystérésis en fonction de la fréquence d'excitation.

Cette dépendance de l'aire du cycle est directement reliée à la dépendance des champs coercitifs. Les pertes par cycle mesurées sont du même ordre de grandeur que les pertes prédites par ce modèle. Cependant les pertes déterminées par mesure d'hyperthermie sont constantes entre 10 et 100 kHz ($A = 1.7 \text{ mJ.g}^{-1}$, cf Figure V.17b) alors que le modèle prédit une dépendance fréquentielle. Cette différence entre pertes prédites et mesurées reste un problème ouvert. Nous pouvons supposer que l'aire du cycle d'hystérésis ne serait finalement pas proportionnelle à H_C , puisque cette aire mesurée est indépendante de la fréquence, mais nous ne pouvons pour l'instant expliquer ce phénomène.

Si nous revenons à la variation du champ coercitif avec la fréquence, le modèle proposé par J.Garcia-Otero *et al.*⁸ permet de modéliser l'effet de la température et de la fréquence de mesure sur le champ coercitif de particules ferromagnétiques uniaxiales sans interaction, cf relation (10) :

$$\frac{H_C}{H_K} = 0.479 - 0.81 \left(\frac{k_B T}{2K_{eff} V} \ln \frac{1}{f\tau_0} \right)^{3/4}$$

Les valeurs expérimentales de champ coercitif, déterminées à partir des mesures d'hyperthermie, peuvent être assez fidèlement ajustées en introduisant une constante d'anisotropie $K_{eff} = 4.5 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ dans la relation (10) (cf Figure V.20). Cette valeur d'anisotropie ainsi déduite est en très bon accord avec celle déterminée préalablement à partir des mesures d'aimantation par SQUID ($4.6 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$), ce qui est étonnant : l'anisotropie magnétocristalline et l'effet des interactions diminuent normalement avec la température. Une interprétation prenant en compte de manière plus rigoureuse les interactions et la dépendance thermique serait nécessaire ici.

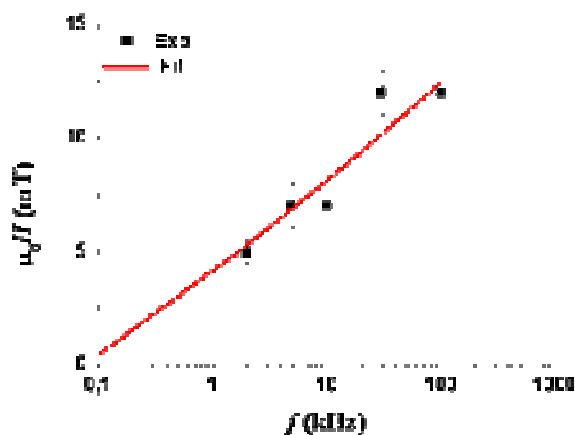


Figure V.20. Variation de champ coercitif en fonction de la fréquence d'excitation. Le trait plein correspond à l'ajustement des résultats expérimentaux à partir de la relation (10) en introduisant $K_{eff} = 4.5 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$.

Conclusions

Des particules amorphes de FeCo ont été synthétisées par voie organométallique. Obtenues sous forme de supercristaux millimétriques, elles présentent un diamètre de 14.2 nm ($\sigma = 0.7 \text{ nm}$) et sont monodisperses en taille.

Elles présentent une aimantation à saturation de $144 \text{ Am}^2.\text{kg}^{-1}$, en deçà de la valeur du matériau massif. La constante d'anisotropie déduite du champ coercitif de ces particules, nous a permis d'estimer leur fréquence de relaxation Néel à 375 Hz à température ambiante.

Le comportement de ces particules, pour des fréquences d'excitation de quelques kHz, est effectivement de type ferromagnétique et présentent un comportement de Stoner-Wohlfarth avec interaction. Un champ appliqué supérieur au champ coercitif des particules permet d'obtenir des pertes par cycle d'hystérésis maximales de 1.7 mJ.g^{-1} ce qui place ces particules parmi les plus intéressantes décrites jusqu'à présent dans la littérature pour une utilisation en hyperthermie.

3. Etudes préliminaires sur les particules de Fe.

Au terme de l'étude sur la synthèse de nanoparticules de fer et leurs caractérisations magnétiques, nous avons pu étudier leurs propriétés d'hyperthermie. La mesure d'échauffement n'a pas forcément été chose aisée en raison de la faible concentration volumique en fer dans certaines synthèses, ou de la présence d'interactions magnétiques fortes entre particules pour d'autres. Seuls quelques résultats préliminaires seront donc présentés ici sur des particules de relativement petites tailles (5.4 nm et 7.5 nm respectivement), loin des tailles prévues pour optimiser la puissance de chauffe.

Tout comme pour les particules de FeCo, les échantillons, sensibles à toutes traces d'oxygène ou d'eau ont été conditionnés dans des ampoules scellées. Nous avons cette fois eu recours à une mesure de température différentielle afin d'éliminer les artefacts expérimentaux.

3.1. Propriétés d'hyperthermie de nanoparticules de 5.5 nm.

Les premiers résultats concernent les particules de 5.5 nm ($\sigma = 1.0$ nm) préalablement caractérisées par SQUID (cf chap.IV.3 et Figure V.21). L'étude des propriétés dynamiques de ces particules nous avait permis de déterminer une constante d'anisotropie $K_{eff} = 1.4 \times 10^5$ J.m⁻³ soit près de trois fois l'anisotropie magnétocristalline du fer massif ($K_{mc} = 4.8 \times 10^4$ J.m⁻³). Les autres paramètres essentiels, telle que l'aimantation à saturation, sont résumés dans le Tableau V.5.

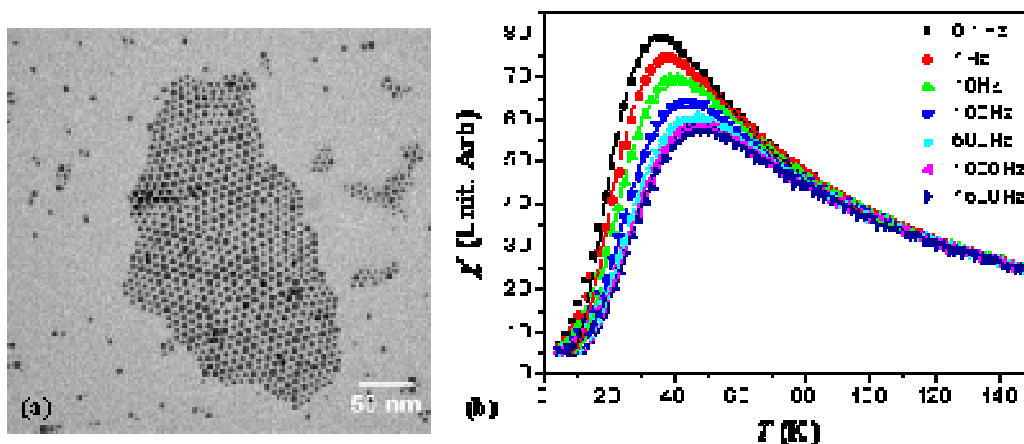


Figure V.21. (a) Cliché TEM de nanoparticules de fer de 5.5 nm obtenues après une étape de centrifugation à 25.000 tr/min. (b) Ajustement des courbes de susceptibilité alternative pour $d=5.1$ nm, $\tau_0 = 10^{-15}$ s et $K_{eff} = 1.4 \times 10^5$ J.m⁻³.

D_{TEM} (nm)	Structure	M_S ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\mu_0 H_C$ (mT)	K_{eff} ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$)	τ (s)	D_{magn} (nm)
5.5 ($\sigma = 1.0$ nm)	Cubique centré polycristalline	207 (2K) 191 (300K)	135	1.4×10^5	10^{-15}	5.3

Tableau V.5. Résumé des propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules de fer testées avec D_{magn} le diamètre moyen déduit du volume $\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle$.

Ces valeurs d'anisotropie et d'aimantation à saturation nous avaient permis de prédire que pour une fréquence d'excitation de 100 kHz et un champ magnétique appliqué de 12.5 mT, ces particules fourniraient une puissance dissipée négligeable de $0.3 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Fe}}$. Nous avons étudié expérimentalement les propriétés d'hyperthermie de ces particules afin d'infirmes ou non notre prédiction théorique basée sur les pertes par relaxation de Néel.

3.1.1. Mesures expérimentales

Une ampoule scellée contenant une solution de concentration volumique 0.5% de nanoparticules de fer dans du mésitylène a été confectionnée. Les caractéristiques de cette ampoule sont référencées dans le Tableau V.6.

	NanoparticulesFe	Ligands (AP+HDA)	Solvant (Mésitylène)	Verre	Eau
Masse (mg)	27.6	159	627	2774	2000
C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	449	2220	1750	720	4186
Densité	7.8		0.86		1

Tableau V.6. Composition massique de l'ampoule de nanoparticules de fer testées. Les caractéristiques des différents constituants et leurs capacités calorifiques sont indiquées.

Le système de mesure différentielle de température a été utilisé. Pour cela, l'ampoule contenant les nanoparticules est placée dans le calorimètre (A) rempli de 2 mL d'eau déionisée (DI). La température de référence, prenant en compte l'échauffement de l'électroaimant au passage de forts courants alternatifs, a été mesurée dans un calorimètre identique (B) contenant une ampoule de 790 mg de mésitylène immergée dans 2 mL d'eau DI. La quantité de mésitylène introduite dans cette ampoule de référence a été choisie de manière à correspondre à la quantité cumulée de solvant et de ligands de l'ampoule de nanoparticules.

Un champ magnétique alternatif de fréquence 100 kHz et d'amplitude $\mu_0 H = 19$ mT a été appliqué durant 300 s. L'échauffement observé dans le calorimètre (A) est quasiment immédiat, seul un délai de 10 s est observé, contrairement à l'échauffement parasite relevé dans le calorimètre (B) qui n'intervient qu'après une période de latence de 150 s (cf Figure V.22a). L'échauffement imputable aux seules nanoparticules peut être déduit de la soustraction des échauffements des calorimètres (A) et (B) (cf traits pleins Figure V.22a et b).

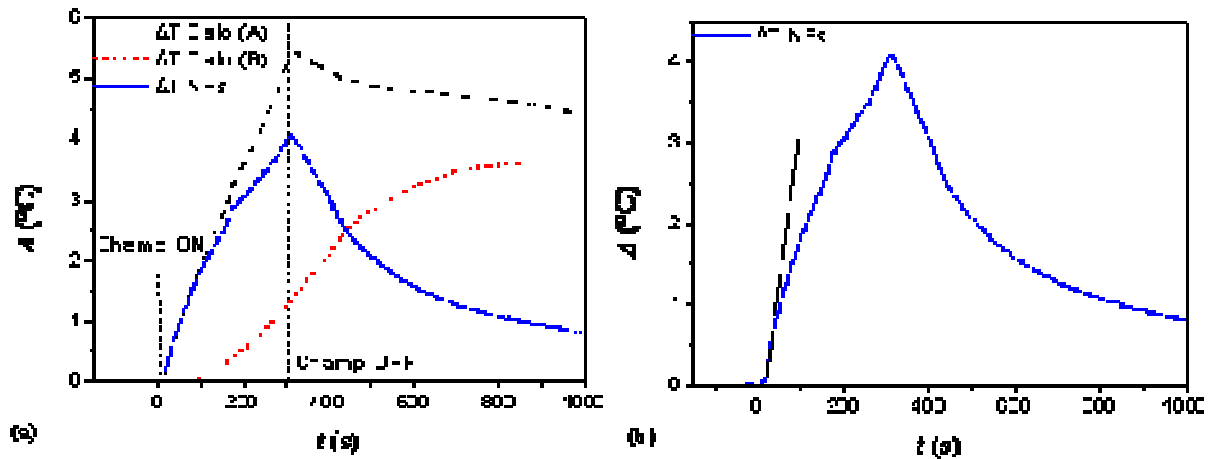


Figure V.22. (a) Échauffements relevés dans les calorimètres (A) contenant les nanoparticules et (B) contenant l'ampoule de référence. L'échauffement imputable aux seules nanoparticules après soustraction des échauffements (A)-(B) est indiqué en traits pleins. (b) Courbe d'échauffement dû aux nanoparticules et tangente à l'origine.

L'échauffement ainsi calculé nous permet de remonter à la puissance dissipée par les nanoparticules de fer. Contrairement au cas précédent de nanoparticules de FeCo, dont les courbes d'échauffement présentaient parfois des oscillations aux temps courts, nous ne sommes pas ici confrontés à ces artefacts. Les vitesses d'échauffements observées étant nettement inférieures, les problèmes de convection/thermalisation sont ici négligeables. La détermination de la vitesse d'échauffement est donc faite à partir de la pente initiale. Une vitesse d'échauffement de $34 \text{ mK}\cdot\text{s}^{-1}$ et une capacité calorifique moyenne de $418 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Fe}}$ calculée à partir des capacités calorifiques respectives de chaque constituant permet de remonter à une puissance dissipée de $14 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Fe}}$ soit largement supérieure à la puissance prédite.

3.1.2. Discussion de ces valeurs

Un tel écart entre le modèle théorique de réponse linéaire et les pertes effectivement mesurées est surprenant. L'accord entre ce modèle et les propriétés de nanoparticules superparamagnétiques a notamment été mis en lumière par Hergt *et al.*¹² et Fortin *et al.*¹⁵. Nous avons, au chapitre précédent, débattu de la valeur du temps de relaxation limite τ_0 à prendre en compte pour notre étude, cependant quelque soit le couple $\{\tau_0, K_{eff}\}$, déterminé à partir des études magnétiques, les puissances théoriques prédites par le modèle de réponse linéaire, prenant en compte la distribution en taille des particules et des conditions similaires d'excitation ($\mu_0 H = 19$ mT, $f=100$ kHz) sont bien inférieures aux puissances mesurées (cf Tableau V.7).

$\{\tau_0, K_{eff}\}$	9×10^{-14} s, 1.29×10^5 J.m ⁻³	10^{-15} s, 1.4×10^5 J.m ⁻³
SAR (mW.g ⁻¹ Fe)	10	0.3
d_{opt} (nm)	10.6	11

Tableau V.7. Puissances spécifiques absorbées attendues pour des particules de 5.5 nm en fonction des couples {temps de relaxation limite, constante d'anisotropie effective} intégré au modèle de réponse linéaire. Le diamètre optimale, i.e. maximisant les pertes pour ces conditions d'excitation, est indiqué à titre indicatif.

Cette différence pourrait provenir des particules enchâssées dans des amas. En effet, si les mesures magnétiques ont été réalisées après centrifugation sur des particules isolées, les mesures d'hyperthermie ont quant à elles été réalisées à partir de la solution brute, i.e. contenant des amas de particules (cf Figure V.23). En toute rigueur nous aurions bien sûr dû étudier les propriétés de solutions comparables, cependant le rendement faible obtenu après centrifugation ne nous a pas permis d'obtenir suffisamment de matière pour une étude en hyperthermie. Par ailleurs, nous nous étions surtout focalisés sur l'étude des particules sans interaction pour les études magnétiques, nous n'avons pas mené d'étude spécifique sur les particules en interaction dans les amas.

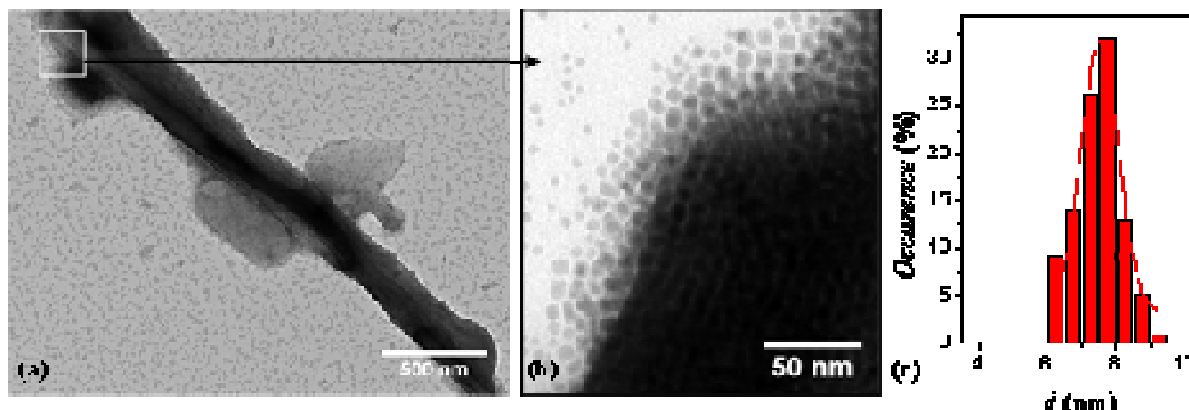


Figure V.23. Clichés TEM (a) de la solution brute et (b) des nanoparticules contenues dans les amas. (c) distribution en taille correspondante 7.5 nm ($\sigma = 0.5$ nm).

Néanmoins, nous avons essayé de déterminer les propriétés des particules contenues dans ces amas en nous interrogeant sur leur relaxation par mouvement brownien et par effet Néel.

3.1.2.1. Constante de relaxation de Brown

Une étude par granulométrie a indiquée deux distributions de taille pour les amas, respectivement centrées sur 250 nm et 1 μ m (cf chapitre IV). Ces diamètres hydrodynamiques conduisent, dans le mésitylène ($\eta = 0.69 \times 10^{-3}$ kg m⁻¹ s⁻¹ à 20°C), à des fréquences de Brown de 240 Hz et 4 Hz, largement inférieures au 100 kHz du champ alternatif. Les particules dans les amas peuvent donc être considérées comme fixes.

3.1.2.2. Constante de relaxation de Néel.

Nous pouvons essayer de déterminer les propriétés des particules contenues dans ces amas, à partir des courbes de ZFC/FC mesurées sur la solution brute. Outre le maximum à 31 K dû aux particules isolées, un maximum situé à 136 K, que nous avons attribué aux particules en interactions dans les amas, est visible (cf Figure V.24).

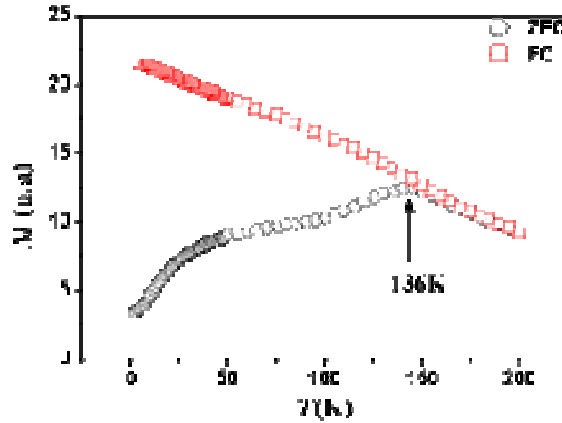


Figure V.24. Mesure de susceptibilité ZFC/FC effectuées sur la solution brute, i.e. contenant des particules isolées et des amas.

Cette température de blocage nous permet de remonter à une constante d'anisotropie effective pour les particules dans les amas à partir de la relation de Néel :

$$K_{eff} = \frac{\ln(\tau_m/\tau_0) \cdot k_B \cdot T_B}{V} \quad (16)$$

avec V le volume moyen magnétique, que nous prendrons égal à $\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle$,⁹ soit ici $2.4 \times 10^{-25} \text{ m}^3$ (correspondant à $d_{magn} = 7.7 \text{ nm}$). Ne connaissant pas τ_0 pour ces particules, nous considérerons les deux valeurs utilisées pour l'estimation de puissance des particules isolées, i.e. $9 \times 10^{-14} \text{ s}$ et 10^{-15} s . Les constantes d'anisotropie effectives déduites de la relation (16) sont résumées dans le Tableau V.8, ainsi que les fréquences de relaxation de Néel associées à 300 K :

$$\tau_N = \frac{1}{f_N} = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{k_B \cdot T}\right)$$

τ_0	$9 \times 10^{-14} \text{ s}$	10^{-15} s
$K_{eff} (J \cdot m^{-3})$	2.7×10^5	3.1×10^5
f_N	1.8 MHz	15 MHz
SAR ($W \cdot g^{-1}_{Fe}$)	108	56
$d_{opt} (nm)$	8.3	8.5

Tableau V.8. Constantes d'anisotropie effective, fréquence de Néel et puissances théoriques déduites du modèle de réponse linéaire pour des particules de diamètre 7.5 nm ($\sigma = 0.5 \text{ nm}$) soumise à un champ alternatif ($\mu_0 H = 19 \text{ mT}$, $f = 100 \text{ kHz}$). Le diamètre optimal, i.e. maximisant les pertes pour ces conditions d'excitation, est indiqué à titre indicatif.

Seule la relaxation de l'aimantation par effet Néel a donc été prise en compte pour le calcul de la puissance spécifiques absorbées par les particules dans les amas, considérées comme fixes. Ces valeurs de puissance, prenant en compte la distribution en taille de l'échantillon et résumées dans le Tableau V.8, ne sont qu'indicatives car la méthode de détermination de la constante d'anisotropie effective est assez imprécise (reposant sur un volume moyen et une constante de relaxation limite hypothétique) et le modèle de réponse linéaire n'est pas rigoureusement applicable pour ces particules à la limite superparamagnétique/ferromagnétique. Cependant l'ordre de grandeur des puissances est cette fois comparable aux puissances effectivement mesurées.

En conclusion, la puissance de $14 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Fe}}$ observée pour un champ alternatif d'amplitude $\mu_0 H = 19 \text{ mT}$ et de fréquence 100 kHz , est très probablement gouvernée par les particules contenues dans les amas, la contribution des particules isolées étant négligeable d'après le modèle de réponse linéaire. Il serait important de faire une caractérisation magnétique et par hyperthermie des seuls amas, obtenus par centrifugation. Une utilisation ultérieure *in vivo* requiert cependant des particules dispersées, biodisponibles. Nos efforts doivent donc être axés sur ces seules particules, même si les échauffements mesurés sont faibles.

3.2. *Propriétés d'hyperthermie de nanoparticules de 7.5 nm.*

Nous avons donc orienté nos efforts, dans le laps de temps restreint dont nous disposons, vers des particules dispersées de taille supérieure, l'optimal étant, d'après les couples $\{\tau_0, K_{eff}\}$ déterminés suite à l'étude des particules de 5.5 nm , pour des diamètres de 10.5 à 11.8 nm (cf Tableau V.7). Nous avons à notre disposition des particules sphériques de 1 à 10 nm , et des cubes de 13 à 30 nm obtenues par décomposition directe ou mûrissement.

La plupart de ces particules se sont révélées inutilisables en l'état en hyperthermie du fait de la présence d'amas indissolubles, les particules enchâssées étant en forte interaction magnétique. Des essais sont en cours pour redisperser ces particules mais aucun résultat concluant n'a été obtenu jusqu'à maintenant. Quant aux sphères obtenues par mûrissement, de taille comprise entre 7 et 10 nm , si elles ne sont, pour leur part, pas formées dans des superstructures organiques, le rendement non optimisé de la réaction ne permet pas pour l'instant d'obtenir des quantités de matière suffisantes pour une étude en hyperthermie.

Nous avons donc axé notre étude préliminaire sur des particules sphériques de 7.5 nm ($\sigma = 0.5$ nm) synthétisées par réduction du dimère de fer en présence d'un mélange AP/HDA de rapport 1.2:2 (cf Figure V.25) afin de limiter l'importance des superstructures organiques tout en conservant un rendement satisfaisant. L'aimantation à saturation à 300 K, déterminée sur une poudre obtenue à partir de la solution brute, est de $210 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$.

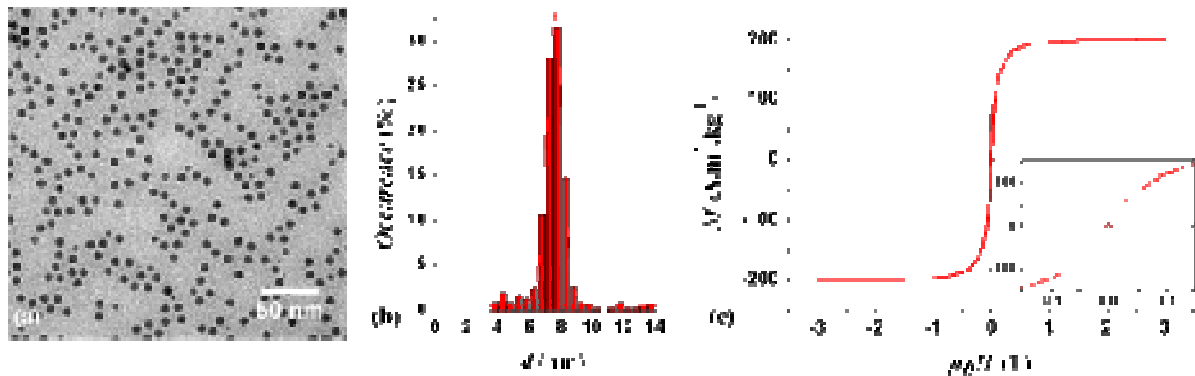


Figure V.25. (a) Cliché TEM et (b) distribution en taille correspondante de nanoparticules obtenues par décomposition directe du dimère de fer sous dihydrogène en présence d'un mélange de stabilisants 1.2AP + 2HDA. (c) Mesure d'aimantation à 300 K.

Une solution colloïdale de concentration volumique 0.3 % de fer dans le mésitylène a été préparée et transférée dans l'ampoule. Une nouvelle fois, la quantité de fer introduite est extrapolée de cette concentration volumique, et est donc basée sur l'hypothèse qu'aucune précipitation n'est intervenue pendant la préparation. La composition de l'ampoule scellée déduite de cette hypothèse est résumée dans le Tableau V.9.

	NanoparticulesFe	Ligands (AP+HDA)	Solvant (Mésitylène)	Verre	Eau
Masse (mg)	19	110	800	2743	2000
C_p ($\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	449	2220	1750	720	4186
Densité	7.8		0.86		1

Tableau V.9. Composition massique de l'ampoule de nanoparticules de fer testée. Les caractéristiques des différents constituants essentiels au calcul de concentration volumique et capacité calorifique moyenne sont indiquées.

3.2.1. Effet de la fréquence d'excitation

Des mesures d'échauffement en fonction de la fréquence d'excitation ont été réalisées pour des champs appliqués de 15.7 et 29.5 mT. Les puissances dissipées ont été déterminées à

partir des vitesses maximales d'échauffement (cf Figure V.26a). Un comportement quasi linéaire de la puissance dissipée en fonction de la fréquence a été obtenu (cf Figure V.26b). Une telle dépendance en fréquence a déjà été reportée, notamment pour des particules de ferrite de nickel² ou d'oxydes de fer.¹⁶ Nous reviendrons sur son origine par la suite.

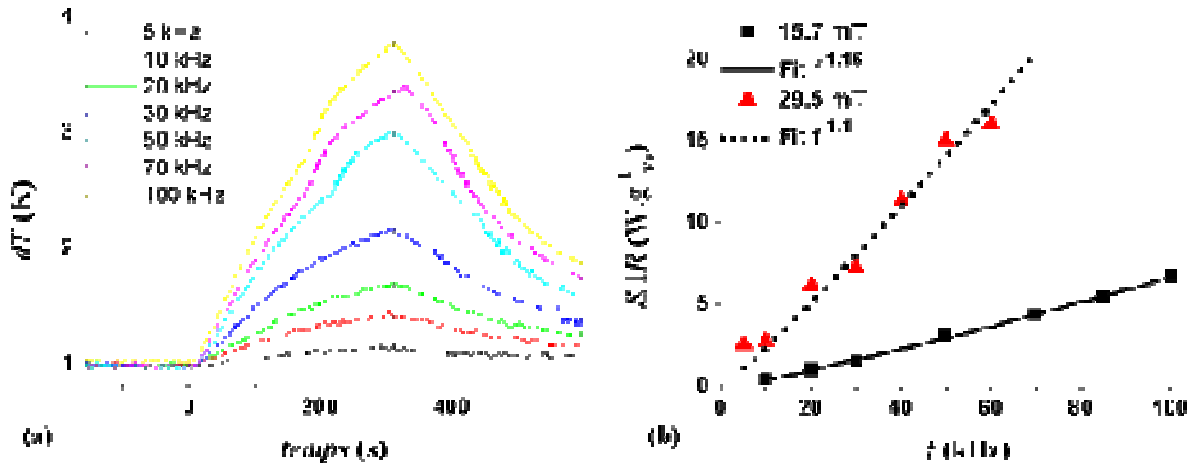


Figure V.26. (a) Courbe d'échauffement due aux nanoparticules de Fe placées dans un champ magnétique alternatif de 15.7 mT et de fréquence ajustable. Ces courbes sont déduites de la mesure de température différentielle. L'échauffement maximal est déterminé à partir des tangentes à l'origine. (b) Puissances dissipées déduites pour des champs appliqués de 15.7 et 29.5 mT en fonction des fréquences d'excitation. Des ajustements par des fonctions de type af^n , avec a une constante et n respectivement 1.16 et 1.1, ont été utilisés.

3.2.2. Effet de l'amplitude du champ appliqué

Des mesures d'échauffement en fonction de l'amplitude du champ appliqué ont été réalisées pour des fréquences d'excitation de 50 et 100 kHz. Les puissances dissipées ont été déterminées à partir des vitesses maximales d'échauffement en prenant en compte la capacité calorifique moyenne de notre échantillon (cf Figure V.27a). Les puissances dissipées sont proportionnelles à l'amplitude du champ au carré ($H^{2.2}$ et $H^{1.9}$ pour respectivement 50 et 100 kHz, cf Figure V.27b). Cette dépendance au carré est en bonne adéquation avec le modèle de réponse linéaire et les comportements expérimentaux relevés pour des particules superparamagnétiques.^{12, 16}

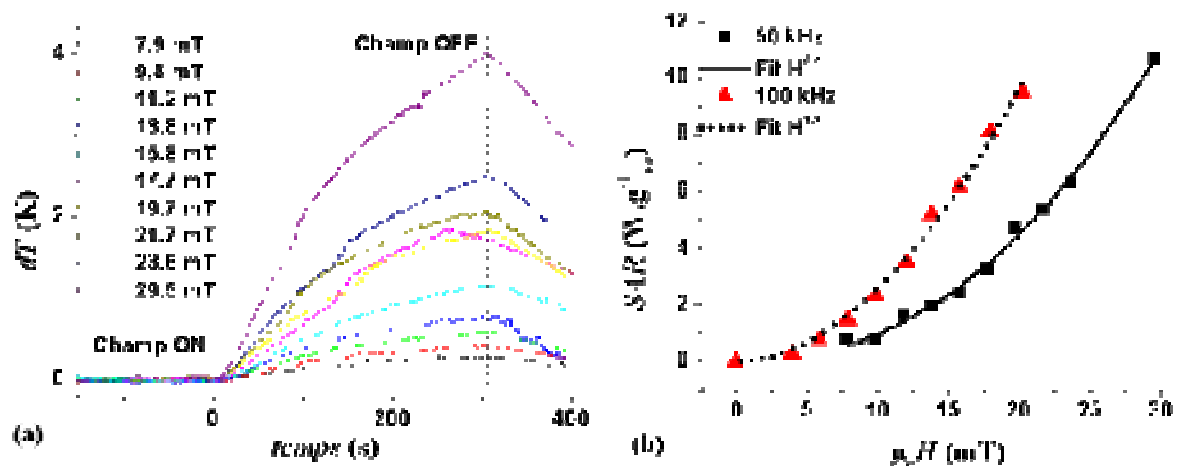


Figure V.27. (a) Courbe d'échauffement due aux nanoparticules de Fe placées dans un champ magnétique alternatif de 50 kHz et d'amplitude ajustable. Ces courbes sont déduites de la mesure de température différentielle. L'échauffement maximal est déterminé à partir des tangentes à l'origine. (b) Puissances dissipées déduites pour des fréquences d'excitation de 50 et 100 kHz en fonction des amplitudes des champs appliqués.

3.2.3. Interprétation des résultats expérimentaux

Une analyse par granulométrie indique la présence de trois populations, centrées à 450 nm, 1 µm et 6 µm, correspondant à des amas de particules. Aucune distribution correspondante à des particules isolées n'étant détectée, nous pouvons conclure que les particules de 7.5 nm sont très majoritairement sous forme d'amas. Ces amas ont des fréquences de relaxation de Brown bien inférieures aux fréquences utilisées (respectivement de 37, 4 et 0.02 Hz) ils peuvent donc être considérés comme fixes.

Les courbes de ZFC/FC ne présentent aucun maximum dans la gamme de température 2-195 K utilisée, nous n'avons pu prédire les puissances attendues en hyperthermie. Nous avons cependant déterminé phénoménologiquement une dépendance du type :

$$SAR = afH^2 \quad (16)$$

avec a une constante, f et H respectivement la fréquence d'excitation et l'amplitude du champ appliqué. La Figure V.28 reprend les SAR mesurées lors des études sur l'effet de l'amplitude du champ et de la fréquence après normalisation par la fréquence de mesure. Un très bon accord est trouvé entre les résultats expérimentaux et l'ajustement par la relation (16) pour $a = 2.4 \times 10^{-7} \text{ W.g}^{-1}\text{s.mT}^{-2}$.

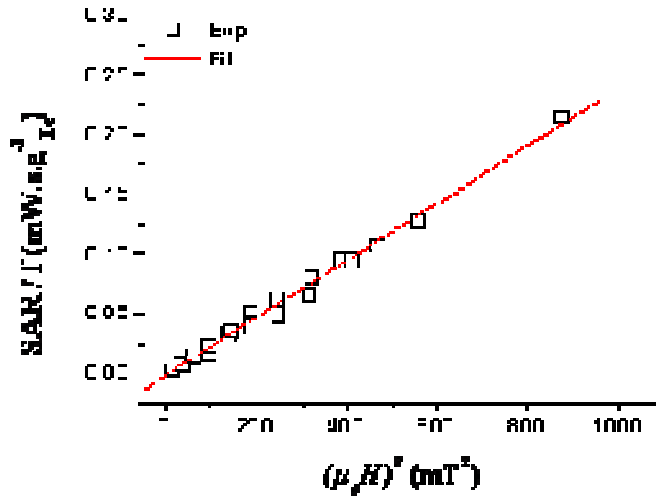


Figure V.28. Dépendance du ratio SAR/f déterminé au travers des différentes expériences en fonction de l'amplitude du champ au carré.

Nous avons ajusté les résultats expérimentaux à partir du modèle de réponse linéaire en prenant en compte la distribution en taille des particules :

$$SAR = \frac{\pi\mu_0 f H_{\max}^2}{\rho} \chi''(f) \text{ avec } \chi''(f) = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3k_B T} \left(\frac{f\tau}{1+(f\tau)^2} \right)$$

Le temps de relaxation des particules τ est assimilé au seul temps de relaxation de Néel : $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{k_B T}\right)$, les particules étant considérées comme fixes dans les amas. Nous

avons supposé que le temps de relaxation limite τ_0 de ces particules était équivalent à celui déterminé pour les particules de 5.5 nm, à savoir 10^{-15} s.

Si nous tenons compte de la distribution déduite du TEM, *i.e.* 7.5 nm, $\sigma = 0.5$ nm, l'accord entre puissances théoriques et mesurées n'est pas quantitatif. La dépendance fréquentielle est reproduite pour une constante d'anisotropie effective $K_{eff} = 3.3 \times 10^5$ J.m⁻³ mais s'accompagne de puissances sept fois supérieures aux valeurs mesurées (cf Figure V.29a). Un accord satisfaisant est par contre trouvé à la fois du point de vue de la dépendant fréquentielle et de l'amplitude mesurée pour une distribution de taille plus large (7.5 nm, $\sigma = 3.0$ nm) et une constante d'anisotropie $K_{eff} = 1.16 \times 10^5$ J.m⁻³ (cf Figure V.29b).

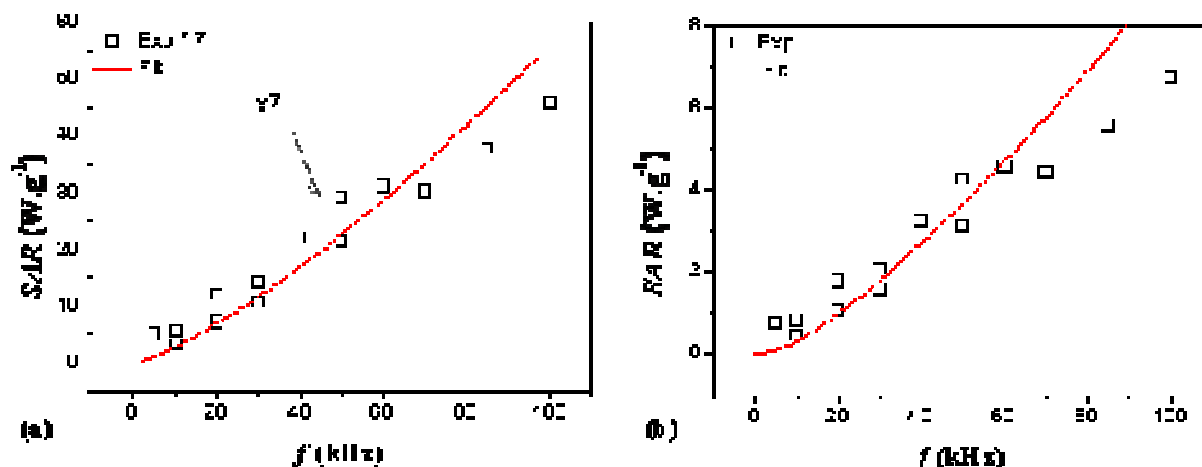


Figure V.29. Ajustements des puissances mesurées à partir du modèle de réponse linéaire en considérant $\tau_0=10^{-15}$ s, et des particules de 7.5 nm présentant une distribution (a) $\sigma = 0.5$ nm ou (b) $\sigma = 1.5$ nm. Les valeurs expérimentales ont été multipliées par 7.

Cette distribution en taille plus large que celle déterminée par TEM pourrait en fait rendre compte d'une distribution en constante d'anisotropie effective des particules monodisperses. Il ne serait en effet pas surprenant que les particules soient réparties de manière inhomogène dans les amas, ce qui se traduirait par des interactions dipolaires variables et donc une distribution en constante d'anisotropie.

Bien que ces particules ne soient pas optimisées pour les fréquences d'excitation utilisées, nous avons déterminé des puissances dissipées de $11 \text{ W.g}^{-1}_{\text{Fe}}$ pour une excitation de 50 kHz et 29.5 mT. Ces valeurs sont encourageantes mais ne reposent que sur les particules enchâssées dans les amas qui présentent à priori des propriétés magnétiques non homogènes. Des efforts restent à accomplir pour obtenir des solutions purement colloïdales de nanoparticules de taille optimale, et ainsi de tirer réellement parti de leur monodispersité.

Conclusion :

Au cours de ce chapitre nous avons abordé l'ultime volet de cette thèse, à savoir les mesures d'hyperthermie. Avant de pouvoir entamer ces mesures, nous avons d'abord conçu et réalisé un banc de mesure permettant :

- de générer de forts champs magnétiques sur une large gamme fréquentielle (30 mT entre 0 et 100 kHz, 5.7 mT jusqu'à 500 kHz) grâce à l'utilisation couplée d'un amplificateur de puissance et d'un transformateur de courant
- de mesurer des faibles élévations de température (résolution de 1.5 mW à 100 kHz et 19 mT) grâce à une mesure différentielle *via* des sondes de température optiques

Les mesures d'hyperthermie sur des particules de FeCo de 14.2 nm ont mis en évidence un comportement de type Stoner-Wohlfarth avec interaction, à notre connaissance, encore jamais reporté. Les pertes par cycle mesurées sont parmi les meilleures décrites dans la littérature. La présence d'amas de particules est ici essentielle, les particules isolées, soumises à la relaxation de Brown ne participant que peu à l'échauffement mesuré.

Les mesures menées sur les particules de Fe de 5.5 et 7.5 nm se sont avérées assez complexes à interpréter. Les puissances dissipées pour celles de 7.5 nm présentent un comportement en afH^2 que nous avons pu expliquer par le modèle de réponse linéaire. Cet ajustement entre théorie et expérience laisse penser que la présence d'amas de particules s'accompagne d'une forte inhomogénéité des propriétés magnétiques. Des études complémentaires doivent être menées pour vérifier les hypothèses émises lors de notre interprétation de ces résultats.

¹ Gruttner, JMMM, 2007

² S. Bae, *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42*, 3566 (2006)

³ A. Skumiel, *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *307*, 85 (2006)

⁴ Q. Yu and T. W. Holmes, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* **2001**, *43*, 88

⁵ C. R. Sullivan, *IEEE Trans. Power. Elec.* **1999**, *14*, 283

⁶ [Dumestre 2003] F. Dumestre, Thèse « », Université Paul-Sabatier, Toulouse

⁷ [Desvaux 2005] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 750-753

⁸ J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida, J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, *189*, 377-383

-
- ⁹ [Dormann 1996] J. L. Dormann, F. D’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, R. Cherkaoui, M. Noguès, *Phys. Rev. B*, **1996**, 53 (21), 14291-14297
- ¹⁰ [Liu 1994] X. Liu, R. Sootyakumar, C. J. Gutierrez, G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75 (10), 7021-7023
- ¹¹ [Stöner-Wohlfarth 1948] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1948**, 240A, 599
- ¹² [Hergt 2004] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U. Richter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, 270, 345-357
- ¹³ [Hergt 2006] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller and M. Zeisberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, S2919
- ¹⁴ [Zeisberger 2007] M. Zeisberger, S. Dutz, R. Müller, R. Hergt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 311, 224-227
- ¹⁵ [Fortin 2007] J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri, F. Gazeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (9), 2628-2635
- ¹⁶ I. Bakern Q. Zeng, W. Li, C. R. Sullivan, *J. Appl. Phys.*, **2006**, 99, 08H106

Conclusion générale

Nous venons de présenter une étude sur les nanoparticules magnétiques de fer pour l'hyperthermie. Axée à la fois sur la synthèse par voie organométallique des nanoparticules et sur la caractérisation de leurs propriétés physiques et d'échauffements, elle a conduit à plusieurs résultats notables.

A la suite d'une étude complète couplant caractérisation morphologique, structurale et par spectroscopie Mössbauer, un mécanisme de croissance dépendant de l'environnement a été établi. Le rôle primordial des super-structures organiques sur le contrôle de la forme des particules a été mis en lumière : des cubes monocristallins de 8.3 à 27.9 nm et des sphères polycristallines de 5.4 à 10.8 nm sont respectivement obtenus dans et en dehors de ces structures. Les espèces moléculaires de fer, provenant de la réaction du précurseur choisi avec les ligands acide carboxylique / amine choisis, assurent la stabilité de ces structures organiques et contrôlent, *via* leur cinétique de réduction, les étapes successives complexes de la croissance :

- (i) croissance isotrope et coalescence
- (ii) croissance orientée et mécanisme de réparation / corrosion.

Cette cinétique de réduction, et donc de libération d'« acide libre », peut être modifiée par les conditions expérimentales telles que la concentration d'acide introduite, la température et le temps de réaction. L'influence des longueurs des chaînes alkyles sur la croissance des particules, bien que visible, n'a pour l'instant pas été comprise.

A la lumière de ce mécanisme complexe de croissance nous avons imaginé une nouvelle voie de synthèse, par mûrissement contrôlé de germes préformés. Nous avons montré que sans ajout d'autre source de fer, il est possible d'obtenir, à partir de germes de 1.5 nm, des particules monodisperses de 6.3 à 11.2 nm et des cubes de 16.7 à 31.6 nm. Un simple contrôle du rapport acide/ amine ajouté permet de favoriser la croissance de l'une ou l'autre des populations *via* la présence ou non de superstructures organiques. Un faisceau de preuves nous laisse supposer qu'un système acide carboxylique/amine entraîne la redissolution des germes et forme un réservoir de fer (II) dont les caractéristiques (stabilité, environnement électronique des centres métalliques) sont proches de celui obtenu par synthèse directe. Des analyses par spectroscopie Mössbauer sont en cours pour confirmer cette hypothèse. Afin de compenser la cinétique lente des réactions de mûrissement nous nous sommes tournés vers un

système chlorure d'ammonium / amine, où l'acidité est cette fois portée par un acide inorganique. Les cinétiques de réaction sont extrêmement rapides, conduisant après 24h à de forts rendements. Il est donc dans ce cas peu probable que les germes soient dissous au profit d'espèces stables. Le mécanisme exact de ce mûrissement n'est cependant pas encore élucidé. L'ensemble de ces résultats sur l'élaboration de nanoparticules de fer est prometteur car, en plus d'un contrôle de la taille moyenne (des particules sphériques homogènes de 1.5 nm, 5.4 nm, 6.2 nm, 7.7 nm, 8.3 nm, 9.4 nm, 10.3 nm et 11.2 nm sont obtenues), un contrôle de la forme des particules est possible grâce à la formation de super-structures organiques. Ces mésophases, sous certaines conditions, nous ont permis de former des particules anisotropes. Dans la continuité de ce travail, une telle approche pourrait être envisagée pour la synthèse de nanofils de fer, jusqu'alors jamais reportés dans la littérature. Plus largement, l'obtention de supercristaux de nanoparticules de fer dont on pourrait contrôler la composition, la morphologie (à la fois des nanoparticules et de leur arrangement) nous laisse envisager plusieurs développements à ce travail comme des mesures de magnéto-transport sur ces assemblées ou l'intégration, voire la croissance, de ces super-structures dans des dispositifs de micro-électronique.

Riches de ces deux voies de synthèse, par réduction du dimère ou par mûrissement de germes, nous avons obtenu des particules monodisperses sphériques de 1.5 à 11.8 nm et cubiques de 8.3 à 31.6 nm. Les systèmes de ligands employés et les modes opératoires établis n'affectent pas l'aimantation à saturation des particules, proche du fer massif ($220 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$), même aux petites tailles. Différentes méthodes de détermination des constantes d'anisotropie effective et de temps de relaxation limite des particules de 5.5 nm ont été comparées. Si un certain consensus est observé quant à la valeur de l'anisotropie effective, le temps de relaxation limite s'avère fort complexe à déterminer, étant très influencé par la présence d'interactions magnétiques. Un travail poussé pour obtenir des solutions colloïdales dans lesquelles les interactions peuvent être supprimées ou modulées doit être mené afin de comprendre leur impact. Enfin, la technique d'holographie électronique, couplée à des simulations micromagnétiques, nous a permis d'étudier différentes configurations magnétiques de cubes en interaction ou isolés. En particulier, dans un cube isolé de 30 nm, un état vortex a pu être imagé et analysé quantitativement. Le cœur du vortex a été déterminé à 16 nm de diamètre.

Enfin, un banc de mesure d'hyperthermie a été réalisé, permettant d'appliquer des champs magnétiques d'amplitude et de fréquence variables, et de détecter de faibles échauffements. Une étude sur des particules de FeCo monodisperses de 14.2 nm a pour la première fois clairement montré un comportement de type Stoner-Wohlfarth. D'après notre interprétation de ces résultats, la présence d'amas de particules est essentielle à l'échauffement, car les particules isolées, soumises à la relaxation de Brown n'y participeraient que peu. Des premières études ont été menées sur des particules de fer de 5.5 et 7.5 nm. Les propriétés d'échauffement peuvent être analysées dans le cadre du modèle de réponse linéaire. D'après notre analyse, seules les particules présentes dans les amas participent à l'échauffement global. Des expériences complémentaires de mesure des seuls amas permettraient de valider cette hypothèse.

A court terme, des expériences complémentaires doivent être menées dans la continuité de ce travail. De nombreux résultats présentés ici appellent des études complémentaires :

- le mûrissement contrôlé de germes par exemple, semble une approche très prometteuse pour la synthèse de particules monodisperses en taille. L'influence des paramètres tels que la dilution, l'effet de la température devrait être exploré de manière plus systématique pour établir un modèle prédictif de croissance.
- des traitements post-synthèse doivent être envisagés pour permettre la redissolution des super-structures organiques et la fonctionnalisation des particules. La modification de la polarité des particules par un échange de stabilisant (par des dendrimères notamment) permettrait une stabilisation électrostatique forte et un transfert dans des milieux polaires. Une couche protectrice inorganique de type silice peut également être envisagée : la fonctionnalisation de la silice étant connue et maîtrisée, des solutions de redispersion existent.
- l'imprégnation des solutions colloïdales dans un polymère (ou un alcane à longue chaîne) pourrait prévenir la précipitation des particules lors du refroidissement en température et permettre ainsi des études magnétiques sur des particules sans interaction magnétique.

- nos interprétations sur les échauffements observés sur les particules de Fe et de FeCo ont mis en lumière le rôle important du mouvement brownien. Des particules optimisées verraient en effet leur échauffement drastiquement chuter sous l'effet de l'agitation thermique sauf si celles-ci sont fixes. Des mesures de susceptibilité alternative des solutions d'hyperthermie dans les milieux plus ou moins visqueux ,à la fois en SQUID et à hautes fréquences, - *via* un système de bobine pick-up ajouté à notre montage d'hyperthermie- permettraient de lever certaines ambiguïtés sur les mécanismes d'échauffement. Nous pourrions ainsi étudier expérimentalement l'influence du mouvement Brownien des amas de particules et des particules isolées sur la susceptibilité. Plus généralement, des efforts de caractérisation de particules dans les amas puis à plus long terme fixées à la surface des cellules cancéreuses seront nécessaires.

Ce travail s'inscrit dans un projet de « Nano-oncologie », visant à l'élaboration de nanoparticules multifonctionnelles pour le traitement de tumeurs. Il a permis d'établir des bases solides sur la synthèse contrôlée et la caractérisation d'un cœur actif de fer. Le chemin est cependant encore long avant d'envisager une utilisation *in vivo* de ces particules. La réalisation d'une couche protectrice efficace contre l'oxydation est un défi complexe à relever, le fer étant extrêmement sensible à toute trace d'eau ou d'oxygène. Une vectorisation efficace devra également être élaborée pour permettre aux particules d'atteindre leur cible, *i.e.* les cellules cancéreuses.

Annexe : Holographie électronique

(en collaboration avec l'équipe de E. Snoeck au CEMES)

1. Aspect théorique :

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique puissante et très utilisée pour caractérisée, entre autres, la morphologie et la structure cristalline de nanoparticules. L'inconvénient majeur de cette technique est que l'image enregistrée n'est qu'une distribution spatiale d'intensité. Les informations sur la phase est perdue (cf Figure A.1a). La technique d'holographie électronique, décrite par D. Gabor¹, repose sur la formation d'un hologramme permettant d'enregistrer le déphasage de l'onde (cf Figure A.1b).

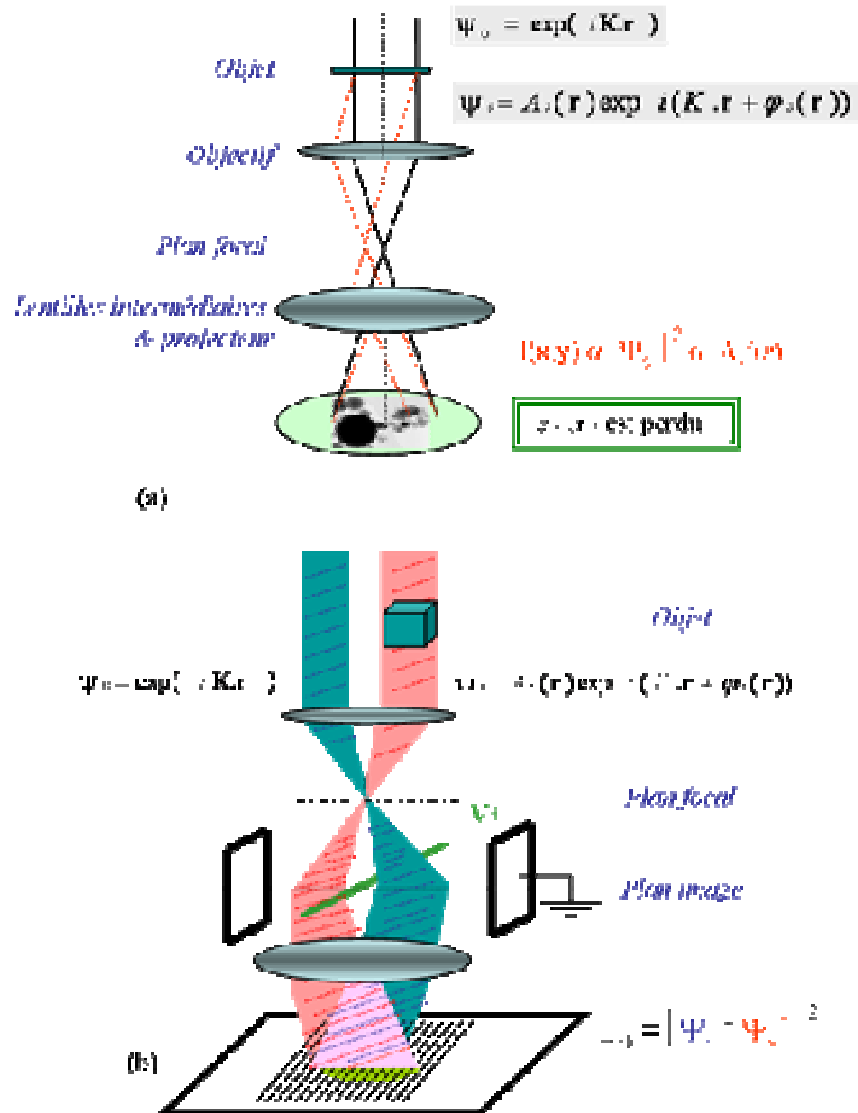
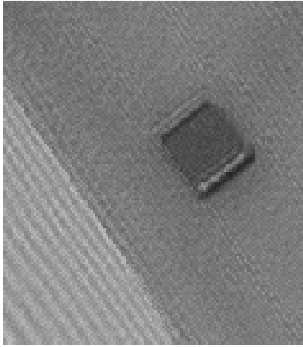


Figure A.1. Schéma (a) d'un microscope TEM classique et (b) de l'holographie « off-axis ». ψ_0 : faisceau électronique de référence, ψ_s : faisceau déphasé après traversé de l'échantillon, A_s : amplitude, ϕ_s : déphasage.

Le déphasage φ_S est sensible à la fois à la composante dans le plan de l'induction magnétique (B_{\perp}) et au potentiel électrostatique moyen de l'échantillon (V_0) :

$$\varphi_S(x) = \underbrace{C_E \int V_0(x, z) dz}_{\text{Contribution du potentiel électrostatique}} - \frac{e}{\hbar} \underbrace{\iint B_{\perp}(x, z) dx dz}_{\text{Contribution magnétique}} \quad (1)$$

2. Principe :



L'échantillon est observé en utilisant une source cohérente de lumière (souvent fournie par une source FEG). Une tension positive +V est appliquée au niveau d'un biprisme pour dévier le faisceau de référence (qui n'a traversé que le vide) et le faisceau « objet » (qui a traversé l'échantillon) pour les faire interférer et ainsi former l'hologramme (cf Figure A.2b).

Figure A.2. Hologramme d'un cube de fer de 30 nm.

Les franges d'interférence observées permettent de remonter aux composantes électrostatique et magnétique du déphasage. L'intensité de l'hologramme $I_{holo}(x, y)$ est définie par :

$$I_{holo}(x, y) = 1 + A_S^2(x, y) + 2A_S(x, y) \cos[2\pi q_C r + \varphi_S(x, y)]$$

avec $\varphi_S(r)$ le déphasage et A_S l'amplitude du signal au point $r = (x, y)$ et q_C dépendant de la longueur d'onde. Un traitement d'image, par transformée de Fourier directe, sélection d'un seul maximum puis transformée inverse permet de remonter à l'amplitude et au déphasage du signal (cf Figure A.3). De plus amples détails et de nombreux exemples peuvent être trouvés dans l'excellente revue de R. Dunin-Borkowski *et al.*².

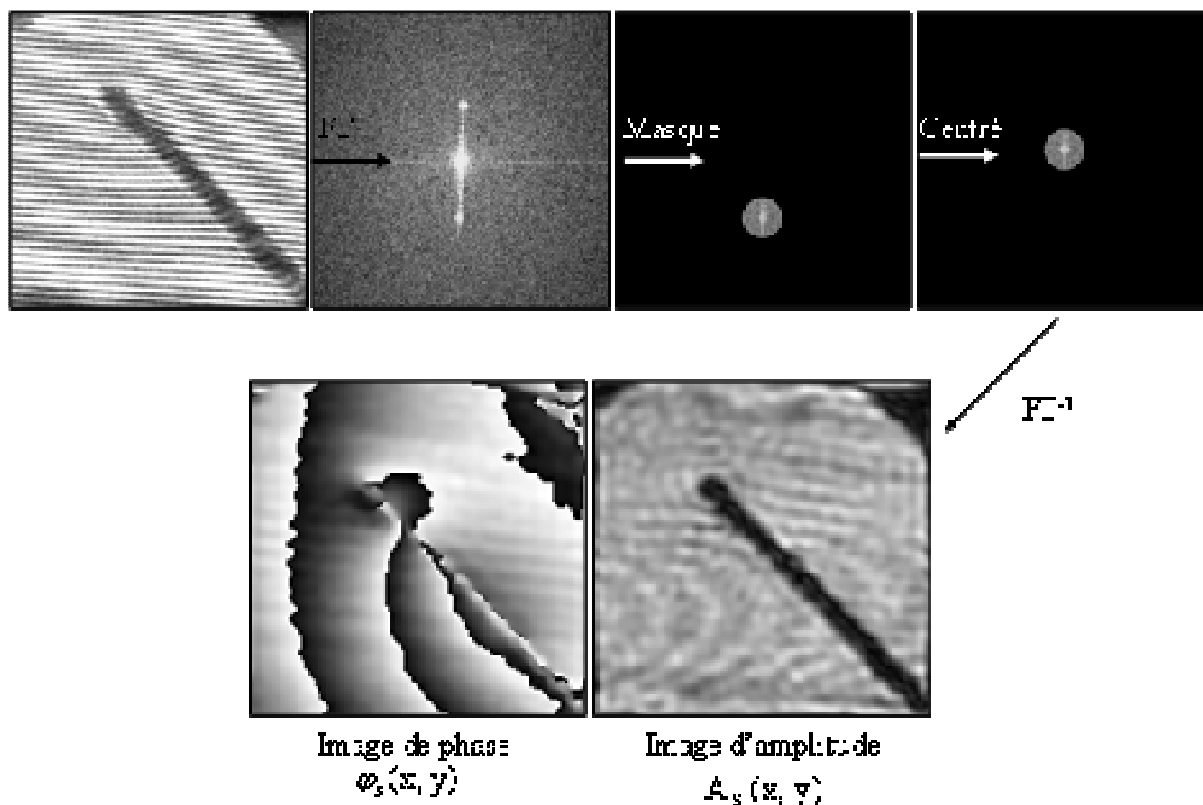


Figure A.3. Traitement d'image à partir d'un hologramme pour extraire la phase et l'amplitude. Image extraite de la référence [3].

Le déphasage est le résultat à la fois du potentiel électrostatique et de la composante magnétique (cf relation 1). Pour les échantillons magnétiques, deux hologrammes A et B (correspondant à l'aimantation rémanent respectivement « +S » et « -S ») doivent donc être enregistrées et traitées pour :

- (i) déduire la composante électrostatique à partir de la demi-somme $(A+B)/2$
- (ii) déduire la composante magnétique à partir de la demi différence $(A-B)/2$

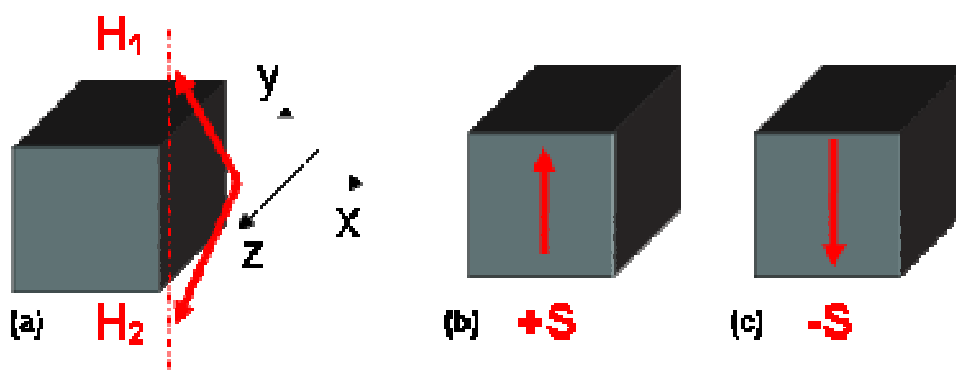


Figure A.4. Obtention des états +S et -S après saturation de l'échantillon par un champ de 2T, produit par la lentille objectif du microscope, éteinte lors de l'enregistrement des hologrammes.

¹ D. Gabor, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, **1949**, 197, 454

² R. E. Dunin-Borkowski, M. R. McCartney, D. J. Smith, Chapitre X, *Encyclopedia Nanoscience Nanotechnology*, Edité H. S. Nalwa

³ E. Snoeck, Séminaire d'holographie, Toulouse, 2007